FIBRAS VEGETAIS

PARA COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Universidade Estadual de Santa Cruz

GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA
Rui Costa - Governador

SECRETARIA DE EDUCAÇÃO
Walter Pinheiro - Secretário

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ
Adélia Maria Carvalho de Melo Pinheiro - Reitora
Evandro Sena Freire - Vice-Reitor

DIRETORA DA EDITUS
Rita Virginia Alves Santos Argollo

Conselho Editorial:
Dorival Freitas – Professor Convidado
Rita Virginia Alves Santos Argollo – Presidente
Evandro Sena Freire
José Montival Alencar Junior
André Luiz Rosa Ribeiro
Andrea de Azevedo Morégula
Adriana dos Santos Reis Lemos
Dorival de Freitas
Francisco Mendes Costa
Lurdes Bertol Rocha
Maria Laura de Oliveira Gomes
Marileide dos Santos de Oliveira
Raimunda Alves Moreira de Assis
Nelson Dinamarco Ludovico
Silvia Maria Santos Carvalho

Celso Carlino Maria Fornari Junior

FIBRAS VEGETAIS

PARA COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Ilhéus-BA

Editora da UESC

2017

Copyright ©2017 by Celso Carlino Maria Fornari Junior

Direitos desta edição reservados à
EDITUS - EDITORA DA UESC

A reprodução não autorizada desta publicação, por qualquer meio,
seja total ou parcial, constitui violação da Lei nº 9.610/98.

Depósito legal na Biblioteca Nacional,
conforme Lei nº 10.994, de 14 de dezembro de 2004.

PROJETO GRÁFICO E CAPA
Álvaro Coelho

IMAGEM DA CAPA
Fibras de coco - fotografia microscópica feita por Celso Carlino

REVISÃO
Maria Luiza Nora
Roberto Santos de Carvalho
Sylvia Maria Campos Teixeira

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F727 Fornari Junior, Celso Carlino Maria
Fibras vegetais para compósitos poliméricos / Celso Carlino Maria Fornari Junior. – Ilhéus, BA: Editus, 2017.
198 p.; il.

Referências: p. 180-198
ISBN: 978-85-7455-436-5

1. Fibras – Estrutura. 2. Fibras – Tratamento. 3. Química vegetal. 4. Materiais compostos fibrosos. 5. Polímeros. I. Título.

CDD 620.197

EDITUS - EDITORA DA UESC
Universidade Estadual de Santa Cruz
Rodovia Jorge Amado, km 16 - 45662-900 - Ilhéus, Bahia, Brasil
Tel.: (73) 3680-5028
www.uesc.br/editora
editus@uesc.br

EDITORA FILIADA À

Associação Brasileira
das Editoras Universitárias

As grandes estruturas são alicerçadas em sólidos fundamentos de maneira a apoiar positivamente toda a arquitetura e desempenho da função estrutural. As fibras vegetais são igualmente protagonistas da sustentação de todo o arranjo vegetal, desde o momento do seu crescimento, passando por todas as etapas até a floração e fruto. Sabiamente, as funções importantes atuam nos bastidores, elevando a decoração dos detalhes e embelezando oportunamente a arte da ciência.

A Inês, pelo seu apoio incondicional

A Celso e Gabriel, pelo exemplo de vida.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO – 11

CAPÍTULO 1 - FIBRAS: ESTRUTURA PRIMÁRIA – 13

1.1 Fibras vegetais – 13
1.2 Célula vegetal – 17
1.3 Limite da célula –20
1.3.1 Parede primária – 23
1.3.2 Parede secundária – 23
1.3.3 Lamela do meio – 24
1.4 Estrutura geral – 24
1.5 Celulose – 25
1.6 Nanofibra – 33
1.7 Microfibra – 36
1.8 Estrutura da fibra – 40
1.9Tipos de fibras em vegetais – 43
1.9.1 Palha de trigo – 43
1.9.2 Cana-de-açúcar – 43
1.9.3 Bambu – 43
1.9.4 Coco – 44
1.9.5 Algodão – 44

CAPÍTULO 2 FIBRAS: MODIFICAÇÃO QUÍMICA – 45

2.1 Reatividade química da celulose – 45
2.2 Tipos de celulose – 46
2.2.1 Celulose tipo I – 46
2.2.2 Celulose tipo II – 47
2.2.3 Celulose tipo III – 49
2.2.4 Celulose tipo IV – 50
2.3 Extração da celulose – 50
2.3.1 Método 1 – 51
2.3.2 Método 2 – 51
2.3.3 Método 3 – 52
2.4 Dissolução da celulose – 54
2.4.1 Dissolução por sais inorgânicos – 54

2.4.2 Dissolução por n-metil morfolina – 55
2.4.3 Dissolução por hidróxidos – 55
2.4.4 Dissolução por líquidos iônicos – 56
2.4.5 Solventes – 57
2.5 Separação das nanofibras – 58

CAPÍTULO 3 FIBRAS: HEMICELULOSE, LIGNINA E PECTINA – 61

3.1 Hemicelulose – 61
3.2 Lignina – 62
3.3 Célula sem lignina – 66
3.4 Extração da lignina – 67
3.5 Caracterização da lignina – 69
3.6 Propriedades da lignina no compósito – 70
3.7 Pectina – 72
3.8 Outras substâncias – 73

CAPÍTULO 4 FIBRAS: TRATAMENTO – 75

4.1 Tratamentos superficiais para as fibras vegetais – 75
4.2 Desengraxe – 79
4.3 Alcalino (NaOH) – 80
4.4 Acetilação – 85
4.5 Anidrido maleico – 85
4.6 $NaClO_2$ – 85
4.7 Enzimas – 86
4.8 Enxertia (Grafitização) – 86
4.9 Ultrassom – 86
4.10 Oxidação – 87
4.11 H_2O_2 – 87
4.12 Ar quente – 88
4.13 Impregnação com nanopartículas – 88
4.14 Impregnação com partículas – 89
4.15 Corona – 90
4.16 Plasma – 91
4.17 Agentes acoplantes – 92

CAPÍTULO 5 FIBRAS: CARACTERIZAÇÃO – 95
5.1 Caracterização metodológica (técnicas simples) – 96
5.2 Técnicas metodológicas – 97
5.2.1 Combustão – 97
5.2.2 Solvente – 98
5.2.3 Corantes – 98
5.2.4 Microscopia – 99
5.2.5 Absorção de água – 99
5.3 Técnicas instrumentais – 101
5.3.1 Ultravioleta – 103
5.3.2 Infravermelho – 104
5.3.3 XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X – 109
5.3.4 Ressonância Magnética Nuclear – 110
5.3.5 Termogravimetria – 111
5.3.6 Análise Térmica-Dinâmico Mecânica (DMTA) – 115
5.4 Classificação das fibras – 119
5.5 Propriedades físicas, mecânicas e composição das fibras vegetais – 122

CAPÍTULO 6 COMPÓSITOS – 127
6.1 Histórico dos materiais compósitos – 127
6.2 Compósito e composto – 134
6.2.1 Compósito – 134
6.2.2 Composto – 136
6.3 Propriedades e interação – 137
6.4 Condições específicas: razão de aspecto – 141
6.5 Tamanho das partículas – 142
6.6 Comprimento das fibras – 144
6.7 Dispersão das fibras – 144
6.8 Propriedades dos compósitos – 146
6.9 Impacto – 147
6.10 Tração – 148
6.11 Flexão – 152
6.12 Microscopia – 157

6.13 Matrix polimérica – 160
6.13.1 Termoplásticos commodities – 162
6.13.2 Termoplásticos de engenharia – 166
6.13.3 Termofixos – 168
6.14 Elastômeros – 172
6.15 Biodegradável – 176

Considerações finais – 178
Referências – 180

APRESENTAÇÃO

O estudo que apresentamos neste livro teve seu marco inicial quando surgiu o Laboratório de Polímeros e Sistemas (LAPOS) na Universidade Estadual de Santa Cruz. Os esforços e empenhos neste período foram dedicados à pesquisa e ao desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais, devido ao fato de espécies vegetais como o coco verde, o dendê, a piaçava, entre outras, serem abundantes na Região Nordeste brasileira. A oferta natural desses produtos agrícolas induziu a explorar o caminho científico na construção de novos materiais ecologicamente mais corretos e que pudessem trazer soluções tecnológicas modernas e promissoras. Associada a este projeto, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo período de um ano, fomentou as condições necessárias para uma dedicação exclusiva ao estudo das fibras vegetais, objetivando a construção de compósitos. Durante este período de estudos, as condições foram de tal forma favoráveis que permitiram fazer um resumo amplo do tema e organizar o conhecimento teórico, somando, assim, as experiências científicas até então alcançadas. Desta maneira, em um curto período de tempo, havia informações suficientes para a criação de um material didático, voltado especificamente para o desenvolvimento da ciência no campo dos compósitos com fibras vegetais.

Entretanto, longe da pretensão de materializar sobre o papel todas as informações pertinentes, faltava um impulso, um tipo de interesse ou objetividade, que sutilmente esquecemos quando estamos focados na pesquisa aplicada.

Exatamente neste momento, mergulhado nos trabalhos rotineiros no laboratório, um aluno de graduação mostrou seu interesse e, paralisando parcialmente as suas atividades de bancada, indagou sobre a exata estrutura física da fibra vegetal. Após uma rápida explanação sobre seu questionamento, foi percebido que a dúvida original não estava completamente esclarecida.

A tarefa de explicar, ensinando e criando uma imagem teatral da estrutura básica da planta é mesmo muito imprecisa. Mesmo que superficialmente se discorra sobre o assunto, explanar sobre as estruturas vegetais é algo um tanto complexo. Desde aquele momento, ficou notório que dissertar sobre as fibras vegetais envolve revelar a sua complexa e extraordinária estrutura, e que o conhecimento mais amplo seria fruto de uma soma de domínios específicos.

Neste livro estão reunidos conceitos científicos que podem auxiliar o estudo e o entendimento das fibras vegetais. Ele aborda e apresenta, em seis capítulos, sua estrutura físico-química, iniciando-se na primeira macromolécula de celulose até a fibra vegetal macro, como a conhecemos abundante e presente nas plantas. A explanação passa pelas modificações e sínteses químicas que as fibras podem sofrer. Dessa forma, as suas propriedades são alteradas e pode-se alargar o campo de aplicações. A obra discute aspectos relevantes como propriedades químicas da celulose, ensaios de avaliação de propriedades e técnicas de caracterização de materiais.

Voltado para um estudo aplicado, o foco deste livro é revelar aos técnicos e pesquisadores a ciência que envolve as estruturas fibrosas vegetais e o seu respectivo compósito polimérico, salientando desde os aspectos químicos até a avaliação das propriedades destes novos materiais.

1

FIBRAS: ESTRUTURA PRIMÁRIA

1.1 Fibras vegetais

O mundo vegetal possui uma dimensão bastante ampla, tanto em termos de diversidades quanto ao que se refere à qualidade de sua estrutura. Uma simples fibra vegetal pode ser um exemplo de um resultado de bioengenharia, onde inúmeros fatores físicos e químicos se somam para formar esta extraordinária forma vegetal. Muito bem arquitetada e em perfeita harmonia com todos os seus constituintes, a fibra é um somatório de estruturas bem específicas que possuem elevada resistência à tração, ótima interação entre os constituintes, proteção contra ataques externos além de geometrias específicas que maximizam as propriedades do vegetal. Esse somatório arquitetônico possui como função básica conferir ao vegetal, sobretudo, proteção física e química, além de permitir o crescimento e desenvolvimento da planta.

A estrutura física da maioria dos vegetais superiores deve atender e suportar a solicitações dos mais variados tipos, incluindo condições de umidade, seca, ventos, precipitações pluviométricas, carregamento de frutos entre muitas outras necessidades intrínsecas dos vegetais. Para isso, estes tipos de plantas precisam de estruturas capazes de resistir e suportar as mais variadas adversidades impostas pela natureza, não esquecendo do dinamismo próprio do crescimento vegetal. Desta forma, esta harmonia deve possuir um arranjo arquitetônico especialmente montado, capaz de atender a todas as formas de solicitações pertinentes que possam atingir a árvore ou planta.

Dentre a mais ampla gama de exigências que o vegetal está sujeito, três condições são fundamentalmente prioritárias, destacando-se tanto pela sua importância quanto pela aplicação prática. Então, para atender simultaneamente tração, flexão e alongamento, a fibra vegetal, na sua essência, apresenta três microestruturas peculiares. Uma composição principal, rígida e linear, um anexo secundário, semirrígido e interligante e uma substância fixa e moldável.

Assim, esta formação estrutural é constituída predominantemente por três principais tipos de macromoléculas. As cadeias de maior peso molecular denominadas de celulose irão participar da parte física mais rígida. A celulose será a maior responsável pela forma estrutural e alongada que os vegetais apresentam. O grupo de polímeros de peso molecular intermediário, isto é, inferior a da celulose, é denominado de hemicelulose. Essas moléculas de tamanho intermediário servirão estrategicamente para manter conectadas as cadeias celulósicas, formando prolongamentos laterais da celulose, constituindo uma ponte e um único conjunto arquitetônico. Por fim, o terceiro elemento do sistema é também uma cadeia polimérica. Apesar de possuir o menor peso molecular dos três principais elementos, a lignina possui uma estrutura interligada entre si, unindo-se mutuamente, formando uma grande rede molecular. Isso permite que os espaços vazios deixados pela celulose e hemicelulose sejam preenchidos, selando assim toda a formação estrutural, soldando e empacotando um único conjunto fibroso.

Apesar de haver cadeias poliméricas com tamanhos diferentes, todos os tipos de macromoléculas presentes estão interagindo entre si de modo harmonioso. Cada uma desempenhando sua importante função voltada unicamente para alcançar as melhores propriedades das fibras vegetais. Toda esta harmoniosa arquitetura está objetivamente centrada no melhor entrosamento de seus constituintes. Sua responsabilidade é estabelecer uma forma vegetal robusta, resistente e

funcional, de maneira a proteger o vegetal contra os mais variados ataques externos. Assim, o vegetal como um todo terá as melhores condições de desempenhar suas funções fisiológicas sob qualquer condição.

Os vegetais constituídos por substâncias denominadas ligninocelulósicas na verdade são formados por frações de menor peso molecular chamada de lignina, e outra de médio e alto peso molecular constituída de hemicelulose e celulose, respectivamente.

A fibra vegetal pode então ser definida de maneira mais simples, sendo então como o resultado macroscópico de uma estrutura ligninocelulósica constituída por três polímeros principais. Entretanto, além destes compostos, a estrutura pode apresentar em menor quantidade proteínas, ceras ou gorduras, pectina, açúcar e sal. Considerável relativa quantidade de sílica também pode ser encontrada em uma boa parcela das fibras. Evidentemente, a sua composição química irá variar mais pronunciadamente em função das condições naturais com o tipo de vegetal, solo e clima.

Como exemplo ilustrativo, a estrutura dos tecidos vegetais que constituem os arbustos lenhosos, os de menor porte como as fibras de coco, palmeiras, trigo e também das plantas rasteiras da família das gramíneas são uma complexa harmonia de várias estruturas poliméricas arquitetadas engenhosamente e com o objetivo de explorar ao máximo a potencialidade das suas propriedades. Nos vegetais superiores, as fibras contribuem com uma considerável parte da matéria da planta, podendo facilmente alcançar em torno de 80% em peso do material seco.

A ordem que impera na organização vegetal se inicia no primeiro momento da formação das estruturas celulósicas. Desde o início da construção fibrosa, as moléculas se orientam e se alinham. O complexo vegetal na verdade é organizado desde a primeira estrutura molecular que o compõe. O ponto inicial responsável pela formação da fibra é a molécula celulósica.

A cadeia de centenas de unidades repetidas de glicose é unida a partir da primeira unidade e cuidadosamente somam-se uma após a outra as demais frações. Inicia-se, então, a primeira estrutura, rígida e balizadora, a qual terá a sua formação completa pela associação dos outros dois constituintes. No contexto real da planta, muitas dessas estruturas surgem ao mesmo tempo, crescendo e se multiplicando juntas. Nesta situação, as cadeias devem se arranjar de maneira mais unida possível empacotando-se o mais próximo umas das outras e formando então o primeiro conjunto ou feixe de poucas macromoléculas. Esta será a primeira estrutura na qual o vegetal apresentará uma organização fibrosa integral. Por assim se apresentar de uma maneira organizada, completa e muito bem estrutura, é denominada de nanofibra celulósica.

Dando continuidade à formação e ao crescimento da estrutura, ainda são necessários alguns passos para a formação final da fibra atingir a sua plenitude. Partindo então destas primeiras e pequenas estruturas nanométricas, a forma do vegetal irá aumentar de tamanho pela associação de um maior número de nanofibras. Entretanto, para que isso possa ocorrer concretamente, as grandes estruturas celulósicas precisam ser amarradas para se manterem ordenadas e equidistantes entre si. Neste momento, cadeias também celulósicas de médio peso molecular agem para unir e interligar lateralmente as macromoléculas. Isso proporcionará uma maior estabilidade tridimensional em conjunto, que será formado por um pequeno número de nanofibras interligadas pela hemicelulose e que, ao mesmo tempo, manterão unidas estas nanoestruturas. Após este conjunto estar devidamente definido e estabelecido, uma espécie de adesivo ou enchimento empacotará todo o conjunto e oferecerá maior proteção ao grupo destas nanofibras celulósicas agora interligadas e cimentadas. Este papel é desempenhado pela lignina, um polímero tridimensionalmente estruturado.

Assim está formado o primeiro pacote de estrutura celulósica, devidamente construído, organizado e protegido

cuidadosamente com a especial interação e participação de cada uma das três macromoléculas. O tamanho desta estrutura é microscópica, porque é formada por algumas poucas nanofibras. Entretanto, essa estrutura minúscula pode ser denominada de microfibra ligninocelulósica. Assim, o conjunto de microfibras será o responsável precursor que originará as comumente conhecidas fibras vegetais.

Desta forma, o vegetal estará formado e apto a resistir inúmeras solicitações externas, podendo suportar aos mais variados esforços, principalmente físicos. Por isso, as fibras vegetais constituem uma considerável parte da matéria vegetal, podendo facilmente ultrapassar a metade em peso do material seco.

Nos vegetais, as fibras celulósicas estão localizadas mais exatamente nas paredes celulares da planta. Assim, a parede da célula se beneficia da proteção por parte da fibra ao mesmo tempo em que o vegetal como um todo é estruturado e arquitetado pela sobreposição de suas células.

A natureza, por força do seu capricho, projetou e construiu uma complexa estrutura ímpar, capaz de fornecer à planta todas as condições necessárias para o seu desenvolvimento e proteção, de maneira a garantir a continuidade de cada espécie vegetal.

1.2 Célula vegetal

A célula existente nos vegetais é um conjunto de órgãos e pequenas estruturas aglomeradas em um sítio diminuto e limitado, encapsulado pela sua membrana. No seu interior pode ser encontrado o núcleo, que centralizado em uma região maior, denominada de citoplasma, reparte a responsabilidade com outras partes do aparelho celular.

A célula vegetal pode ser vista como uma estrutura bem definida e complexa, onde cada uma das suas regiões está empenhada e aplicada a uma função cuidadosamente determinada. Neste contexto, três regiões independentes estão envolvidas

para dar sustentabilidade a todo o conjunto, onde o núcleo, citoplasma e membrana se associam para proteger e fazer bem desempenhar todas as suas funções.

Assim, a parte mais externa desta estrutura, denominada de parede celular ou mais comumente membrana, está responsável por definir a região limite da célula, cercando e estabelecendo o seu volume. Além disso, este muro limitante também precisa estabelecer a proteção de todos os órgãos presentes no interior da estrutura, o que resulta em uma barreira protetora de máxima eficiência. No interior da região citoplasmática, representada pela maior área física, podem ser encontradas muitas outras especiais estruturas ou órgãos, onde cada particular organização possui a sua função bem específica. As duas maiores estruturas encontradas no citoplasma são o vacúolo e o núcleo. O vacúolo pode aparecer isolado quando a célula vegetal for adulta, apesar de poder ocorrer mais de um vacúolo em células jovens. Esse órgão desempenha um papel bem definido, e como todos os demais, de fundamental importância. No vacúolo são armazenados o suco celular e, em alguns casos, pigmentos característicos. O núcleo, a região mais central de todo o conjunto, e por isso a mais bem protegida contra agentes externos, possui duas funções básicas. A primeira consiste em regular as reações químicas que se processam no interior da célula. É um tipo de central de comando que envia informações necessárias para o controle dos processos químicos que estão ocorrendo na estrutura. A segunda função do núcleo consiste em guardar as informações genéticas da célula vegetal. Ele armazena dados específicos que serão repassados e utilizados para as novas células, com o fim de garantir a sua fiel cópia. As principais estruturas que se encontram no núcleo são o nucleotídio e a cromatina, onde esta pode se condensar durante a divisão celular, o que vai originar uma estrutura em forma de bastão, conhecida como cromossomos.

A terceira região, a contar de dentro para fora de toda a estrutura, é a responsável por manter a integridade física

do todo. Ela precisa preservar a integridade de todos os órgãos que estão presentes no interior, bem como assegurar e permitir as condições necessárias para o perfeito desempenho de cada função específica. Esta tarefa de caráter mais físico do que químico irá exigir um excepcional esforço da parede celular. Para desempenhar bem esta função, a membrana deve ser montada e organizada de modo a suportar com sucesso as mais diversas condições de ataque externo. Além disso, é preciso levar em conta o crescimento do vegetal que também está implícito como função a desempenhar.

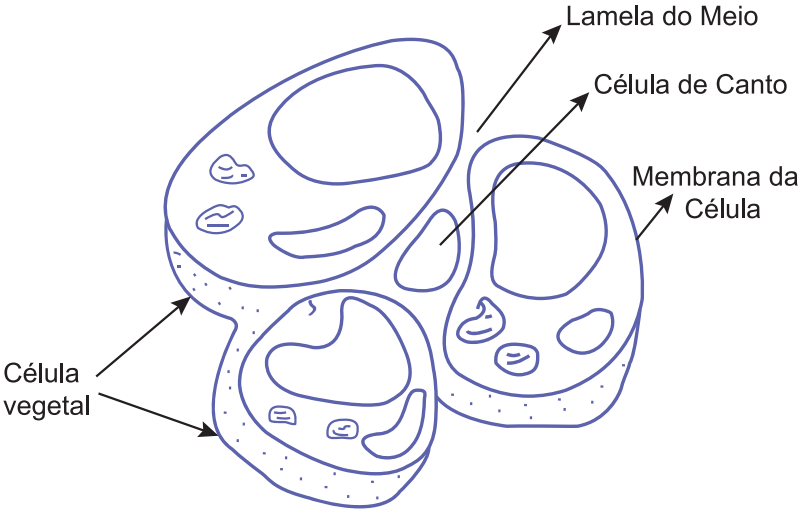
Para essa situação, uma estrutura em forma de camadas parece ser a arquitetura mais eficiente. A sobreposição de camadas irá permitir à membrana da célula uma soma de funções que uma única parede não poderia alcançar. Uma formação multicamadas pode somar propriedades de resistência, flexibilidade e permeabilidade, atingindo um máximo de proteção física e química necessária para o desenrolar das funções da célula.

A membrana então se subdivide, buscando unir esforços para melhor desempenhar a função protetora. A membrana da célula está organizada em duas zonas ou paredes, lugar em que cada zona específica possui uma população de estruturas fibrosas distintas e bem definidas. Na última zona da membrana, contando de dentro para fora, isto é, na parte mais externa da célula, ocorre o inevitável encontro com a célula adjacente, devido à competição de espaço entre as estruturas. Esse fato, por sua vez, trará o benefício de fomentar a delimitação de cada região celular, auxiliando então no limite, na sua linha divisória mais externa.

Entre estas células adjacentes existe uma espécie de corredor, o qual é denominado de lamela do meio. A lamela é a região comum de convivência entre as células adjacentes, permitindo a acomodação e a coexistência de maneira mais confortável entre elas. Quando três ou mais células se encontram, um espaço lamelar maior é formado, servindo de bifurcação para a definição das células que ali convergiram. Esse espaço

maior será uma área de auxílio entre todas as células que estão se avizinhando. Esta região particular é denominada de célula de canto. A FIGURA 1 apresenta uma imagem ilustrativa de três células vegetais, com suas respectivas particularidades.

FIGURA 1 – Imagem simplificada de três células vegetais



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

1.3 Limite da célula

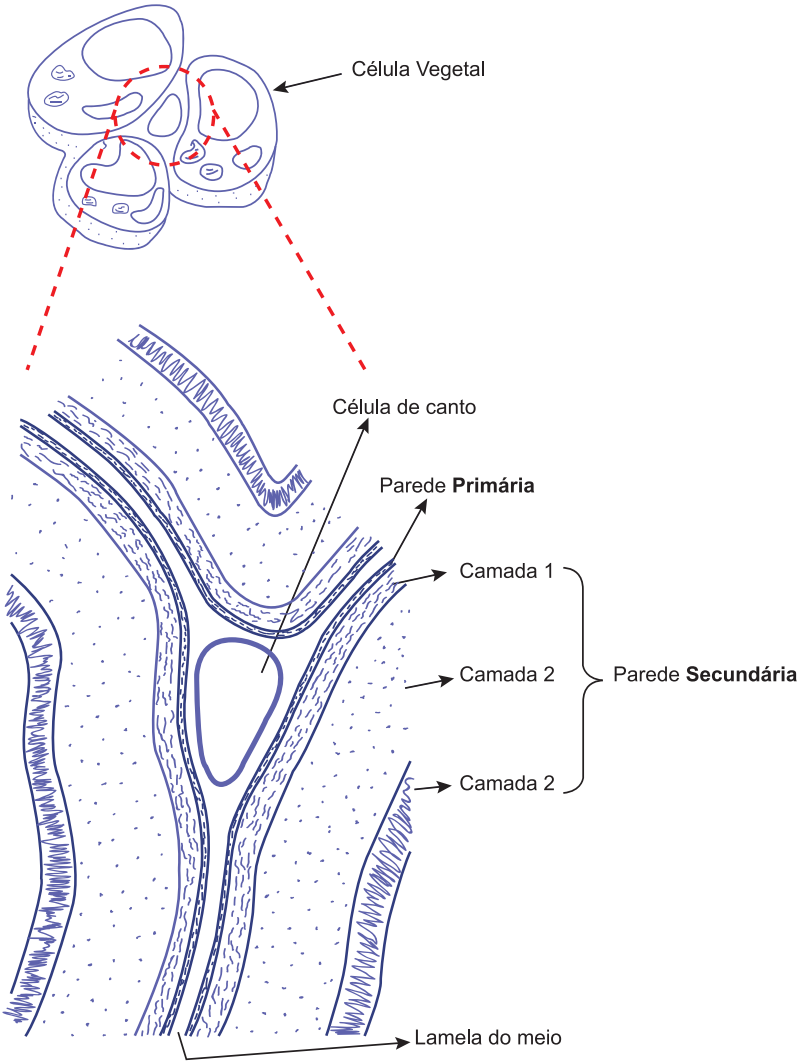
A membrana da célula se caracteriza por ser a última região da estrutura, isso significa que ela representa o muro limitante de toda a organização. Neste invólucro ou embalagem da célula são encontradas duas divisões bem características e definidas. Elas são diferentes em função da sua composição, apesar de terem o objetivo em comum de desempenhar a função de proteção de toda a célula vegetal. Estas camadas divisórias são denominadas de parede primária e secundária.

As paredes da célula, por sua vez, podem apresentar algumas subdivisões ou zonas bem definidas. A depender do tipo de planta, essas camadas podem alterar tanto em número

quanto em espessura. Como os vegetais estão em constante desenvolvimento e crescimento, a depender de algumas características como idade da planta, clima, solo entre outros fatores, algumas diferenças também podem ser encontradas nas paredes celulares.

No caso da membrana da célula da madeira, são geralmente encontradas quatro camadas independentes, as quais estão agrupadas em duas paredes. A camada mais externa constitui sozinha a primeira parede da célula e é denominada de parede primária. As três camadas interiores constituem a segunda parede da célula é denominada de parede secundária. A FIGURA 2 apresenta uma caracterização da célula vegetal, com detalhes para as paredes celulares. Importante observar que, por se tratar de estruturas vegetais, podem ocorrer diversas variações em relação à forma estrutural de cada planta. Por exemplo, a camada mais interna da segunda parede pode estar ausente para algumas espécies vegetais.

FIGURA 2 – Representação da membrana celular da madeira



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

1.3.1 Parede primária

A parede primária é a camada mais delgada de todas as camadas da parede celular. Ela contribui com aproximadamente 5% da espessura da membrana. Ela forma a interface com a lamela do meio, isto é, a região comum entre duas células adjacentes. Esta parede primária é o limite mais externo da célula e por isso responsável pela primeira ação de proteção física da estrutura. Além disto, ela precisa apresentar certa seletividade química, permitindo passar somente nutrientes úteis para o sistema celular.

No caso de crescimento da célula, esta parede é a primeira parte que deve sofrer transformação para se adaptar ao novo processo de desenvolvimento. Ela é composta por celulose, hemicelulose, pectina e proteína e, além disso, todos os seus constituintes estão interligados por uma estrutura constituída essencialmente de lignina.

1.3.2 Parede secundária

A parede secundária é constituída por três camadas bem definidas, onde a primeira e a terceira são mais delgadas em relação à segunda. Estas duas camadas bastante finas contribuem com a espessura total da parede entre 10 a 25% aproximadamente. A segunda camada forma a camada intermediária desta parede. Esta é a camada mais espessa da segunda parede e pode variar entre 75 a 90% da espessura total da parede celular. Nesta volumosa região está acomodada uma grande quantidade de macromoléculas de celulose em forma de microfibras. A estrutura fibrosa será rígida e muito bem empacotada, de maneira a oferecer a todo o conjunto a máxima resistência física. Nesta camada são encontrados os três constituintes mais abundantes na fibra, isto é, celulose, hemicelulose e lignina. Eles estão em considerável disposição harmônica e devidamente acomodados de uma maneira muito bem organizada, orientada e estabelecida. Em um esforço de atingir ao máximo

a resistência mecânica da membrana, a celulose se estabelece na forma cristalina, onde a maior parte da macroestrutura está perfeitamente empacotada.

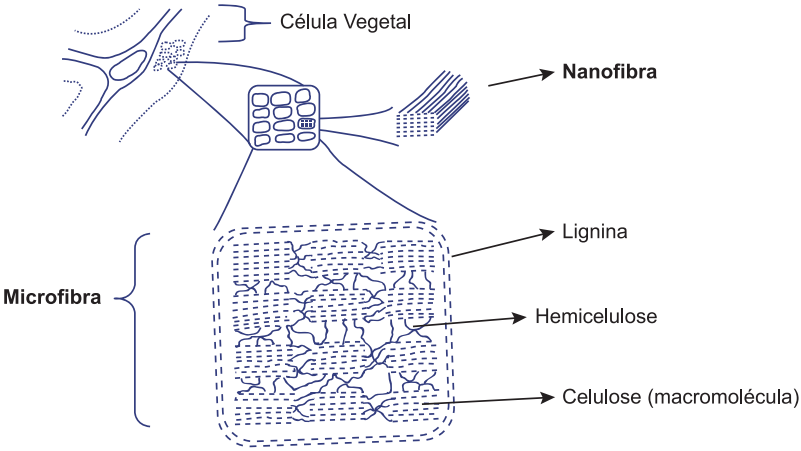
1.3.3 Lamela do meio

É uma zona intermediária entre as estruturas adjacentes, uma região de divisória capaz de assimilar mutuamente as solicitações de dois limites distintos. Sua função é permitir a acomodação das membranas das células que estão coexistindo e formando uma vizinhança em comum entre elas. Desde o crescimento da célula até a sua fase adulta, a lamela do meio precisa se ajustar às condições adversas para permitir um saudável desempenho das funções da região limitante. Para o caso da célula da madeira, é abundantemente constituída de lignina e celulose além de uma pequena fração de pectina.

1.4 Estrutura geral

As fibras vegetais encontradas na parede celular podem ser vistas como o resultado de uma engenhosa montagem de diferentes peças estruturais. Alguns tipos de estruturas são unidos em um único bloco, formando um conjunto singular. Elas refletem propriedades máximas e são voltadas para funções e aplicações bem específicas. Estas fibras estão organizadas com base em um eixo central macromolecular de celulose. A origem da estrutura irá se acomodar entre si de forma a unir-se a algumas outras macromoléculas iguais, para então dar origem à primeira forma fibrosa denominada de nanofibra. Dessa maneira, uma vez formada as nanofibras, a continuidade desta união dará origem às microfibras, uma estrutura maior e macroscopicamente mais volumosa. A partir deste ponto, continuando a soma destas estruturas começam a ser formadas as fibras vegetais propriamente ditas. A FIGURA 3 ilustra a sequência de estruturas das fibras a partir da parede celular.

FIGURA 3 – Sequência de estruturas a partir da célula vegetal e com destaque para a nanofibra e microfibra

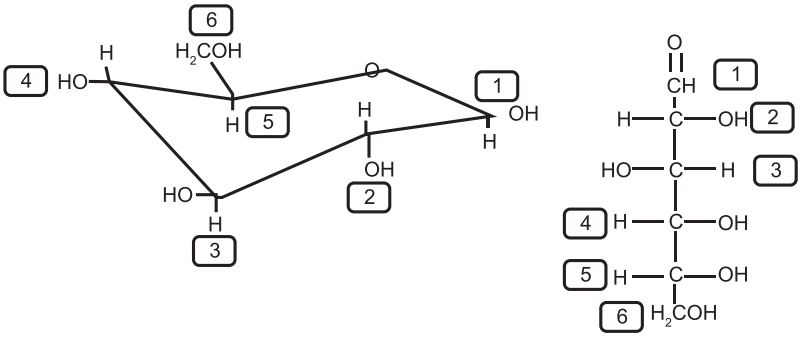


Fonte: Imagem produzida pelo autor.

1.5 Celulose

A celulose é um polímero natural de cadeia longa, também denominada de macromolécula, a qual apresenta um comprimento extremamente grande. Devido exatamente ao seu longo tamanho, apresenta variações com relação ao comprimento da cadeia comparado às demais macromoléculas. A extensão da macromolécula (ou grau de polimerização) vai ser definida pelo número de monômeros que forem capazes de se associar à molécula quando esta estiver em crescimento. Por isso, o tamanho final da cadeia dependerá de algumas condições específicas que estarão presentes durante a formação e o crescimento da macromolécula. A celulose é o polímero que está presente na estrutura da maioria dos vegetais e é considerado o mais abundante na crosta terrestre, seguido pela hemicelulose. É definido quimicamente como a união de monômeros de glicose unidos por meio de ligações β 1,4-glicosídicas. A FIGURA 4 apresenta a estrutura química da glicose.

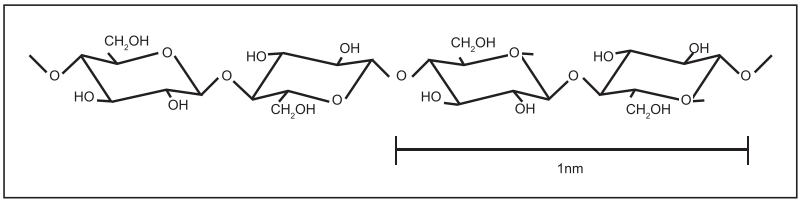
FIGURA 4 – Esquema representativo de uma estrutura da glicose (monômero da celulose)



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Duas moléculas de glicose esterificadas pela ligação glicosídica formam a unidade repetitiva da celulose, denominada de celobiose. A celobiose possui uma condição química especial que é fundamentada nos seis grupos hidroxila. Estes grupamentos polares serão os responsáveis pelas ligações de hidrogênio inter e intramolecular e que terão um papel fundamental na união da estrutura celulósica. A forte interação destes grupos favorecerá a atração entre o conjunto macromolecular resultando em um mais perfeito empacotamento intermolecular e arranjo cristalino da celulose. A fórmula básica da celulose é C6n H10n+2O5n+1 ou mais simplesmente (C6H10O5)n, com "n" correspondendo ao grau de polimerização da glicose. A composição elementar da celulose é 44,4%C, 49,4%O e 6,2%H em peso, onde o peso molecular da glicose básica que compõe a celulose é igual a 162 g. Para dar um exemplo do tamanho da cadeia, o grau de polimerização da celulose do algodão é estipulado em 7.000, do linho em 8.000 e do rami em 6.500, aproximadamente. Entretanto, dependendo de muitos fatores, o grau de polimerização da celulose varia grandemente e pode ser encontrado desde vinte até quinze mil unidades monoméricas. A FIGURA 5 apresenta a estrutura química da macromolécula de celulose.

FIGURA 5 – Esquema representativo de uma estrutura de celulose



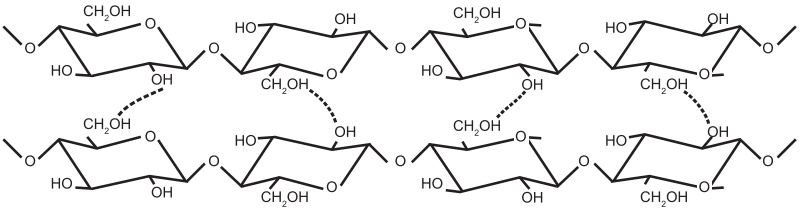
Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A longa cadeia polimérica precursora da fibra vegetal apresenta particularidades bem singulares. A sua estrutura física pode ser de duas maneiras bem distintas dentro da mesma estrutura molecular. A celulose pode se apresentar orientada em uma forma de estrutura denominada cristalina, cuja disposição dos monômeros constituintes ocorre de forma estritamente regular e fielmente reprodutiva. Entretanto, a celulose se apresenta também de maneira não organizada, isto é, aleatória ou completamente ao acaso. Nesta situação, a apresentação é denominada amorfa. Isso faz da macromolécula um material distinto, onde coexiste na mesma estrutura mais de um tipo de arranjo físico. É ela a responsável por constituir e formar a estrutura principal das nanofibras, que por sua vez juntamente com a associação e participação da hemicelulose e lignina formarão as microfibras vegetais. Na parte cristalina da celulose, as suas moléculas estão devidamente organizadas e acomodadas através de interações químicas feitas principalmente por pontes de hidrogênio. Devido às fortes interações que ocorrem inter e intramolecular, as macromoléculas se acomodam em feixes, atraindo-se e fortemente unindo-se para formar o primeiro conjunto de fibras. Esta atração está centrada no grupamento hidroxila, responsável pela atração entre as cadeias. As hidroxilas por sua vez possuem polaridades variadas entre cada grupamento diferentemente situado na estrutura molecular celulósica. Estas cadeias unidas

e condensadas são o resultado do equilíbrio de atrações químicas envolvendo ligações secundárias. O balanço energético estabelecerá a condição de mais baixa energia e consequentemente o nível mais estável possível. Isso permitirá formar uma estrutura compacta e com alta resistência mecânica. **Isto é essencial para a união dos primeiros feixes de celulose**.

A FIGURA 6 ilustra, por meio do traço pontilhado, a interação química que ocorre entre as cadeias.

FIGURA 6 – Representação da interação de hidrogênio nas macromoléculas de celulose

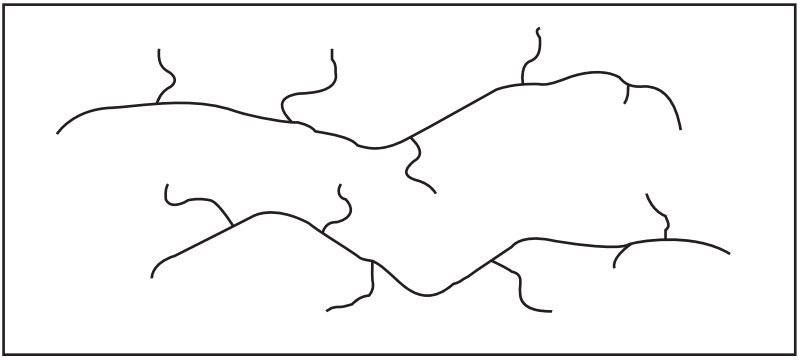


Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Existe uma particularidade entre as cadeias poliméricas. Muitas delas apresentam prolongamentos laterais, como uma espécie de anexo da cadeia principal. Isso em alguns casos pode ser benéfico, pois proporciona propriedades desejadas. Em outros casos, as ramificações podem ser indesejadas, pois alteram e restringem, por exemplo, a liberdade de giro da cadeia principal. A FIGURA 7 ilustra duas cadeias principais de uma macromolécula com algumas ramificações laterais.

FIGURA 7 – Representação de duas macromoléculas com

ramificações laterais



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A macromolécula de celulose é um tipo de polímero que não apresenta ramificação ao longo de sua estrutura. Se por algum motivo qualquer, o polímero celulósico apresentasse uma derivação de cadeia, isto é, uma ramificação da macromolécula, esta teria enorme dificuldade em se acomodar ou mesmo se reposicionar em meio a uma população de macromoléculas também com ramificações. Estes prolongamentos ramificados da cadeia atuariam como braços laterais engessando a liberdade de giro da cadeia principal da celulose.

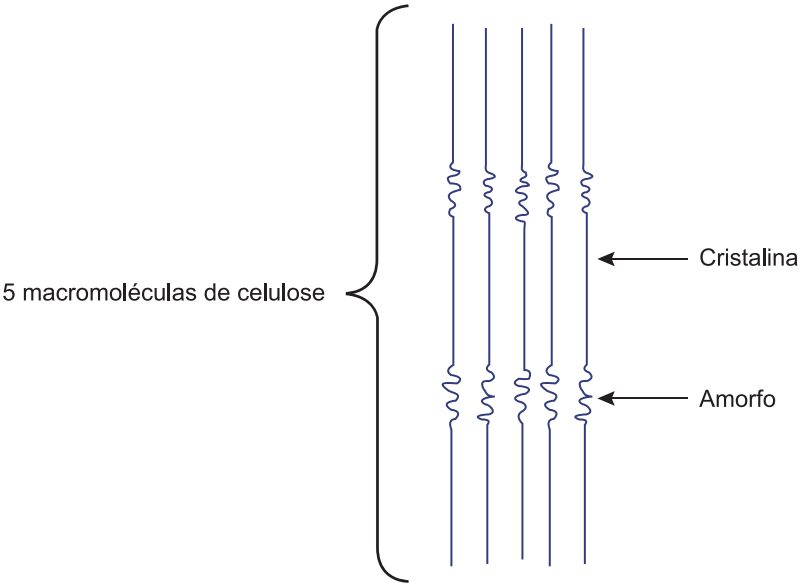
Assim, a forma cristalina de organização, que exige um empacotamento e acomodação com elevada perfeição, estaria impedida de existir, pelo simples fato relacionado à movimentação necessária ou a liberdade de disposição da macromolécula polimérica. O empacotamento da célula unitária cristalina igualmente sofreria o efeito das ramificações, que atuaria no sentido contrário de aproximar a cadeia principal. Uma ramificação presente seria o suficiente para limitar a aproximação física entre a estrutura principal das macromoléculas, mantendo um maior distanciamento entre elas. Dessa maneira, haveria mais espaços vazios e o grau de compactação seria reduzido significativamente. Em se tratando de uma forma organizada de disposição de cadeias, a forma polimérica cristalina é o mo-

delo onde o polímero apresenta máxima resistência à tração, densidade e rigidez. A forma mais bem organizada do arranjo molecular permite que ocorra uma distribuição mais homogênea de energia de ligação e interação entre os átomos e consequentemente as moléculas, favorecendo uma estrutura mais compacta e robusta energeticamente. Isso por sua vez caracterizará as propriedades particulares do material cristalino.

Entretanto, a macromolécula não é constituída na sua totalidade pela organização mais perfeita, do tipo cristalina. O polímero celulósico também apresenta um percentual de estrutura amorfa, isto é, sem orientação organizada ou algum tipo de ordem. A região da forma cristalina constitui em média 2/3 das nanofibras, enquanto que a região amorfa constitui aproximadamente 1/3.

Com relação à estrutura organizacional que a macromolécula celulósica apresenta, podem-se observar pela FIGURA 8 duas regiões bastante distintas, a região cristalina, alinhada e definida, e a região amorfa, composta por macromoléculas desalinhadas e sem direção ou orientação própria.

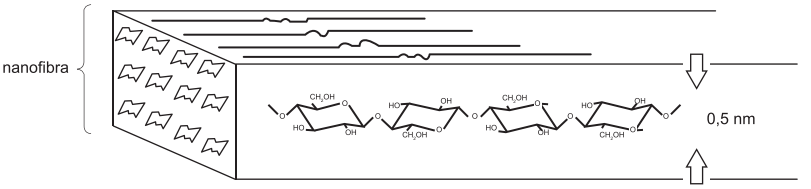
FIGURA 8 – Representação da estrutura cristalina e amorfa da macromolécula de celulose



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A cadeia principal de celulose será então a precursora, onde terá início a construção dos feixes de celulose. A partir da macromolécula uma nova organização deverá se agrupar para constituir um conjunto maior destes polímeros, que pela soma de algumas cadeias poliméricas, formarão um corpo maior e mais robusto. Um grupamento de celulose irá se unir para formar, então, o primeiro feixe celulósico, que será a organização precursora do resultado da união das cadeias poliméricas. A estrutura principal do feixe será composta pelas macromoléculas que aparentam ser muito delgadas, com uma espessura de aproximadamente 0,1 a 0,5 nm. A FIGURA 9 representa o feixe precursor de celulose ou a nanofibra, que nesta representação está composta por 12 macromoléculas.

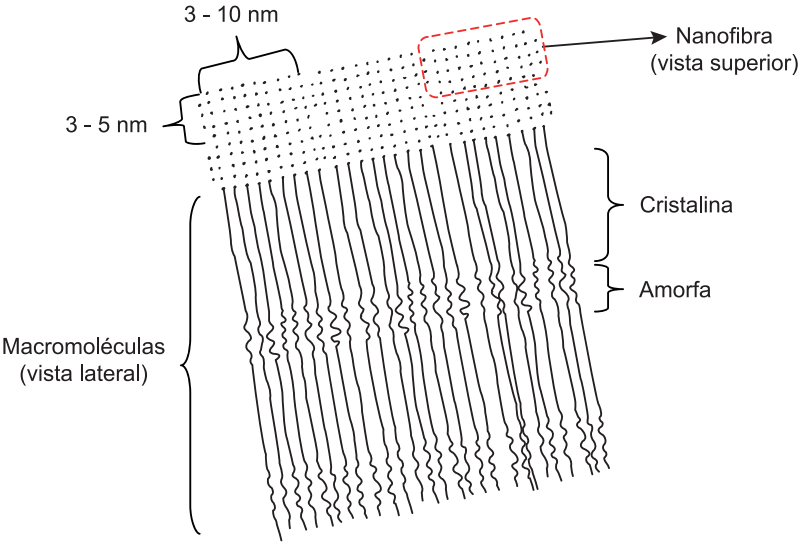
FIGURA 9 – Representação da estrutura das macromoléculas de celulose na nanofibra



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Enquanto a espessura da macromolécula mede entre 1 a 5 Å, a medida total do feixe que constitui a nanofibra medirá aproximadamente entre 3 a 10 nm. A FIGURA 10 apresenta um esquema representativo das macromoléculas de celulose que estão formando a nanofibra.

FIGURA 10 – Representação de um conjunto celulósico constituído por seis nanofibras



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Na FIGURA 10 o feixe celulósico está sendo formado por seis nanofibras. Em diferentes tipos de plantas que naturalmente possuem fibras de diversos tamanhos, tanto para o caso das fibras longas quanto para as fibras relativamente mais curtas, são observados praticamente o mesmo diâmetro de células celulósicas cristalinas, onde uma sutil diferença para células mais finas foi observada em fibras mais curtas.

As macromoléculas de celulose estão de tais formas arranjadas na condição de nanofibras, que o seu empacotamento garante uma blindagem especial, resistente e com consideráveis propriedades à tração. Nesta condição, uma eventual tentativa de destruição da estrutura exigiria um esforço consideravelmente elevado. A força externa necessária para alterar a organização formada precisará superar a condição energética que foi estabelecida, para então alterar a forma como a fibra se estabeleceu. A coesão do arranjo molecular, acomodando a população de macromoléculas ao mesmo tempo em que distribui uniformemente a energia da forma cristalina faz desta estrutura um conjunto altamente resistente e compacto, capaz de apresentar interessantes propriedades físicas e químicas.

Entretanto, quimicamente falando, é possível que a estrutura da celulose sofra degradação pela ação combinada de agentes químicos, os quais podem separar as nanofibras vegetais, mantendo-as permanentemente isoladas. É possível destruir o arranjo cristalino celulósico utilizando solventes específicos, ácidos ou bases fortes. Evidentemente que na região amorfa o ataque químico é mais eficiente em comparação com a região cristalina, devido exatamente a maior desordem das macromoléculas em relação à região ordenada.

1.6 Nanofibra

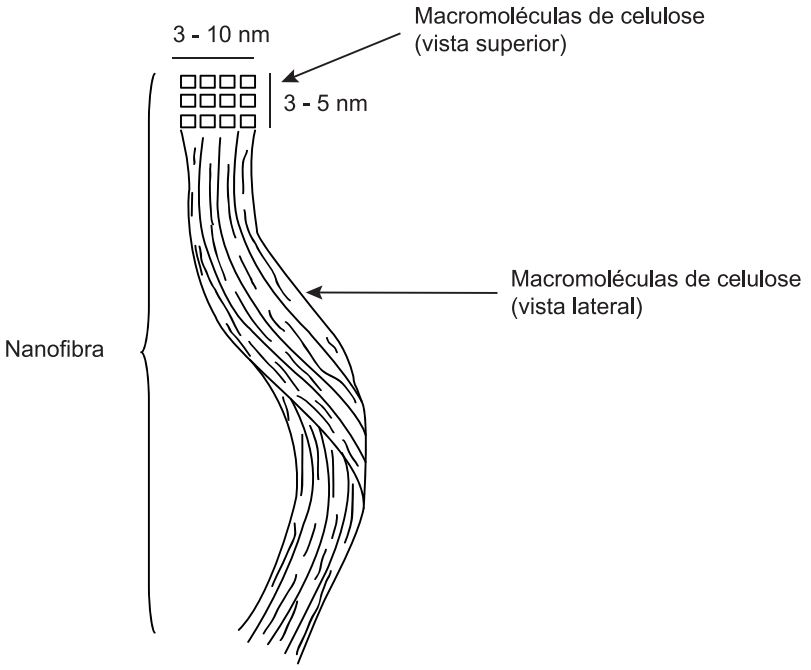
O entendimento que envolve a arquitetura de uma fibra vegetal é fundamentalmente importante para o avanço científico e consequentemente a sua exploração tecnológica.

A compreensão desta primeira estrutura, em se falando de uma forma completa em termos de fibra vegetal, nos permite ter a noção exata de toda a formação estrutural. A partir da união de algumas macromoléculas de celulose, aproximadamente entre 10 e 80 moléculas poliméricas, ocorre uma organização em forma de feixe, uma aglomeração das macroestruturas devidamente encaixadas entre si. Pela ação das forças químicas de atração e repulsão que estão presentes ao longo das cadeias poliméricas, o encaixamento das grandes cadeias precisa respeitar as regiões cristalinas e amorfas características da organização de cada cadeia em particular. Este conjunto relativamente pequeno de feixes constituído de macromoléculas de celulose irá então gerar a organização primária das fibras, isto é, a primeira forma completamente organizada de um conjunto. Este grupo completo e coeso de estrutura é então denominado de nanofibra celulósica. Na FIGURA 11 está representada a nanofibra de celulose, composta, neste caso, por um conjunto representativo de apenas 12 macromoléculas celulósicas. As dimensões da nanofibra apresentam larguras entre 3 a 5 e 3 a 10 nm. Em se tratando de uma estrutura vegetal e dependendo da idade da planta, os números, evidentemente, podem apresentar uma sutil variação.

Existe uma particularidade nestas estruturas nanométricas que se reflete diretamente nas suas propriedades mecânicas. As macromoléculas de celulose que constituem a nanofibra estão dispostas longitudinalmente no espaço em uma forma predominantemente helicoidal. A sua organização estrutural na forma enrolada como uma hélice permite à estrutura certa flexibilidade, podendo, por exemplo, ser estirada (ainda que sutilmente) e nesta situação absorver considerável quantidade de energia. Além disso, a resistência longitudinal é maior, pois pode somar a resistência absoluta da fibra em si à resistência ao cisalhamento interfibrilar. Dessa maneira, comparando-se com uma forma linearmente reta, um maior desempenho relacionado à resistência para absorver energia

mecânica pode ser alcançado, multiplicando a capacidade da estrutura celulósica de suportar as solicitações mecânicas. Concomitante à melhoria das propriedades mecânicas, esta situação de arranjo físico proporciona um empacotamento coeso entre todas as macromoléculas que constituem a fibra como um todo.

FIGURA 11 – Representação de uma nanofibra vegetal, disposta da forma helicoidal e composta por doze feixes de macromoléculas de celulose



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

1.7 Microfibra

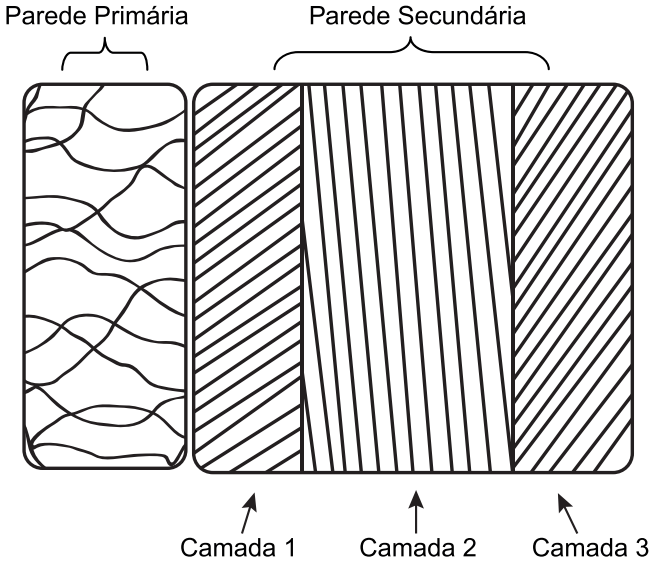
Após o vegetal ter formado as estruturas nanométricas, uma multidão destes feixes estará disponível para auxiliar a construção e formação do vegetal. Neste exato momento de crescimento da planta, é necessário projetar a forma mais adequada de ordenar a população destas estruturas primárias. Uma montagem adequada dos pequenos feixes fibrosos irá se refletir em máximo aproveitamento de suas propriedades, o que deve ser naturalmente alcançado.

A forma resultante de organização das nanofibras será denominada de microfibra. Esta organização irá unir um grande número de nanofeixes de celulose para atingir o seu objetivo final. Entretanto, esta tarefa precisará de auxílio de outra espécie, como um tipo de acessório, que venha a complementar e suprir as necessidades e propriedades finais de uma estrutura maior. As microfibras são então as estruturas macroscópicas responsáveis pela formação da fibra vegetal em si. Estas formas, agora macroscópicas, são encontradas na parte mais externa da estrutura celular da planta. Elas estão situadas na parede primária da célula e dispostas de maneira randomicamente, isto é, sem uma ordem ou orientação definida. Entretanto, em outra zona da membrana celular, mais precisamente na parede secundária, as microfibras têm uma disposição completamente oposta à condição da parede primária. Neste local, as estruturas são altamente organizadas, mostrando-se absolutamente bem definidas em termos estruturais em todas as camadas da parede. Na camada 1, as microfibras são orientadas helicoidalmente, alternando a sua direção entre direita e esquerda. Elas enrolam-se em ângulos que variam na maioria dos casos entre 50 e 75 º em relação ao eixo da fibra. Na camada 2 desta parede secundária ocorre uma mudança na disposição geométrica das microfibras. A orientação do feixe fibroso é quase perpendicular ao eixo da fibra e a sua disposição em hélice é diminuída consideravelmente. É importante salientar que esta camada da segunda parede

celular é a maior em espessura e, portanto, a mais importante no sentido de garantir a resistência à tração do vegetal. O ângulo que a microfibra forma em relação ao seu eixo perpendicular desempenha um papel importante na determinação das propriedades mecânicas da planta. Para o caso de plantas que possuem um maior grau angular das fibras, a sua resistência à compressão será também mais elevada. Nesta camada, as fibras estão além de densamente compactadas, formando um ângulo pouco inclinado com relação ao seu eixo o qual varia em média entre 10 a 30 º.

Na camada 3 as microfibras mudam novamente de orientação e voltam a se apresentar predominantemente da forma em hélice com ângulos em média entre 60 e 90º. A FIGURA 12 representa um hipotético modelo de distribuição aleatório e orientado de fibras direcionadas nas paredes celulares.

FIGURA 12 – Ilustração hipotética da disposição das microfibras de celulose nas paredes da célula



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Além da orientação relativamente bem definida que as fibras apresentam, as quais estão situadas em cada região da segunda parede e da distribuição ao acaso da primeira parede, a forma como a microfibra se compõe é ainda uma particularidade a parte.

As microfibras são constituídas por um conjunto básico de nanofibras e estão interligadas entre si por uma conexão muito firme, que não permite o afastamento dos feixes fibrosos. Estas conexões são abundantes e estão distribuídas aleatoriamente, como uma espécie de população de pontes ligantes. Estas ligações são responsabilidade da hemicelulose e funcionam como ramificações ou braços curtos que se conectam na distância exata entre dois feixes vizinhos. A hemicelulose então tem a função específica de manter distantemente estruturadas as nanofibras entre si. Desta forma, sua principal atividade é impedir que os feixes de nanofibras se aproximem ou se afastem uns dos outros.

Este conjunto semirrígido de cadeias celulósicas, apesar de apresentar boas condições estruturais, ainda necessita de um invólucro para permitir selar ou blindar todo o conjunto vegetal. Desta forma, então, a arquitetura celulósica construída por nanofibras e hemicelulose estará cercada e protegida por um cinturão limitante, uma espécie de cobertura selante, constituída de lignina. Assim, todo o conjunto denominado de microfibra vegetal será formado por vários subconjuntos de rígidas e longas cadeias de celulose que estão separadas e distanciadas, mas unidas pelas ramificações constituídas de hemicelulose. Todo este conjunto está então protegido por um invólucro polimérico de lignina que é o responsável pelo acabamento e proteção de toda a estrutura final.

Especialmente falando, as ramificações desempenham um papel bastante específico. No caso de alcançar algumas propriedades especiais nos materiais, a presença de ramificações poderia em muito contribuir para se obter polímeros de mais baixa densidade. A existência de ramificações no campo

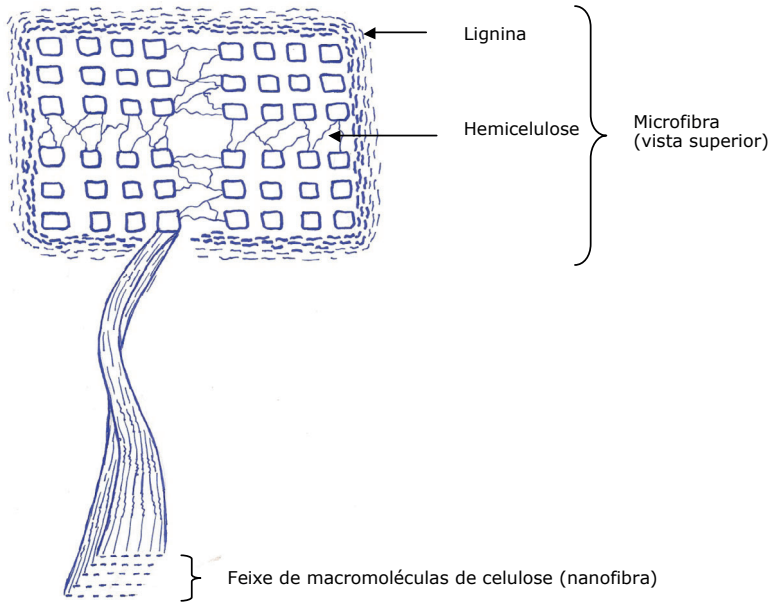
dos polímeros é algo muitas vezes desejável para estes materiais, pois pode alterar a sua relação massa/volume.

Entretanto, quando a cadeia está em crescimento, os prolongamentos laterais podem algumas vezes dificultar a movimentação ou mesmo restringir a liberdade de movimentação. De um modo muito particular, no caso das ramificações poliméricas, estas podem impedir ou inibir muitos movimentos da macromolécula, pois produzem dificuldade física na sua movimentação ou inibem a liberdade de deslocamento. As ramificações podem impedir que a macromolécula se organize na forma cristalina, pois impossibilita a sua movimentação, giro e aproximação com as cadeias adjacentes. Por outro lado, a existência das ramificações poderia agir positivamente com a massa polimérica, desempenhando um papel específico como, por exemplo, aumentar o número de ligações e união entre as cadeias. De modo magnífico e exemplar, a hemicelulose supre a necessidade de mais ligações e fortalece a estrutura celulósica unindo-as permanentemente entre si. Mesmo independente da cadeia polimérica principal, a hemicelulose artificialmente desempenha o papel da ramificação na construção da microfibra. Ela interage com as macromoléculas de celulose mantendo todo o grupo coeso e firme, sem, contudo, fazer parte da cadeia principal.

A hemicelulose possibilita à celulose alcançar duas características muito importantes para as suas propriedades. Primeiramente, ela mantém uma estrutura regularmente distanciada e com espaçamento adequado entre os feixes nanométricos. Juntamente a isso, a organização de celulose se mantém firmemente unida ao longo do seu eixo, promovendo uma melhor condição de união e resistência mecânica estrutural entre as macrocadeias poliméricas. Além da responsabilidade em manter distanciada toda a organização, a hemicelulose permite que o polímero de celulose se forme e se estruture na condição cristalina, de maneira livre e irrestrita. Esta ramificação postiça não inibe ou impõe nenhum tipo de liberdade de movimento

da cadeia principal, uma vez que ela se acopla à estrutura principal depois que a macromolécula está formada. A FIGURA 13 representa a estrutura da uma microfibra, composta por 48 nanofibras e limitada por um invólucro de lignina.

FIGURA 13 – Representação de uma microfibra ligninocelulósica



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

1.8 Estrutura da fibra

Partindo-se então de uma pequena molécula de glicose e em associação com mais moléculas do mesmo tipo, da mesma forma como uma corrente é composta elo por elo, alcança-se uma gigantesca cadeia de monômeros, que será conhecida por polímero celulósico ou simplesmente celulose. Com base nesta estrutura molecular, a planta forma um conjunto per-

feitamente organizado, rígido e compacto, e que constituirá agora a primeira composição básica da unidade de celulose, a nanofibra celulósica. Sua função será estruturar e dar forma ao vegetal, protegendo e garantindo seu desenvolvimento biológico. Por isso, encontra-se alojada na membrana celular, um local estrategicamente situado para resguardar todos os organismos celulares, formando um escudo ao seu redor e garantindo a necessária segurança. A forma torcida sobre o seu próprio eixo possibilita à nanofibra o controle e a evolução das propriedades mecânicas, ao mesmo tempo em que ganha em desempenho, maximizando a força.

Este conjunto de nanofibras, que caracteriza o modelo básico do primeiro grupo de moléculas, irá necessitar de uma união sólida entre a população de outros conjuntos, de forma que não ocorra dispersão ou afastamento. Por isso, eles serão unidos por ligações externas, ramificações laterais, que atuarão como pontes ligantes, mantendo uma composição específica e, ao mesmo tempo, a ordem estrutural. A interligação será de responsabilidade exclusiva da hemicelulose, que atuando em associação com a lignina que cimentará o bloco estrutural, dará a forma física final das microfibras. A união de várias microfibras formará então a fibra vegetal. Assim, a fibra alcançará a sua **forma definitiva**.

É importante observar que o arranjo arquitetônico assim estabelecido se mostra interessante e capaz de apresentar propriedades particulares principalmente para a proteção do tecido vegetal. A sua forma enrolada em ângulos menores ou maiores possibilita à estrutura das microfibras maior capacidade de resistência quando tencionada A configuração torcida em hélice permite uma maior área de contato entre as fibras adjacentes, superior a uma estrutura puramente linear, aumentando assim o cisalhamento e a interação entre as fibras constituintes.

Espetacularmente, cada espécie vegetal possui a sua peculiar particularidade e arranjo entre os seus respectivos

constituintes. Cada estrutura vegetal apresenta um tipo de ângulo bem definido e enrola-se em seu próprio eixo na condição que entender ser a mais adequada. Este ângulo tem um papel importante e fundamental na resistência mecânica do conjunto fibroso. Medido em relação ao seu comprimento, sabe-se que ângulos maiores proporcionam à madeira uma mais alta resistência à compressão em comparação a ângulos menores.

Em cada uma das zonas das paredes da célula, as fibras estão acomodadas com um ângulo predominantemente característico, o qual pode não ser exatamente igual em vegetais da mesma espécie a depender do local no vegetal, idade, situação de solo entre outros fatores. Para o caso de árvores robustas, isto é, vegetais lenhosos, o ângulo não é o mesmo quando se analisa locais próximos à base da planta ou próximos da copada.

Apesar de cada uma das plantas apresentar sua configuração helicoidal, foi observado, para a estrutura da madeira, ângulos diferentes para cada local da célula vegetal. A primeira camada da segunda parede celular representa, para o caso da madeira, uma espessura de até 20% do volume total desta região. Nesta camada, as nanofibras estão enroladas com ângulos de aproximadamente 70 º. A organização nesta parede é mais acentuada do que na primeira parede e a maioria das nanofibras estão quase que dispostas perpendicularmente ao eixo principal da célula unitária.

Na segunda camada desta mesma parede celular é encontrada a maior quantidade de unidades de celulose na forma de nanofibras. Esta região corresponde a até 90% do volume total da parede celular. O ângulo de enrolamento helicoidal é baixo, atingindo, em média, aproximadamente 20 º.

A terceira e última camada da segunda parede é a camada mais interna da célula. Ela contribui com aproximadamente, no máximo, 5% do volume total da espessura da parede e o ângulo que forma com o eixo principal da célula unitária é grande e corresponde a aproximadamente 90 º.

1.9 Tipos de fibras em vegetais

1.9.1 Palha de trigo

A membrana da célula da palha de trigo, por exemplo, pode apresentar apenas duas paredes, a parede primária e a secundária. Entretanto, diferentemente da célula da madeira, a segunda parede não apresenta as três camadas, sendo composta unicamente por uma região sem subdivisões. A parede celular da palha de trigo é construída então por apenas duas zonas características. Na primeira, as nanofibras apresentam-se helicoidalmente estruturadas com ângulos de aproximadamente 70 º. Na segunda, que é a camada interna da parede da célula, apresenta ângulo helicoidal menor e corresponde a aproximadamente 30 º.

1.9.2 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar apresenta uma membrana celular com duas paredes bem definidas. Entretanto, a construção dessa parede celular é peculiar da planta. A segunda parede é constituída por um arranjo alternado de subcamadas bem definidas, onde ocorre a sobreposição de uma camada fina sobre outra mais espessa. Com relação à quantidade de lignina, existe diferença significativa entre as camadas.

1.9.3 Bambu

A membrana das células do bambu apresenta uma estrutura diversa em relação à maioria dos vegetais. Ela é formada por pares de camadas espessas e delgadas, semelhantes às encontradas na parede celular do bagaço da cana-de-açúcar. Entretanto, o número de camadas é relativamente elevado, podendo ultrapassar um valor superior a dez. A primeira camada

da parede celular tem um ângulo helicoidal das nanofibras de aproximadamente 50º. Nas camadas subsequentes, as regiões mais espessas mostraram um ângulo próximo a 80 º e são intercaladas por camadas mais finas com baixos ângulos próximos a 10º.

1.9.4 Coco

A fibra de coco apresenta uma estrutura da parede celular semelhante ao modelo observado para a madeira ou plantas lenhosas. A parede celular é construída por três camadas, a primeira e a segunda, mais externas, constituem respectivamente em torno de 40 e 55% de espessura, contribuindo para 95% da espessura da parede celular; a terceira camada aproximadamente 5%. Enquanto a fibra de bambu apresenta, no máximo, resistência à tração de 800 MPa e elongação de 3,5%, a fibra de coco alcança 230 MPa e 51%.

1.9.5 Algodão

O algodão é a fibra mais utilizada industrialmente em todo o mundo, chegando próximo a 40% da produção mundial entre todas as fibras. Sua fibra é composta por aproximadamente 95% de celulose e o seu comprimento varia entre 24 a 38 mm. Devido à origem vegetal, pode ser classificado quanto ao comprimento da fibra, uniformidade do comprimento, resistência, quantidade de impurezas (folhas e partículas), grau de amarelecimento entre outras características mais específicas.

2

FIBRAS: MODIFICAÇÃO QUÍMICA

2.1 Reatividade química da celulose

A química das fibras celulósicas é um pouco semelhante à química dos açúcares simples. Entretanto, a fibra é afetada por alguns fatores peculiares, como o seu grau de cristalização, além do posicionamento do grupo OH sobre os carbonos, que, por sua vez, apresentam diferentes reatividades.

A reação da celulose com ácidos minerais, por exemplo, facilmente conduz à clivagem ou ruptura da ligação glicosídica, com um final de cadeia bem característico (RO-CH-OH). O número destas finalizações e, portanto, o grau de clivagem glicosídica em uma determinada amostra de fibra pode ser determinado quantitativamente usando-se a solução de Fehling, a qual irá produzir óxido de cobre que, por sua vez, será usado como avaliação quantitativa.

A ação do meio ambiente tem um pronunciado efeito sobre os materiais ligninocelulósicos. O maior efeito causado pelas condições naturais às fibras vegetais consiste em reações químicas bem definidas, como a oxidação dos grupos hidroxílicos e a hidrólise das ligações glicosídicas. Além disso, alguns fatores ambientais podem acelerar o desenvolvimento destas reações. A atmosfera ácida e a incidência de luz solar agem como catalisadores destas reações. A oxidação da celulose conduz para a formação do grupamento **carbonila** (C=O), **carboxil** (COOH) e por um período de tempo relativamente curto à formação de **peróxidos** (COO). O efeito observado visualmente quando a fibra sofre estas transformações é a mudança de

cor, passando de um tom claro para mais escurecido. O grupamento carbonila acredita-se ser o responsável pelo amarelecimento dos materiais celulósicos. É importante notar que a celulose oxidada é mais facilmente atacada por hidrólise alcalina.

Os grupos carbonila podem ser quantificados por meio de titulação com nitrato de prata usando azul de metileno como indicador. Os peróxidos podem ser determinados pela absorbância de fenolftaleína.

Por intermédio da técnica espectroscópica de infravermelho, pode-se detectar a espécie carbonila e o grupamento carboxílico, através do pico característico igual a 1740 cm^{-1}. Na espectroscopia ultravioleta, o pico próximo a 265 nm caracteriza a espécie carbonila.

2.2 Tipos de celulose

Apesar de a celulose apresentar maior estabilidade à oxidação que a lignina, agentes oxidantes fortes como ácido crômico, permanganato e hipoclorito podem modificar a estrutura da celulose rompendo a cadeia principal ou inserindo grupos funcionais.

É possível a modificação e alteração da estrutura das macromoléculas de celulose. O grupamento hidroxila da celulose é altamente reativo, permitindo uma vasta possibilidade de interação com outros compostos químicos. A celulose natural pode ser alterada por meio de tratamentos físicos ou químicos, o que poderá originar três formas cristalinas diferentes da celulose original.

2.2.1 Celulose tipo I

O tipo original de celulose encontrado naturalmente nas estruturas vegetais se apresenta de maneira muito ordenado, com predominância de regiões cristalinas. Este tipo de estrutura celulósica é denominado de celulose tipo I.

O acetato de celulose é um derivado da celulose tipo I, utilizado para a produção de filmes, embalagens, fibras e membranas para diálise. Sua síntese consiste em reagir à celulose com ácido acético e anidrido acético em presença de ácido sulfúrico ou perclórico que agem como catalisador. Duas rotas distintas podem ser aplicadas. Na rota denominada heterogênea, a celulose não é inchada no meio reacional que utiliza tolueno, mantendo a integridade da sua estrutura física. De modo contrário, pelo método homogêneo sofre solubilização no meio reacional, o que resultará na modificação da sua morfologia fibrosa.

2.2.2 Celulose tipo II

A celulose tipo II é o resultado da modificação química da celulose tipo I. A celulose tipo II é obtida por meio de tratamento com hidróxido de sódio, processo conhecido como mercerização. O tratamento convencional da mercerização foi patenteado por John Mercer, em 1844. O método consiste em mergulhar a fibra vegetal em solução de hidróxido de sódio por, no máximo, 4 minutos a uma temperatura de 138 ºC. A literatura indica uma concentração superior a 14% em peso de hidróxido de sódio para o processo de mercerização modificar com eficiência a superfície da fibra. Logo em seguida, a fibra é neutralizada com ácido.

A reação resultante pode ser assim resumida:

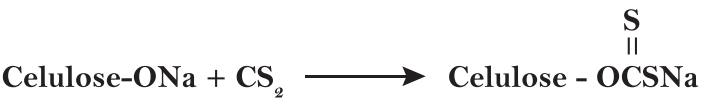
O resultado deste processo produz um inchamento na superfície da fibra vegetal, ao mesmo tempo em que aumenta o seu brilho e a afinidade com os corantes. Esta técnica foi muito usada industrialmente para processar fios de algodão. Fisicamente falando, o resultado que a fibra celulósica apresenta é uma sutil desorganização na forma cristalina das macromoléculas.

As cadeias poliméricas se desorganizam a partir da forma inicialmente regular resultando em acomodações mais aleatórias, o que produz um maior brilho na superfície da fibra.

A celulose tipo II pode ser alcançada a partir da celulose original tipo I, mas não é possível transformar a celulose tipo II na sua forma precursora tipo I. Isto revela que a estabilidade da celulose II é termodinamicamente maior. Possivelmente, o ponto principal por esta nova situação energética esteja centrado nas ligações de hidrogênio e forças de van der Waals.

A celulose tipo II pode também ser obtida por tratamento com solução alcalina e sal específico. A celulose mercerizada pode ser tratada com dissulfeto de carbono para originar o xantato sódico de celulose, que se apresentará como um líquido de alta viscosidade. Em processos de fiação, a solução passa por um banho coagulante o que por meio de movimentação ascendente resultará na forma de fios, culminando na fibra sintética conhecida como viscose.

A reação resultante pode ser assim resumida:



O xantato de celulose pode regenerar a celulose por meio de tratamento com hidróxido de sódio (5 a 7%) e neutralização com ácido sulfúrico aquoso. A celulose regenerada pode ser processada para formar novamente fios (seda artificial) ou filmes. Os filmes, conhecidos comercialmente como celofane, são utilizados em embalagens e têm considerável capacidade de impermeabilização à umidade.

A reação do cloroacetato de sódio com a celulose mercearizada resulta na modificação química da celulose, originando um produto altamente utilizado pela indústria alimentícia. Este produto é conhecido como carboximetilcelulose sódica (CMC). Comercialmente, a CMC pode apresentar-se em diferentes tipos, correspondendo ao grau de substituição da cadeia celulósica.

A reação resultante pode ser assim resumida:

$$\text{Celulose-ONa} + \text{ClCH}_2\overset{\overset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}\text{ONa} \quad \text{Celulose OCH}_2\overset{\overset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}\text{ONa} + \text{NaCl}$$

Metilcelulose é o resultado da modificação química da celulose mercearizada com cloreto de metila. Outras rotas químicas podem produzir compostos semelhantes, substituindo o cloreto de metila por iodeto de metila ou sulfato de dimetila.

A metilcelulose é um produto comercial utilizado pela indústria alimentícia como agente espessante para iogurtes, sucos, sobremesas. A sua principal característica é a capacidade da solução em formar um gel bastante rígido quando aquecida por volta de 50 ºC.

Hidroxipropil-metil celulose é um éter de celulose, produto resultante da reação química da celulose mercearizada com óxido de propileno e cloreto de metila. Possui caráter anfotérico, o que irá depender da quantidade substituída dos grupos metila para proporcionar maior propriedade hidrofóbica ou dos grupos hidroxipropoxila para maior caráter hidrofílico. Possui uma ampla gama de aplicações, como modificadores reológicos de concreto, espessantes, emulsificantes de detergentes, tintas e cosméticos além de ser utilizado na indústria alimentícia como substituto de gorduras e glúten. Na indústria farmacêutica é empregado para agir como controlador de liberação de medicamentos.

2.2.3 Celulose tipo III

A celulose tipo III pode ser feita a partir da sua precursora original tipo I ou tipo II. Dependendo da matéria-prima utilizada, pequenas mudanças serão notadas na nova estrutura tipo III. O processo consiste em emergir a substância a ser modificada em hidróxido de amônia a 80 ºC negativos. Após,

retira-se o material e o hidróxido de amônia irá volatilizar a temperatura ambiente, não deixando resíduos na fibra. O fato interessante é que este tipo de celulose pode reverter-se na sua forma original, isto é, tipo I ou II, por meio de reidratação.

2.2.4 Celulose tipo IV

A celulose conhecida como tipo IV é formada a partir da celulose tipo I ou II. Consequentemente, sensíveis diferenças serão percebidas no novo tipo de celulose, a depender da matéria-prima utilizada. A celulose é então imersa em glicerol a 200 ºC. O glicerol é subsequentemente removido por lavagem com solvente, que pode ser do tipo 2-propanol. Finalmente ocorre a lavagem em água.

Em ambos os processo para a obtenção da celulose tipo III ou IV, a situação energética do ambiente em que as fibras de celulose são submetidas (respectivamente - 80 e 200ºC) força uma nova acomodação estrutural das cadeias poliméricas, ao mesmo tempo em que possibilita um rearranjo das estruturas originalmente estabelecidas na celulose. A situação de maior temperatura provoca uma agitação na região densa de macromoléculas, forçando um afastamento e uma nova acomodação na necessidade de rearranjar as moléculas sobrecarregadas de energia. Situação semelhante ocorre quando há diminuição de energia térmica no meio. A retirada de energia da celulose provoca uma aproximação das cadeias poliméricas e com isso provoca e força a necessidade de se estabelecer um novo rearranjo estrutural.

2.3 Extração da celulose

Existem na literatura muitos métodos para a extração e o isolamento da celulose. Entretanto, a depender do tipo de vegetal, um método específico pode apresentar maior rendimento em relação a outro. Pelo fato de cada planta apresentar um arranjo característico das fibras, composição e grau de

cristalização específico, é conveniente uma reação mais individualizada. Dentre as diversas rotas químicas, a hidrólise ácida e o tratamento biológico são alguns meios mais comuns que podem ser utilizados para a maior parte das fibras vegetais.

Outro tipo de rota química consiste em fazer reagir o material vegetal com uma solução detergente ácida. Isto eliminaria substâncias como a pectina, hemicelulose, gorduras, óleo, açúcares livres e minerais solúveis possivelmente presentes nas fibras. O produto resultante deste processo deverá conter apenas celulose e lignina e possivelmente algum material mineral não solúvel. A solução consiste em uma mistura de 50 g/L de H_2SO_4, 20 g/L de cetil brometo de trimetilamônio. Após uma hora em ebulição com refluxo, a solução fria é filtrada, lavada com água e acetona. A fibra residual é seca em estufa a 100 ºC. Após a purificação da fibra, três métodos podem ser utilizados para avaliar o teor de celulose na amostra.

2.3.1 Método 1

A amostra pesada é colocada em cadinho previamente limpo. Adiciona-se H_2SO_4 a 72% por 3 horas à temperatura ambiente. Após, lava-se (filtração) com água quente para a remoção do ácido. A amostra residual é seca por 8 horas a 100 ºC. O peso perdido no processo corresponderá ao teor de celulose removida.

2.3.2 Método 2

Uma amostra pesando em torno de 1g é colocada em um cadinho previamente pesado. Prepara-se uma mistura das seguintes soluções: Solução saturada de permanganato de potássio (50 g/L $KMNO_4$ e 0,05 g/L $AgSO_4$) e solução tampão (6 g/L $Fe(NO_3)_3.9H_2O$; 0,15 g/L $AgNO_3$; 500 ml/L de ácido acético glacial; 5 g/L de acetato de potássio e 400 ml/L de álcool butílico) são misturadas na proporção de 2:1 em volume.

A quantidade de 25 ml desta mistura é adicionada ao cadinho à temperatura ambiente, por um período de 90 minutos. Este processo deverá oxidar a lignina da amostra. A solução poderá ser removida por meio de filtração com auxílio de vácuo. O conteúdo restante é lavado por 5 minutos em solução ácida (50 g/L ácido oxálico anidro; 700 ml/L de etanol a 95%; 50 ml /L de HCl 12 M) e posteriormente filtrado. O filtrado deve ser lavado com etanol e acetona. O cadinho contendo a amostra deverá ser submetido a 100 ºC por 8 horas, o qual conterá celulose e eventuais cinzas insolúveis ao final do processo. Pesa-se então o cadinho e após, este deverá ser calcinado em forno a 550 ºC por 3 horas e novamente pesado. O peso perdido corresponderá ao teor de celulose da amostra.

2.3.3 Método 3

Uma terceira rota consiste em reagir a amostra em solução contendo 6,3 ml de HCl a 32% diluído em 1 L de trietilenoglicol a temperatura de 120 ºC por uma hora. A amostra após fria é lavada com etanol a 95% e acetona. O resíduo conterá celulose e eventuais cinzas insolúveis.

Experimental

Como exemplo ilustrativo é apresentada a seguir a rota química para a extração da celulose a partir da palha de trigo.

1 *Moagem da palha do trigo e retirada do material gorduroso, por lavagem alcalina.*

Realizar quatro extrações consecutivas da amostra com tempo diferente para cada extração, utilizando-se solução a 3% de NaOH a 45 ºC, (2, 5, 12 e 15 horas para cada uma das extrações). Após cada etapa, separar a amostra por meio de filtração.

O filtrado: Poderá ser neutralizado com solução de HCl (pH=5,5) e então precipitado com etanol.

O precipitado pode ser filtrado, o qual será composto por HEMICELULOSE

O resíduo: Deve ser tratado com $NaClO_2$ em solução ácida (pH=4,0) por 2 horas a 75 ºC. A amostra após este tratamento não apresentará quantidade significativa de lignina.

Ela deverá ser tratada com solução a 10% de KOH a 25 ºC por um período de 16 horas.

O resíduo então será composto por CELULOSE

2.4 Dissolução da celulose

A dissolução de um componente em um meio qualquer pode representar uma significativa transformação na propriedade da substância original. Esta mudança pode representar uma nova possibilidade de aplicação e aproveitamento, gerando a expectativa e surgimento de um novo produto. Entretanto, a dissolução de substâncias segue uma norma bem definida, a qual é regida por uma série de fatores químicos, que influenciarão no objetivo final da proposta. Fatores físicos também podem alterar as condições mais ou menos favoráveis, somando-se então as reações governadas pela lei da química.

Devido às características física e química que a celulose apresenta, como moléculas rígidas, empacotamento fechado e muitas interações moleculares que são feitas principalmente por meio de pontes de hidrogênio, é extremamente difícil a dissolução ou a solubilização das cadeias celulósicas em água ou solventes orgânicos comuns. Este fato por si só constitui um impasse para uma mais ampla utilização das fibras celulósicas em aplicações de engenharia.

Muitos poucos sistemas de solvente têm mostrado eficiência em dissolver a celulose. Alguns registros de sais inorgânicos como, por exemplo, $LiClO_4.3H_2O$, óxido de n-matilmorfolina, NaOH/ureia e líquidos iônicos mostraram ser eficientes para a tarefa de dispersar e separar as macromoléculas de celulose.

2.4.1 Dissolução por sais inorgânicos

Sais inorgânicos fundidos podem ser utilizados para a dissolução da celulose com considerável eficiência. Uma larga faixa de peso molecular da celulose pode ser solubilizada fazendo-se uso de sais de lítio, como o $LiClO_4.3H_2O$ e $LiNO_3.3H_2O$. As características que principalmente mais afetam a química da dissolução da celulose são a acidez, o teor de

água da solução (sais fundidos) e as propriedades que envolvem os cátions. A maior influência na dissolução da celulose com relação às soluções corresponde a um teor específico de água ou uma faixa de concentração de íons, acidez e temperatura. Estas condições podem promover com mais eficiência o inchamento e a separação das fibras.

2.4.2 Dissolução por n-metil morfolina

O n-metil morfolina é um solvente orgânico utilizado no campo da química como agente co-oxidante e catalisador para reações específicas. Ele se caracteriza por ser um óxido de amina heterocíclico, que é derivado da morfolina. Na indústria moderna este solvente é utilizado para a dissolução direta da celulose, o que resulta em uma pasta em forma de gel.

O poder de dissolução da n-metil morfolina está fundado na alta polaridade da ligação N-O, que tem força suficiente para romper as ligações entre as cadeias celulósicas feitas por intermédio do hidrogênio e formar novas ligações com o solvente.

Devido ao caráter oxidante do n-metil morfolina, um agente protetor pode ser adicionado para evitar um elevado grau de oxidação da celulose. O propil galato é um agente antioxidante utilizado há muito tempo na indústria alimentícia e pode ser aplicado para proteger contra a oxidação e estabilizar a celulose solubilizada com n-metil morfolina.

O ponto de evaporação do n-metil morfolina é relativamente elevado (170 ºC), diminuindo para 74 ºC na condição monohidratada (13,3% em peso). De qualquer forma, exige uma condição energética considerável para ser separado da celulose após dissolução.

2.4.3 Dissolução por hidróxidos

Solução de hidróxido de lítio e ureia, hidróxido de sódio e ureia ou hidróxido de potássio e ureia são sistemas que têm

condições de dissolver a celulose a temperatura ambiente. A adição de ureia favorece a interação química do solvente com as cadeias celulósicas, formando uma solução transparente e homogênea.

Entretanto, é importante levar em conta a condição energética, a qual desempenha um papel importante na reação de solubilização. É necessário que a celulose seja adicionada à solução entre -10 a -12 ºC, e as concentrações do sistema solvente sejam 7% NaOH e 12% ureia ou 4% LiOH e 12% ureia.

O sistema de solvente hidróxido e ureia possui a capacidade de romper com as interações entre as macromoléculas feitas pelo hidrogênio, resultando em uma boa dispersão do sistema solvente-celulose.

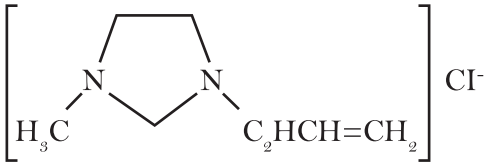
2.4.4 Dissolução por líquidos iônicos

Cloreto de n-etilpiridinio em presença de base é um sistema eficiente para dissolver a celulose, apesar do relativo elevado ponto de fusão do sal de piridinio (120 ºC). Entretanto, a adição de uma razoável quantidade de dimetilformamida ou dimetilsulfóxido ao sistema solvente, o seu ponto de fusão diminui para 77 ºC, mantendo as condições de solubilização da celulose.

O cloreto de 1 butil 3 metilimidazólio é um líquido iônico capaz de solubilizar até 10% em peso de celulose de elevada massa molecular, sem apresentar degradação química da macromolécula. O maior inconveniente é a temperatura elevada requerida para a sua dissolução com líquidos iônicos. Normalmente são usadas temperaturas em torno de 80 ºC, o que possibilita a sua degradação produzindo substâncias tóxicas.

Rotas químicas têm sintetizado cátions funcionalizados para a dissolução da celulose. O cloreto 1-alil 3-metilmidazólio, ilustrado na FIGURA 14, é um exemplo destas substâncias. Ele se apresenta na forma líquida a temperatura ambiente com ponto de fusão igual a 17 ºC. A solubilidade de 5% da celulose é alcançada em 15 minutos a 100 ºC.

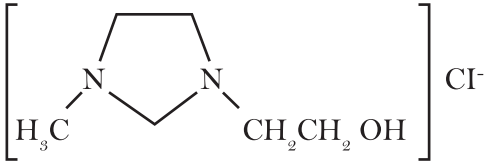
FIGURA 14 – Representação da molécula do cloreto 1 alil 3 metilmidazólio



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A introdução de grupamento hidroxila, formando o cloreto 1-2 hidroxietil 3- metilmidazólio, ilustrado na FIGURA 15, permite interagir mais eficazmente com as ligações feitas pelo hidrogênio da cadeia celulósica e formar soluções de celulose próximas a 7% com temperatura de 70 ºC.

FIGURA 15 – Representação da molécula do cloreto 1-2 hidroxietil 3 metilmodazólio



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Esta rota química tem despertado o interesse para otimizar a solubilização da celulose. Diversas outras modificações podem ser realizadas, utilizando-se a inserção de outros grupamentos e elementos químicos o que consequentemente altera o poder de dissolução da celulose no novo solvente.

2.4.5 Solventes

Existe uma pequena quantidade de mistura de solventes que são capazes de separar as macromoléculas de celulose.

Estas misturas podem solubilizar cadeias com relativo alto peso molecular, na proporção de até 20% em peso. Dimetilformamida (DMF) e N_2O_4; Dimetilacetamida (DMAc) e Cloreto de lítio; Dimetilsulfóxido (DMSO) e Fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF) são misturas capazes de formar uma solução com fibras celulósicas. O dimetilformamida é um solvente orgânico missível em água, incolor e na condição pura é inodoro, ao passo que o solvente comercial apresenta leve odor de amônia. O dimetilacetamida é um solvente orgânico incolor, missível em água com ponto de ebulição elevado (165 ºC) e apresenta leve odor de amônia. O dimetilsulfóxido é um solvente polar utilizado em análises laboratoriais e também em larga escala pela indústria. Tem baixa toxidade e é rapidamente absorvido pela pele. Apresenta cheiro ácido desagradável (semelhante a alho), tem elevado ponto de ebulição (189 ºC), é incolor e missível em água. O fluoreto de tetrabutilamônio é um sal quaternário de amônio e comercialmente pode ser encontrado na forma trihidratada ou em solução. Apresenta ponto de ebulição em torno de 65 ºC.

2.5 Separação das nanofibras

As nanofibras vegetais apresentam diâmetro em torno de 10 nm. A nanofibra é uma composição de macromoléculas de celulose que geralmente apresenta entre 30 a 100 macromoléculas de celulose e estão organizadas em filamentos predominantemente cristalinos, cujo comprimento pode variar entre 30 a 60 nm aproximadamente.

O ângulo helicoidal que as nanofibras fazem em torno do seu eixo tem sua importância em relação às propriedades mecânicas da fibra. Ângulos baixos são mais alinhados com o eixo principal da fibra e proporcionam, de um modo geral, mais alta resistência à tração e rigidez. Consequentemente, ângulos maiores proporcionam maior flexibilidade. Em face desta peculiar arquitetura, a individualização das estruturas

nanométricas torna-se uma tarefa delicada e difícil, que irá exigir um esforço concentrado. Entretanto, técnicas especiais podem ser utilizadas para produzir em meio solvente ou outro adequado, nanofibras celulósicas separadamente.

Estas estruturas nanométricas individuais de celulose podem ser obtidas de plantas vegetais pelo processo de polpação em meio alcalino ou ácido, seguido de tratamento mecânico. Deste processo irá resultar uma suspensão aquosa e homogênea, onde as fibras se encontrarão individualizadas no meio. A solução alcalina desempenha o papel de inchar as fibras celulósicas facilitando a ação dos próximos e subsequentes agentes químicos. O tratamento inicial com solução alcalina pode propiciar a remoção da pectina, lignina e hemicelulose. Por sua vez, o tratamento mecânico em sequência consiste em submeter as fibras a uma forte agitação, por um curto período de tempo. Através de uma diferença de pressão aplicada rapidamente sobre as fibras, a agitação é desenvolvida, provocando uma considerável quantidade de colisões, o que resulta em aumento de energia térmica no sistema e na individualização das fibras.

A estrutura fibrosa predominantemente monocristalina, que pode ser obtida por meio de um processo de separação seletiva, apresenta propriedades interessantes para auxiliarem na própria individualização das nanofibras. A celulose, por apresentar regiões cristalinas e amorfas bem definidas, pode permitir o ataque químico específico e seletivo de maneira a promover a separação destas duas formas estruturais. Usando-se ácido clorídrico 2M a 105 ºC por 15 minutos, é possível atacar preferencialmente as regiões amorfas, que por estarem aleatoriamente espalhadas, permitirão a ação do ácido com mais facilidade que as regiões bem definidas. Isto irá permitir a liberação das estruturas cristalinas para a solução que por meio de agitação mecânica irão separar-se por definitivo. Estas estruturas cristalinas de celulose poderão formar uma suspensão aquosa que mantém uma viscosidade inalterada em uma

larga faixa de temperatura, além de apresentar sabor apreciável. Devido a estas propriedades organolépticas, estas soluções são utilizadas em indústria de alimentos e cosméticos.

Por outra rota biológica, a celulose pode ser separada em fibras com pequeno diâmetro (menor que 0,1 mm) que, por sua vez, são menores que as fibras industrializadas e aplicadas para a produção de papel. O processo consiste na utilização de bactérias específicas, do tipo *acetobacter xylinum*. Estes micro-organismos do ácido acético constituídos por bacilos do grupo gram negativo, móveis e aeróbicos, são capazes de digerir a matéria vegetal e produzir a celulose em fermentadores especiais. Ensaios práticos demonstraram que nas primeiras 96 horas, a produção de celulose é mais significativa.

3

FIBRAS: HEMICELULOSE, LIGNINA E PECTINA

3.1 Hemicelulose

Um dos principais constituintes que compõe a construção do vegetal é denominado de hemicelulose. Ela tem destaque especial devido à função que desempenha na extraordinária arquitetura fibrosa. Dentro deste conjunto de macromoléculas, sua responsabilidade é interligar sítios de feixes rígidos. Ao mesmo tempo em que serve como conexão de união, atua como regulador de distâncias entre as rígidas nanofibras, permitindo nestas dimensões flexibilizar os espaços existentes entre estas mais compactas estruturas.

A região da microfibra celulósica constituída basicamente por polímeros de hemicelulose está situada na divisão central entre as nanofibras e é caracterizada por ser uma região predominantemente amorfa. Macroscopicamente observando, a função da hemicelulose é distanciar e posicionar as longas estruturas, que são as peças básicas e primárias responsáveis pela resistência mecânica da estrutura vegetal como um todo, isto é, da microfibra vegetal. Então, a condição amorfa dará à hemicelulose maior liberdade para se posicionar e se fixar à estrutura, ao mesmo tempo em que se torna mais flexível para absorver eventuais solicitações.

O peso molecular da hemicelulose é menor que as moléculas de celulose, apresentando um grau de polimerização entre 10 a 1000 vezes menor. O grau de polimerização da cadeia de

hemicelulose varia entre 80 e 200 unidades aproximadamente, diferenciando-a da celulose que tem um grau mais elevado.

Diferentemente da celulose que se caracteriza por ser um homopolímero de glicose, a hemicelulose contém diferentes tipos de unidades de açúcares. É então um polímero de caráter amorfo constituído por diferentes tipos de sacarídeos, caracterizando-se como um polissacarídeo. Os principais tipos de moléculas de açúcares encontrados na hemicelulose são: xilose, arabinose, glicose, galactose, manose, ácido glucômico, entre outros. Além disso, constitui-se por um polímero altamente ramificado (desempenhando o papel de integrar as moléculas cristalinas), o que lhe permite desempenhar a sua função nas estruturas celulósicas. A hemicelulose é capaz de formar ligações de hidrogênio com a celulose, ligações covalente com a lignina e ligações éster com unidades acetil e ácido hidroxi-cinâmico.

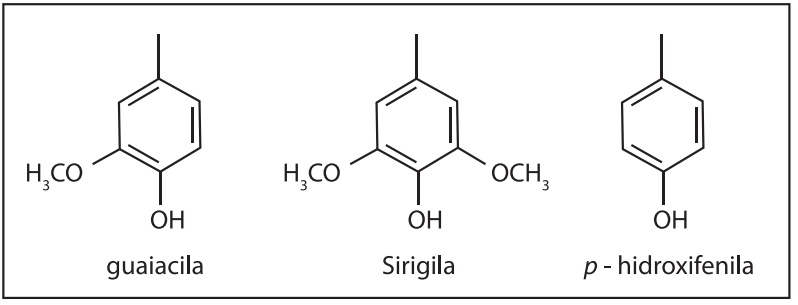
A formação da hemicelulose ocorre por uma rota bioquímica diferente da rota para formar a glicose que compõe a celulose. Sua composição química geral é a pentose $(C_5H_8O_4)n$ e a hexose $(C_6H_{10}O_5)n$. As hexoses encontradas na hemicelulose são a glicose, manose e a galactose, e as pentoses são a xilose e a arabinose.

3.2 Lignina

A lignina, sob uma visão ampla, pode ser definida como um polímero de hidrocarboneto que contém grupos fenólicos característicos. A estrutura exata da lignina é de difícil definição, mas sabe-se que ela é o resultado da polimerização de três monômeros: álcool **coniferílico** ou conilferol, álcool **sinapílico** e álcool **p-cumarílico**. A polimerização destes precursores é assistida por enzimas específicas as quais auxiliam as reações químicas. Em outras palavras, a lignina pode ser citada como sendo uma macromolécula polifenólica amorfa e altamente ramificada a qual está tridimensionalmente arranjada em três

principais unidades: p-hidroxifenila, siringila e guaiacila. Estas unidades podem também ser identificadas ligadas à cadeia alifática de três carbonos formando as unidades p-hidroxifenil propano, sirigilpropano e guaicilpropano. A FIGURA 16 apresenta as unidades principais que formam a lignina.

FIGURA 16 – Representação das principais unidades que formam a lignina



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

No desempenho da sua função, este polímero específico possui um papel estrutural importante na construção da arquitetura vegetal. Sua principal responsabilidade é manter a união da estrutura, ao mesmo tempo em que minimiza os possíveis defeitos que possam surgir. A lignina atua no preenchimento dos espaçamentos entre as microfibras celulósicas, uma espécie de acabamento morfológico que corrige pequenas oscilações.

Ela funciona como um tipo de envernizamento na superfície do feixe de celulose, ao mesmo tempo em que forma um selante envolvendo um grupo destes feixes de nanofibras que, por sua vez, irão gerar as microfibras. A maior parte da lignina está situada na sua superfície, apesar de que ela também pode ser encontrada misturada à hemicelulose, de maneira a auxiliar também na interligação da rígida estrutura vegetal.

Como barreira de proteção, a sua função é garantida pela composição química que possui. A lignina ajuda a endurecer as

paredes celulares e age como uma membrana protetora para a celulose. Ela possui natureza hidrofílica e, além disso, poucos grupos hidrolisáveis. Estas características químicas lhe proporcionam boa resistência microbiológica contra fungos e bactérias, além de considerável resistência mecânica.

Durante o metabolismo do vegetal, suas características químicas lhe permitem contribuir para o bom desenvolvimento da planta. No exercício de sua função, tem como responsabilidade o papel de controlar o fluxo de fluído, armazenar energia, proteger contra ataque externo de micro-organismos, oxidação à radiação UV e retardante de chama. Com relação as suas distinções físicas, apresenta propriedades menores comparando-se à celulose. Além de não possuir região cristalina onde as moléculas estão rigorosamente alinhadas e empacotadas, apresenta menor tamanho de cadeia.

As fibras com mais alto teor de lignina, como é o caso da fibra de coco, apresentam mais alta resistência à temperatura. Dados experimentais demonstram que a lignina pode melhorar as propriedades térmicas de alguns materiais. Compósitos feitos com polímero termoplástico e fibra de coco foram aditivados com lignina e ensaiados com relação à degradação por elevação de temperatura. O compósito de polímero e fibra apresentou a degradação inicial de aproximadamente 210 ºC, alterando para 220 e 240 ºC quando aditivado com 5 e 10% de lignina, respectivamente (Morandin-Giannetti et al., 2012)

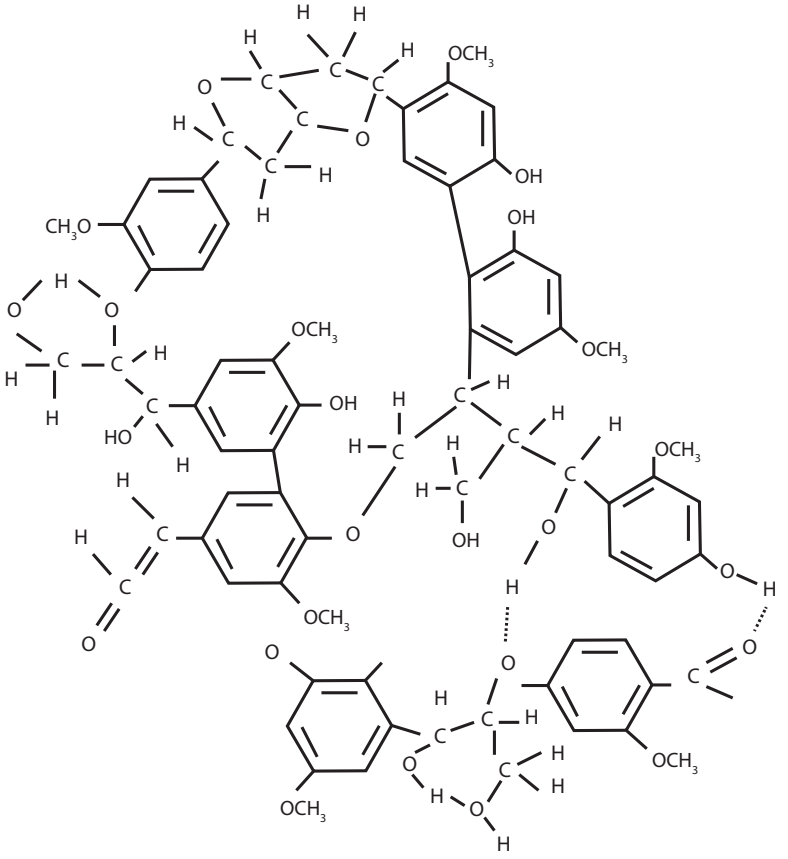
Com relação à distribuição da lignina na célula vegetal, a maior quantidade presente no tecido está localizada na segunda camada da parede celular. Entretanto, alguns vegetais demonstram distribuições diferentes. Para a madeira de pinus, uma conífera originária de regiões frias da América do Norte, apenas em torno de 20% da lignina está concentrada na segunda camada.

O estudo analítico deste componente vegetal pode ser dividido claramente em dois grupos, a análise qualitativa e quantitativa. Com relação a qualidade, os esforços estão empenhados em definir a razão entre as unidades p-hidroxifenil

propano (H), siringilapropano (S) e guaiacilapropano (G) e a natureza das unidades interligadas. Para este propósito, a análise química faz uso de rotas específicas que envolvem reação com ácido e hidrogênio, oxidação com nitrobenzeno, permanganato e ozonização.

Por sua vez, a avaliação quantitativa se baseia em técnicas instrumentais como gravimetria, absorção ultravioleta, análise por infravermelho e ressonância nuclear magnética. A FIGURA 17 ilustra a possível estrutura da lignina.

FIGURA 17 – Ilustração parcial da provável estrutura da lignina



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

3.3 Célula sem lignina

Nem todas as células vegetais apresentam fibras com lignina. Células que formam os vasos condutores crivados, que são utilizados principalmente para transporte de substâncias orgânicas sintetizadas nas folhas por intermédio da fotossíntese, apresentam uma constituição especial. Apesar de possuírem normalmente membrana, citoplasma e núcleo, a membrana não apresenta lignina. Constituída de celulose e hemicelulose, a membrana é delgada e com considerável deformação elástica, o que permite desempenhar a função transportadora a partir da sua origem (folha). Sua função básica é transportar seiva descendente a partir da folha para todo o vegetal. Diferentemente dos vasos crivados, os vasos lenhosos são constituídos por células com membrana rígida apresentando celulose, hemicelulose e lignina.

Quando a célula está na idade jovem e em pleno crescimento, ela é definida e ao mesmo tempo protegida por uma parede ou membrana limitante, constituída basicamente de celulose e hemicelulose. Esta parede é delgada e elástica e assim mais facilmente pode acompanhar o crescimento da célula. Quando o crescimento cessa ao atingir a fase adulta da estrutura, ocorrem transformações substanciais nesta região. A primeira modificação se caracteriza por um aumento considerável de moléculas celulósicas formando uma camada ou parede secundária expressivamente larga. Ocorre o espessamento da parede celular. Nesta mesma fase quando então a estrutura atinge a espessura ideal, uma segunda modificação se inicia na região limite da célula. Neste momento, as estruturas celulósicas começam a ser banhadas por um terceiro constituinte. Inicia-se a impregnação das fibras pela lignina. Esta ação cimentará e manterá unidas as nanofibras celulósicas impermeabilizando e enrijecendo a parede celular. A lignificação depois de completada irá conferir elevada resistência mecânica à membrana. Além disso, irá auxiliar a estrutura do vegetal

a resistir à flexão, ao estiramento e a solicitações típicas das forças da natureza.

Além da lignina, a parede celular pode ser impregnada por dois outros tipos de substâncias, a **suberina** e a **cutina**. Ao contrário da lignina que aumenta a rigidez, a suberina confere elasticidade e baixa densidade à estrutura, possibilitando o aspecto típico e característico ao da cortiça. Por sua vez, a cutina confere à estrutura vegetal alta impermeabilidade à água e a líquidos em geral.

3.4 Extração da lignina

A obtenção isolada da lignina pode ter um aspecto tecnológico importante. De uma maneira bem generalizada, a produção de polpa de celulose para a confecção do papel é um método industrial que separa a lignina da celulose. Neste exemplo, o material vegetal é transformado em pequenas partes denominadas de cavacos, que posteriormente serão submetidas a cozimento com solução alcalina específica.

Vários métodos são registrados na literatura, para a extração da lignina a partir das fibras vegetais. Alguns métodos serão relatados a seguir de forma resumida, de maneira a exemplificar a separação da lignina (Morandim-Giannetti, 2012, Moigne, Navard, 2010, Saliba, 2001, Fukushima, Hatfield, 2001, Cruz, Domingues, 1999, Cruz, Domingues, Domingues, Parajó, 1999, Terashima, Atalla, 1996, Lange, Lapierre, 1995, Bondi, Meyer, 1948).

Hidrólise – Consiste em utilizar meio ácido, pressão e temperatura elevada, na faixa de 180 a 200 ºC. Em solução contendo ácido sulfúrico na concentração entre 0,5 a 1%, a amostra é aquecida sob uma pressão em torno de 12 atm. Nestas condições, as moléculas de polissacarídeos são revertidas em monossacarídeos, e que na prática irá resultar em uma substância insolúvel, denominada de lignina bruta.

$NaClO_2$ – Tratamento de fibras vegetais com solução de 0,7% de $NaClO_2$ a 100 ºC pode remover até 50% da lignina presente na fibra. O tempo de extração é de aproximadamente 90 minutos.

Ácido acético – Uma solução aquosa de ácido acético glacial (93% p/p) e ácido clorídrico (0,3% p/p) pode ser utilizada na razão de 1/10 de fibra/solvente a temperatura de 110 ºC. O resultado da extração será uma substância contendo aproximadamente 30% de lignina e 70% de holocelulose (celulose e hemicelulose).

Acetona – Lavagem com solução de acetona e água na razão 9/1 pode remover até 90% da lignina presente na fibra vegetal. O processo pode ocorrer à temperatura ambiente e, com sucessivas lavagens, pode-se controlar a extração quantitativa da lignina presente na fibra. A moagem das fibras favorece o processo de extração por meio de solvente, pois otimiza o contato entre as substâncias. Pode-se também utilizar solução aquecida com refluxo de solvente. Neste método é possível utilizar dioxano em substituição à acetona, mantendo a proporção de 9:1 de solvente e água. Este método também é conhecido como lignina da madeira moída (LMM).

Enzimas – Para a extração por meio de organismos vivos a amostra é pré-lavada com éter e água, a fim de eliminar impurezas como ceras, pectina entre outras substâncias solubilizáveis. Após, o material é feito entrar em contato com uma cultura de fungos por um longo período. A ação dos fungos será específica sobre os polissacarídeos e permitirá uma ação enzimática de hidrólise, liberando assim a lignina na sua forma original. A lignina deve então ser extraída com etanol e purificada por meio de dissolução em dioxano e precipitada em éter etílico. Obtém-se com este método em torno de 15 a 20% de lignina.

Dissolução alcoólica – O processo utiliza uma mistura de álcool do tipo metanol, isobutanol ou ciclo hexanol com ácido acético. A presença do ácido favorece a lignina combinar-se com o álcool produzindo uma substância do tipo lignina alcoólica.

3.5 Caracterização da lignina

Os métodos usuais de caracterização são ferramentas técnicas que possibilitam analisar com exatidão as amostras submetidas à análise. De um modo geral, precisam ser atentamente manuseados por técnicos capacitados, por especialistas capazes de compreender e diferenciar a resposta da análise. Em inúmeros casos de uma investigação científica qualquer, os resultados podem ser mascarados por contaminantes externos ou mesmo substâncias próprias contidas na amostra.

Para a caracterização no caso da lignina, é muito importante que a amostra contenha a substância pura, isto é, isenta de possíveis extratos como carboidratos ou outros extrativos. Conforme o método empregado para a obtenção ou extração da amostra (temperatura, ácidos, bases, solventes), este pode impor mudanças maiores ou menores à lignina original, o que pode resultar em uma análise com resposta modificada quimicamente. É comum em muitos casos acorrerem alterações significativas do ponto de vista químico ou estrutural, embora aparentemente a substância em análise pareça natural.

A rota mais comum para a análise quantitativa da lignina consiste na determinação de grupamentos específicos, dentre os mais conhecidos está o grupo metoxílico. Estas análises podem ser feitas por meio de rota analítica química ou utilizando análises de ressonância nuclear magnética ou espectroscopia por infravermelho.

Um tipo de análise segura para a determinação deste composto se baseia na degradação e posterior oxidação com permanganato de potássio e nitrobenzeno. Após a modificação química do composto, a investigação é concluída com o auxílio da técnica de cromatografia gasosa com espectrometria de massa.

No caso específico da lignina, esta substância demonstra certa dificuldade para análise e caracterização. Ela possui três condições específicas, que irão dificultar a determinação de suas características. A lignina por se constituir de uma substância com caráter puramente amorfo, estruturada por monômeros interligados de várias formas e associada ainda com certa diversidade nas repetições dos seus respectivos constituintes torna a sua análise por meio de espectroscopia por infravermelho uma tarefa de difícil exatidão. Nestes estudos, os espectros podem ser comparados com substâncias padrões, de forma a ajudar e auxiliar na identificação dos picos característicos no material em estudo.

A análise por ressonância nuclear magnética é uma técnica com princípio relativamente simples. Consiste em aplicar sobre uma amostra um forte campo magnético ao mesmo tempo em que se irradia sobre o material uma radiofrequência específica. Este tipo de análise tem ajudado a elucidar a estrutura da lignina, apesar de a macromolécula apresentar pouca mobilidade, o que na prática resulta em um fraco sinal de resposta, da respectiva análise. A ressonância nuclear magnética de hidrogênio, por exemplo, permite analisar o número total de hidrogênios ligados às cadeias alifáticas e os hidrogênios ligados às estruturas aromáticas, possibilitando então estimar o tipo de estrutura que está sendo submetida a investigação. No caso da ressonância nuclear magnética de carbono, a análise permite esboçar um cálculo estimado da estrutura, uma vez que se baseia nos sinais provenientes do carbono, presente na amostra. Com isso, é possível estipular e caracterizar os vários tipos de ligações que o carbono possui na estrutura.

3.6 Propriedades da lignina no compósito

A substância polimérica, amorfa e com um grande número de interligações, chamada de lignina, possui propriedades significativamente particulares. A sua natureza específica

se reflete em condições físicas e químicas capazes de atender as mais diversas solicitações.

O uso da lignina na construção de compósitos que utilizam fibra vegetal, por exemplo, pode ser interessante com relação as suas características especiais. A forte interação que existe entre a lignina e a celulose pode ser explorada na formação de um material mais coeso. A maior interação entre os constituintes de um compósito se reflete diretamente em propriedades mecânicas superiores.

Para exemplificar a ação ou a influência da lignina nas propriedades finais de um compósito polimérico, foram feitos trabalhos utilizando dois tipos de fibra vegetal. Um no qual foi utilizada fibra natural e outro com a lignina extraída. Os resultados referentes às propriedades físicas foram avaliados comparativamente e revelaram que a presença de lignina influencia significativamente nas propriedades do compósito. Os trabalhos utilizaram fibra de coco e glúten de trigo e demonstraram que as fibras naturais, isto é, com maior teor de lignina, apresentaram melhores propriedades de resistência mecânica à tensão para os respectivos compósitos feitos com as fibras sem lignina.

A retirada da lignina presente em fibras de coco por meio de lavagem com solvente pode ser feita com acetona e água (relação 9/1). Após seis lavagens consecutivas, a fração extraída irá resultar em aproximadamente 45% em peso em relação às fibras originais. A utilização destas fibras extraídas para a formação de compósitos feitos com poliéster insaturado demonstrou uma queda significativa nas propriedades mecânicas de flexão e tração comparados aos compósitos feitos com fibras naturais, isto é, sem serem submetidas ao processo extrativo.

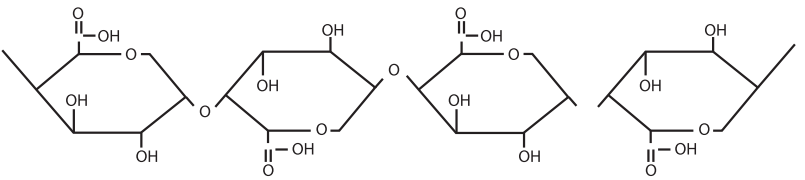
Em outro estudo de avaliação, a lignina foi adicionada na proporção entre 5 a 20% em peso à fibra de coco. A lignina foi depositada a partir de uma solução de etanol, de forma a revestir externamente a fibra. As fibras assim modificadas foram utilizadas para formar compósitos com polímeros hidrófobos, como, por exemplo, polipropileno. Os resultados

do trabalho revelaram que as fibras vegetais revestidas com lignina apresentaram uma maior resistência à flexão. Trabalhos semelhantes observaram que a elongação do compósito também aumentou com o acréscimo de 5 e 10% de lignina. Entretanto, em ambos os trabalhos, a resistência à tração pouco variou com relação ao teor de lignina adicionado à fibra (Morandim-Giannetti, 2012, Muensri, Kunanopparat, Menut, 201, Rozman, Tan, 2000).

3.7 Pectina

A pectina (FIGURA 18) é uma substância que está presente na maioria das fibras vegetais de um modo geral, fazendo parte da sua estrutura física e contribuindo para as características químicas do material celulósico. Quimicamente, corresponde a um polissacarídeo ramificado. Esta substância é definida como sendo um polissacarídeo com cerca de 150 a 500 unidades de ácido poligalacturônico onde uma parte é modificada por meio de reações de esterificação com grupos metoxila, unidos por intermédio de ligações glicosídicas α 1,4.

FIGURA 18 – Representação química da estrutura da pectina



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Em muitos tipos de vegetais podem ser encontradas outras substâncias associadas com a pectina. Constituintes como a arabinose, galactose, xilose são os mais comumente encontrados ligados à cadeia desta substância.

A sua estrutura pode se apresentar na forma ramificada, desempenhando um papel importante para o conjunto vegetal. As ramificações que a pectina apresenta são prolongações da cadeia principal utilizadas pela planta para armazenar água, formando um gel por meio de reações químicas específicas. Nesta forma específica, a água está quimicamente ligada á pectina, o que beneficia o vegetal pela maior dificuldade de perder água por evaporação. Na maioria das células das frutas, a pectina está localizada na lamela do meio e nas regiões intercelulares.

Uma particularidade comercial se refere ao uso da pectina pela indústria de alimento. Ela é largamente utilizada como agente espessante e emulsificante para gelatinizar principalmente doces e geleias. Ela forma uma estrutura estável pela aglomeração do açúcar com a água. A substância é encontrada em maior quantidade nas frutas cítricas, como maçãs, laranjas, peras, pêssegos, entre outras, a maçã e a laranja são as fontes industriais para a sua obtenção. Nas frutas cítricas, a pectina está presente na quantidade em torno de 30%, a maçã possui 15%, a beterraba 20% e a cenoura 10% de pectina em relação à fruta seca.

No tecido vegetal celulósico, a proporção de pectina é pequena, ao redor de 1% com relação aos demais constituintes. Ela se encontra na parede primária da célula nas plantas abundantes em celulose. A pectina, que apresenta esterificação com grupos metoxila, é capaz de formar gel utilizando grupamentos ácidos enquanto que as pectinas que não são esterificadas formam gel com íons de cálcio.

3.8 Outras substâncias

Algumas outras substâncias podem ser encontradas coexistindo em alguns tipos de fibras vegetais. Na maioria das vezes, a literatura classifica estas substâncias como material solúvel ou simplesmente solúveis, que podem ser, entre as mais comuns, gorduras, graxas, óleos e resinas.

4

FIBRAS: TRATAMENTO

4.1 Tratamentos superficiais para as fibras vegetais

As características químicas e físicas da superfície dos materiais ligninocelulósicos exercem grande influência em relação à interação que podem fazer com outros materiais. O contato íntimo entre os diferentes tipos de materiais é regulado pelas condições das suas superfícies. Em outras palavras, o balanço químico das forças de atração e repulsão será o resultado de um maior ou menor acoplamento entre os materiais de diferentes naturezas.

A condição superficial da fibra vegetal será a maior responsável pelas propriedades de molhabilidade do futuro material, que entrará em contato para formar o novo compósito. Esta condição de maior ou menor molhamento é consequência da tensão superficial da fibra, isto é, da capacidade atrativa (energia disponível na superfície) de aproximar e unir quimicamente o material adjacente. Isso, em outras palavras, é a reatividade da superfície de formar ligações energéticas com substâncias de outras naturezas.

Voltados em buscar uma maior tensão superficial, muitas tentativas foram exaustivamente ensaiadas. Na procura em ampliar o efeito superficial positivo com os diversos materiais, a fibra pode ser alterada para formar um mais sólido compósito específico. Em alguns casos, tratamentos químicos modificam permanentemente a superfície da fibra quando, por exemplo, ocorre a enxertia de um terceiro elemento a sua superfície. Entretanto, as modificações podem ser temporárias

ou momentâneas, quando, por exemplo, alguns tratamentos arrancam compostos como contaminantes superficiais, gases adsorvidos, umidade ou induzem polarização por meio de tratamentos especiais.

A morfologia da superfície também desempenha um papel importante, que irá se refletir nas propriedades finais do compósito. As condições de relevo da superfície podem promover um travamento da matriz polimérica, auxiliando e permitindo uma maior coesão.

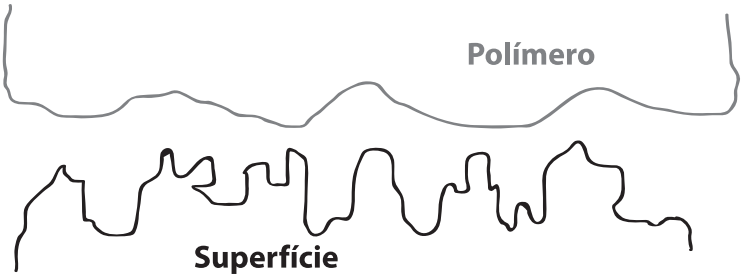
Por outro lado, depressões maiores podem impedir o alcance da matriz, agindo negativamente em relação às futuras propriedades do novo material. A interação interfacial entre a fibra e a matriz polimérica também é fortemente influenciada pela rugosidade superficial da fibra. O aumento da rugosidade, por um lado, pode efetivamente redistribuir a tensão de forma mais particular, dissipando e espalhando a energia antes mais homogeneamente concentrada em uma superfície lisa, que comparativamente apresenta menor área superficial.

Alguns trabalhos têm salientado que um ataque químico sobre a fibra pode produzir mudanças na sua tensão superficial e, ao mesmo tempo, produzir um maior número de irregularidades (Albinante, Pacheco, Visconte, 2013, Jun, Tae, Hwa, Young, 2012, Songa, Menga, Huanga, 2012, Dhakal, Zhang, Bennett, 2012, Nam, Ogihara, Tung, Kobayashi, 2011, Song, Gu, Liang, Yuan, 2011, Rosa, Chiou, 2009, Wei, Gu, 2009).

Entretanto, por outro lado, irregularidades e defeitos superficiais nas fibras vegetais também podem influenciar decisivamente nas propriedades finais do material compósito. A depender da magnitude do defeito, pode ocorrer uma concentração pontual de tensões no momento de uma eventual solicitação mecânica, pois concentra em um determinado ponto ou pontos a tensão que seria dissipada na matriz do compósito. Isso consequentemente pode localizar as forças externas levando o material mais facilmente à ruptura. Além disso, defeitos relativamente pronunciados podem impedir um contato

mais perfeito entre a fibra e a matriz, por exemplo, formando bolsas ou vazios entre a fibra e a matriz do compósito.

FIGURA 19 – Representação esquemática do contato entre superfície rugosa e polímero

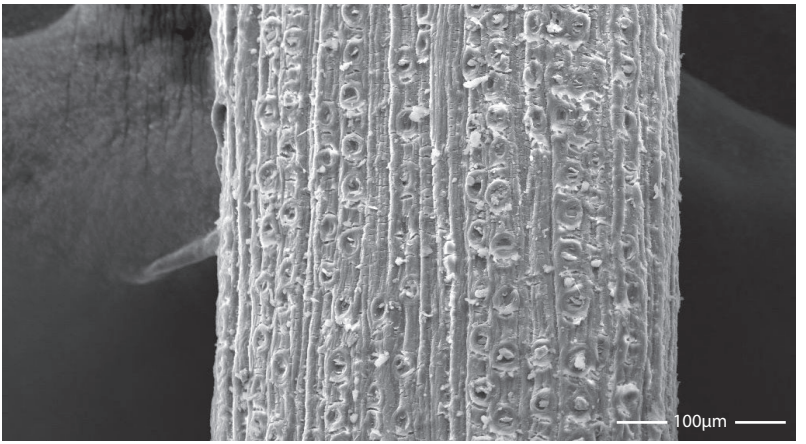


Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Foi observado, em estudos práticos, que defeitos superficiais localizados nas fibras vegetais os quais foram introduzidos durante o seu processamento diminuíram a resistência mecânica do seu respectivo compósito (Soung, Meng, Huang, 2012).

A FIGURA 20 apresenta a imagem da fibra de coco natural feita com auxílio de microscópio eletrônico, salientando na superfície da fibra as suas cavidades arredondadas e irregularidades superficiais.

FIGURA 20 – Imagem da fibra de coco natural com 350 vezes de aumento



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Os tratamentos físicos aplicados à fibra vegetal podem agir de maneira a alterar a estrutura da fibra mais especificamente na sua superfície. Estes tratamentos, apesar de modificar as condições superficiais das fibras, podem muitas vezes manter inalterada a composição química da fibra. Os métodos físicos mais amplamente utilizados correspondem ao estiramento ou alongamento da fibra, calandragem, efeito corona e tratamento térmico.

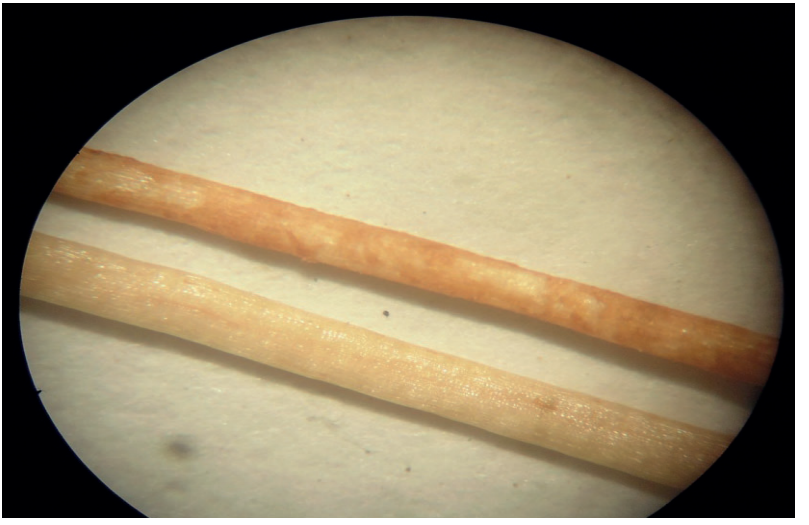
Em resumo, e de modo geral, as saliências naturais que as fibras vegetais apresentam podem influenciar positiva ou negativamente na interação com a matriz polimérica. Se estas saliências ou relevos forem do tipo defeitos, agirão no sentido de armazenar gases ou impurezas que impedirão um melhor contato físico-químico com os constituintes do compósito. Por outro lado, tratamentos específicos, como, por exemplo, descarga elétrica (efeito corona) que alteram a condição energética ao mesmo tempo em que aumentam a rugosidade e área de contato, podem contribuir para uma mais estável e intensa atração entre a fibra e a matriz polimérica.

4.2 Desengraxe

Solventes do tipo cicloexano-etanol na proporção de 1-1 em volume podem ser utilizados por um período de 48 horas para a remoção de gorduras e impurezas naturais contidas nas superfícies das fibras vegetais.

A utilização de acetona também permite a limpeza superficial da fibra, eliminando ceras, pectinas e gorduras solúveis. Entretanto, a acetona pode remover também a lignina presente na fibra, o que em alguns casos pode não ser desejado. A FIGURA 21 apresenta a foto da fibra de coco natural (sem tratamento) representada pela fibra de menor diâmetro e localizada na parte superior, e a fibra lavada com acetona após 72 h, representada pela fibra de maior diâmetro e localizada na parte inferior.

FIGURA 21 – Imagem das fibras de coco natural (fibra de menor diâmetro) e tratada em acetona por 72 h (fibra de maior diâmetro), com 20 vezes de aumento



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Nota: LAPOS - Laboratório de Polímeros e Sistemas da Uesc.

4.3 Alcalino (NaOH)

A solução aquosa de hidróxido de sódio é para a fibra vegetal um agente capaz de alterar sensivelmente a sua estrutura. Uma modificação que o tratamento alcalino pode proporcionar à fibra é a retirada do hidrogênio ligado à cadeia polimérica. Além disso, a solução tem força para remover substâncias que estão localizadas na superfície. Isto permite alterar a rugosidade superficial da fibra e ao mesmo tempo aumentar a ativação química da estrutura, o que resumidamente pode ser entendido como alteração da tensão superficial. O tratamento alcalino pode remover, ainda que parcialmente, a hemicelulose, lignina, ceras e gordura, além de promover cavidades superficiais introduzindo modificações morfológicas do material ligninocelulósico. Isso altera as condições originais da superfície. Desta maneira, se atuar positivamente pode promover um aumento na força de coesão entre a fibra e a matriz polimérica além da maior possibilidade de ancoragem mecânica.

O tratamento alcalino utilizando solução sódica na concentração entre 2 a 10% (em peso) e em tempos diferentes de contato foi testado em fibras vegetais. Observou-se que as superfícies das fibras mostraram-se mais limpas, menos densas e mais rígidas superficialmente e com aspecto mais rugoso. A isto foi atribuído uma remoção das impurezas e ceras presentes originalmente nas fibras (Huang, 2009).

O tratamento alcalino é um dos tipos de tratamentos que pode alterar a condição física da fibra. A razão de aspecto, que é a relação entre o comprimento e o diâmetro da fibra, pode ser alterada pela ação da solução de NaOH. A diminuição da espessura da fibra de maneira a aumentar a razão de aspecto tem significante efeito sobre as propriedades finais do compósito.

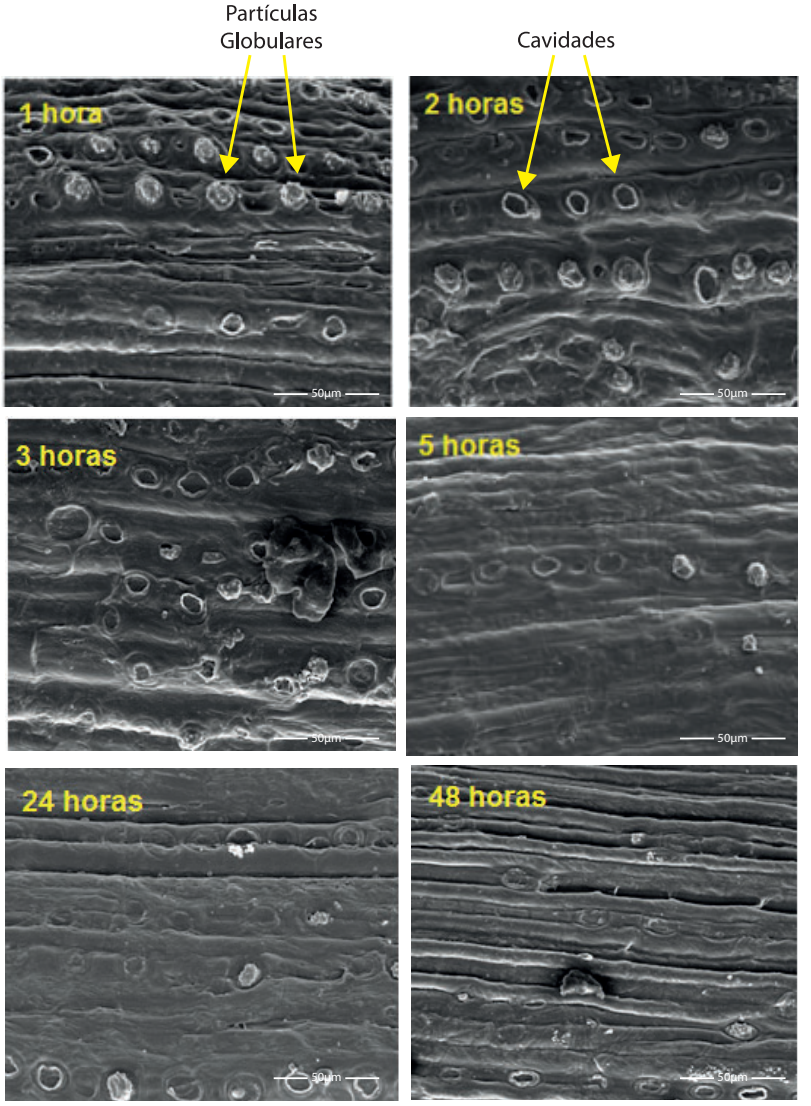
O tratamento da fibra vegetal com baixa concentração de NaOH pode promover a alteração controlada da superfície da fibra, removendo mais seletivamente constituintes origi-

nários da própria fibra. De outra forma, uma solução concentrada age mais agressivamente na modificação da estrutura. Neste sentido, o tempo de contato com a solução também é um fator determinante na modificação da superfície. Soluções alcalinas de hidróxido de lítio e potássio também apresentam efeito similar ao hidróxido de sódio.

Para o caso do tipo de fibra de coco, as partículas globulares das cavidades e as cutículas em forma de camada, que são peculiares e inerentes das fibras de coco, podem ser removidas por ação química. A FIGURA 22 apresenta imagens de fibras de coco com aumento de 1000 vezes e mantidas em repouso em solução de NaOH 20% em peso, por períodos de tempo diferentes. Observa-se, através da figura, que à medida que o tempo de permanência da fibra na solução alcalina aumenta, as partículas globulares e as suas respectivas cavidades são destruídas e tendem a desaparecer. Ao mesmo tempo, a superfície da fibra após 48 horas em solução apresenta sulcos mais profundos revelando a estrutura fibrosa, que se mostra mais saliente e protuberante.

A literatura tem ainda registrado que o tratamento com espécies alcalinas como solução de NaOH, por exemplo, pode afetar as propriedades mecânicas da fibra vegetal. O tratamento químico feito à fibra aumentou consideravelmente a resistência à tração. A modificação das propriedades é dependente das condições do tratamento, tais como, concentração e tempo de contato (Nam, Ogihara, Tung, Kobayashi, 2011, Edeerozey, Akil, Azhar, Ariffin, 2007).

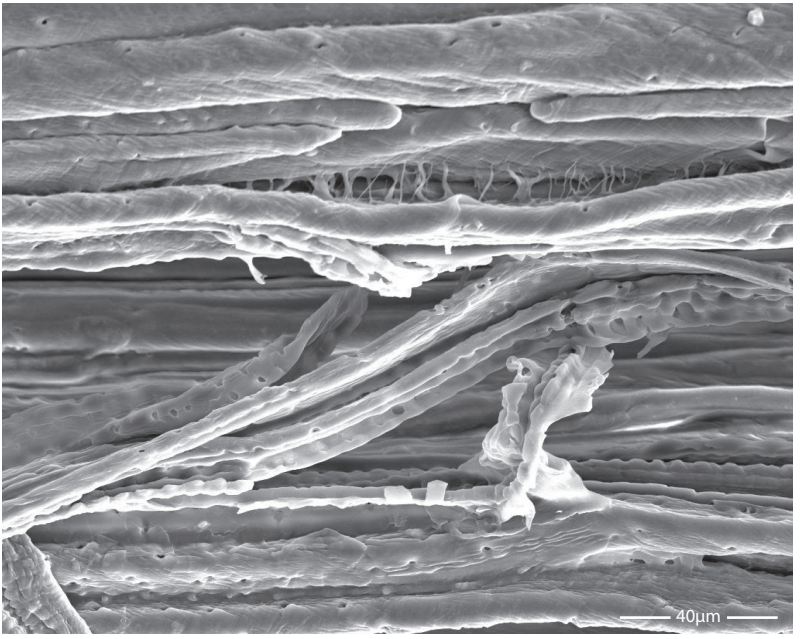
FIGURA 22 – Microscopia eletrônica com aumento de 1000 vezes da fibra de coco em contato com solução de NaOH 25% em peso por diferentes períodos de tempo



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A solução alcalina é suficientemente forte para alterar a estrutura da fibra vegetal. Um período de contato relativamente longo pode destruir completamente a lignina, hemicelulose e celulose, levando a fibra à degradação total da estrutura vegetal. A FIGURA 23 apresenta a fibra de coco submersa em solução de hidróxido de sódio 25% após vinte e oito dias, com destruição parcial e separação dos componentes fibrosos.

FIGURA 23 – Imagem com 1500 vezes de aumento da fibra de coco parcialmente destruída depois de submersa em solução de NaOH 25% por 28 dias



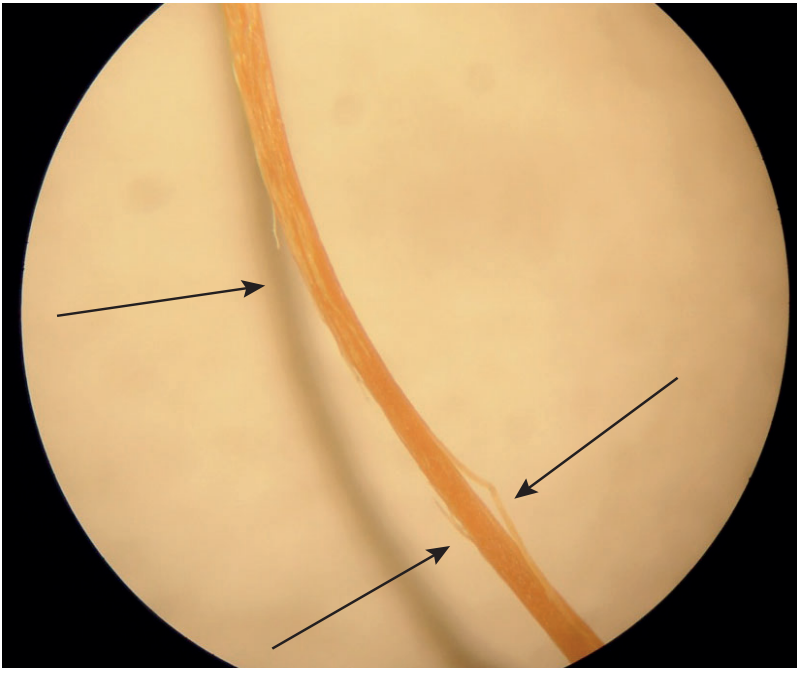
Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A aparência das fibras de coco, após alguns dias em solução aquosa de NaOH 25%, apresenta um desmembramento

das microfibras que estão localizadas na região mais externa do feixe fibroso, conforme ilustrado na FIGURA 23. A ruptura e a separação destas fibras representam a degradação dos integrantes da fibra que envolviam e mantinham coesos todos os constituintes, de responsabilidade da lignina. O ataque químico efetuado pela solução aquosa inicia-se na parte mais externa da fibra e avança em direção ao centro.

A FIGURA 24 apresenta a imagem da fibra de coco imersa em solução aquosa de NaOH 20% em peso, por 28 dias. Observa-se, com o aumento de 20 vezes, que algumas partes da fibra estão se desprendendo da fibra original e segregando-se em fibras de menor diâmetro.

FIGURA 24 – Imagem da fibra com 20 vezes de aumento após contato em solução aquosa de NaOH 20%



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Nota: LAPOS - Laboratório de Polímeros e Sistemas da Uesc.

4.4 Acetilação

Outro método químico para modificar a superfície da fibra e torná-la mais hidrofóbica consiste em tratá-la com grupos funcionais acetila. A ação da acetilação consiste em recobrir com moléculas de natureza mais hidrofóbica os grupos OH da fibra, responsáveis pelo maior caráter hidrofílico. Desta forma, as fibras vegetais se tornariam mais compatíveis com polímeros apolares e poderiam formar compósitos mais resistentes com as poliolefinas, por exemplo.

4.5 Anidrido maleico

Este tratamento químico é largamente utilizado para melhorar as propriedades dos compósitos feitos com fibras vegetais e polímeros. O efeito do anidrido maleico não ocorre apenas na superfície da fibra, mas pode se estender para a matriz polimérica, formando ligações intermoleculares. Alguns trabalhos registraram melhorias nas propriedades mecânicas deste tipo de compósito (Bettini, Bicudi, Augusto, Antunes, Morassi, Condotta, Bonse, 2010, Rozman, Saad, Ishak, 2003, Rozman, Tan, Kumar, Abubakar, Mohd, Ismail, 2000).

4.6 $NaClO_2$

O tratamento da fibra de coco com solução de 0,7% de $NaClO_2$, à temperatura de ebulição, altera a superfície da fibra, transformando-a de um aspecto rugoso para uma superfície mais lisa e suave, isto é, com menor rugosidade. O tratamento com $NaClO_2$, além de remover a lignina presente na fibra, remove as impurezas como ceras e gorduras. As protuberâncias e cavidades em forma de anel presentes e peculiares nas fibras de coco diminuem após o tratamento.

4.7 Enzimas

O uso de enzimas para a modificação da superfície das fibras apresenta vantagem em relação aos processos químicos. Devido à aplicação de enzimas em meio controlado, o processo não produz resíduos e contaminantes agressivos, o que o classifica como ecologicamente mais correto. Entretanto, o uso de enzimas é bastante específico e direcionado para reações muito particulares. Fibras vegetais tratadas com enzimas mostraram aumento de até 45% na resistência à tração do respectivo compósito. O tratamento por enzimas demonstrou remover substâncias gordurosas e saliências superficiais, tornando a superfície mais regular e com menor quantidade de defeitos (Bledzki A.K., Mamun A.A., Volk J., 2010).

4.8 Enxertia (Grafitização)

Sais de sulfato de cobre e $NaIO_4$ foram primeiramente impregnados em fibras vegetais a partir de solução aquosa aquecida, para agirem como iniciadores da reação de enxertia de acrilato e metacrilato. Os resultados mostraram melhores propriedades do compósito, comparado ao polímero puro.

Sais de nitrato de amônia cérico e ácido nítrico foram usados para auxiliar na enxertia de metacrilato na superfície da fibra vegetal. Anidrido maleico também foi enxertado na fibra vegetal, alterando quimicamente a superfície da fibra (Rout, Misra, Tripathy, Nayak, Mohanty, 2001, Rahman, Khan, 2007, Morandim-Giannetti, Agnelli, Lanças, Magnabosco, Casarin, Bettini, 2012).

4.9 Ultrassom

O tratamento físico de ultrassom aplicado à fibra vegetal demonstrou poder destruir parcialmente a superfície da fibra. Devido à agitação, o aquecimento pode gerar uma explosão das microbolhas, atingindo as fibras presentes na superfície.

Isto, localmente, pode produzir temperatura elevada, ondas de choque e quebrar algumas ligações superficiais. O gás retido na superfície da fibra também pode ser expulso, facilitando e permitindo que a molécula polimérica da matriz ocupe a cavidade antes ocupada pela substância gasosa.

Apesar de o ultrassom atingir a superfície da fibra, a resistência absoluta à tração da fibra pode ser modificada, dependendo da amplitude usada no tratamento. Trabalhos práticos observaram que fibras de aramida tratadas com amplitudes maiores que 50 μm apresentaram resistência menor que a fibra não tratada.

O ultrassom usado juntamente com tratamento alcalino demonstrou ser mais eficiente que o tratamento químico isolado. Isto possibilitou uma maior agitação das fibras e consequentemente uma maior penetração e ação da solução alcalina, aumentando a eficiência e a profundidade da ação química (Chen, Yu, Liu, Chen, Zhang, Hai, 2011, Liu, Huang Y.D., Zhang, Jiang, Wu, 2008).

4.10 Oxidação

Fibras de coco foram oxidadas utilizando dióxido de cloro e após tratadas com álcool furfurílico. O tratamento químico oxidou preferencialmente a lignina da fibra. A fibra após o tratamento apresentou coloração amarelo-avermelhada. As fibras apresentaram modificação superficial significativa após oxidação com dióxido de cloro e tratadas com álcool furfurílico. A resistência à tração da fibra oxidada e tratada com álcool foi superior em relação à fibra não tratada e apenas oxidada (Sudhir, Gautam, Arup, 2011).

4.11 H_2O_2

Fibras de coco tratadas com solução de H_2O_2 em meio básico (0.05g de NaOH, 18 ml H_2O_2 a 30% em 100 ml de solução aquosa) transformaram a cor da fibra para um tom amarelado,

indicando que a solução é eficiente para promover a modificação química da superfície da fibra. Importante observar que este tratamento não alterou o diâmetro original da fibra. A avaliação por análise térmica revelou que a fibra tratada com solução de H_2O_2 promoveu um aumento na estabilidade térmica da fibra. As análises de infravermelho mostraram que a fibra sofreu oxidação dos grupos hidroxila (OH), transformando-os em grupos carboxílicos. Isto promoveu uma pequena mudança no potencial catiônico da superfície da fibra (Brígida, Calado, Gonçalves, Coelho, 2010).

.

4.12 Ar quente

Um tratamento tecnicamente simples a ser feito sobre as fibras vegetais consiste em expô-las ao ar por um determinado período de tempo. Trabalhos que submeteram fibras vegetais sob ar quente a 60ºC por algumas horas observaram que o tratamento aumentou as propriedades físicas do compósito em comparação com fibras naturais. A elongação do compósito foi substancialmente menor quando a fibra sofreu o tratamento em comparação com a fibra não tratada. O tratamento com ar aquecido permitiu que a estrutura molecular do compósito pudesse ser melhorada e mais ajustada, isto é, com maior aproximação entre os materiais fibra e matriz. Isso resultou em uma estrutura final com mais baixa energia livre. O tratamento térmico ajudou no conjunto material, permitindo um empacotamento mais fechado, o que se traduz em uma melhor organização e compactação do compósito (Milanese, Cioffi, Voorwald, 2012).

4.13 Impregnação com nanopartículas

A impregnação aplicando-se nanopartículas na superfície das fibras pode alterar as condições originais e promover melhorias em relação as propriedades físicas do compósito. Fibras vegetais foram maceradas em presença de solução de cloreto de cálcio ou carbonato de sódio nanoparticulado e demonstraram uma

melhoria em relação as suas propriedades mecânicas em torno de 10%. As nanopartículas sólidas podem se alojar nos possíveis microporos das fibras criando uma camada superficial mais cristalina.

Nanopartículas de sílica, com tamanhos entre 200 a 300 nm, também podem melhorar a interação das fibras vegetais com a matriz polimérica. A sílica tende a formar uma aderente ligação com o grupamento hidroxila da celulose, favorecida pela própria natureza química dos dois materiais. As nanopartículas ficaram acomodadas sobre a superfície da fibra de maneira aleatória e uniformemente distribuídas, revestindo a superfície com uma monocamada de sílica. Cada esfera de sílica firmemente aderida à superfície da fibra cria um ponto propício com elevado grau de cavidade, o que aumenta consideravelmente a rugosidade superficial da fibra pré-tratada (Wang, Liu, Liu, Zhang, Li, Wang, 2011).

4.14 Impregnação com partículas

A literatura relata o estudo da construção de compósitos com borracha e fibra vegetal, o qual tem investigado a adição de fibra particulada à mistura do compósito. O emprego de fibra vegetal foi comparado com a sílica comercial e negro de fumo. Os resultados revelaram que a adição de fibra não interferiu no tempo de cura do compósito. Os autores sugerem que a fibra vegetal pode ser adicionada ao compósito em até 15 pcr (15 partes de fibra para 100 de borracha – por cem de borracha), sem comprometimento nas propriedades mecânicas do novo material.

A superfície da madeira foi impregnada por partículas de óxido de zinco, a partir de solução de acetado de zinco em presença de trietil amina. Após a impregnação das partículas de zinco, estas foram modificadas com ácido esteárico. O processo resultou em uma superfície altamente hidrofóbica, onde a água não consegue molhar a superfície da madeira, devido à presença de óxido de zinco modificado em sua superfície. Tanto a alta rugosidade que o óxido de zinco proporcionou à nova superfície quanto a

alteração energética superficial para uma situação de mais baixa energia dificultaram o contato da água com a madeira. Assim a superfície tornou-se superhidrofóbica (Kanking, Niltui, Wimolmala, Sambatsompop, 2012, Wang, Shi, Liu, Xie, Wang, 2011).

4.15 Corona

Comercialmente, o processo corona é largamente utilizado para melhorar a impressão de filmes e embalagens termoplásticas. Este tratamento é aplicado para ativar as superfícies principalmente das poliolefinas, aumentando sua tensão superficial para os subsequentes processos de impressão.

O tratamento corona consiste em submeter a fibra a uma descarga elétrica específica por um tempo relativamente curto. Este tratamento é eficiente para promover mudanças, ativando e oxidando a superfície da fibra. A descarga corona, como também é conhecida, mostrou aumentar a compatibilização da fibra hidrofílica com polímeros hidrófobos. A maior dificuldade que este tratamento apresenta está relacionada a modificar objetos tridimensionais, uma vez que a descarga corona possui direções e condições bem definidas para agir sobre superfícies planas.

A vantagem deste tratamento está na possibilidade de alterar o nível de energia e consequentemente na potência do processo corona, o que possibilita como resposta controlar os níveis de ativação superficial. Além disso, o tempo de processo é muito pequeno, permitindo uma alta produtividade. Este tipo de tratamento não gera resíduos indesejáveis.

Trabalhos registraram melhorias significativas nas propriedades mecânicas dos compósitos feitos com fibras vegetais e tratados com descarga corona. A modificação nas propriedades foi condicionada às condições do processo (Ragoubi, George, Molina, Bienaimé, Merlin, Hiver, Dahoun, 2012, Ragoubi, Bienaimé, Molina, George, Merlin, 2010, Pizzi, Kueny, Lecoanet, Massetau, Carpentier, Krebs, Loiseau, Molina, Ragoubi, 2009, Gassan, Gutowski, 2000).

4.16 Plasma

Plasma é uma condição física da matéria onde uma atmosfera gasosa está parcialmente ionizada, isto é, carregada com elétrons e íons positivos.

O tratamento por plasma é um tratamento físico similar à modificação por efeito corona. Enquanto a superfície do material é diretamente atingida por uma descarga energética; no processo por plasma, ela será submetida a uma condição energética previamente estabelecida.

O resultado do tratamento por plasma é a modificação superficial do material. A variedade na modificação pode ser conseguida a depender do tipo de gás utilizado. Os gases mais utilizados para a técnica de modificação por plasma são o hélio, o nitrogênio, o oxigênio e o ar atmosférico. Uma das vantagens do tratamento por plasma está no fato de que a atmosfera gasosa pode facilmente agir sobre superfícies volumosas ou com superfícies em relevo.

O tratamento feito com plasma à fibra vegetal pode aumentar a molhabilidade da fibra. O tratamento pode ser capaz de introduzir grupos químicos em sua superfície, como por exemplo, ácido carboxílico ou éster. Além disso, a rugosidade física da fibra pode ser aumentada, o que promove uma maior área de contato com a matriz do compósito.

O tratamento com plasma, além de modificar a superfície da fibra, pode possibilitar a enxertia de um terceiro polímero à sua superfície, a partir do seu respectivo monômero, evidentemente. Além disso, o plasma possibilita o aumento da concentração de carbono na superfície da fibra e pode diminuir a concentração de oxigênio e nitrogênio adsorvidos.

Em compósitos feitos com ácido polilático e fibras de coco, observou-se que ocorreu um aumento nas propriedades mecânicas do material, quando as fibras foram tratadas com plasma. O efeito foi atribuído a uma maior interação interfacial entre os dois materiais (Jun, Tae, Hwa, Young, Thermal, 2009, Sinha, Panigrahi, 2009, Owolabi, Czvikovszky, 1988).

4.17 Agentes acoplantes

O uso de um terceiro elemento entre a fibra e a matriz polimérica pode gerar propriedades coesivas mais interessantes. O papel que o agente de acoplamento desempenha nos materiais compósitos poliméricos leva em consideração promover maior união entre eles.

Quando a natureza química da fibra e do polímero são semelhantes, naturalmente ocorre uma interação mais compatível, quando estiverem em contato. Quimicamente, irão existir forças de atração entre os materiais e que serão o resultado do balanço energético entre eles. A interação, que é o resultado da atração, neste caso, ficará aumentada pelo fato de os materiais possuírem a mesma natureza, isto é, nível de polaridade semelhante. Se a matriz polimérica possuir certo caráter polar, por exemplo, poderá com maior facilidade promover uma mais forte troca de energia ou uma melhor interação com as fibras vegetais, lembrando que estes materiais naturalmente possuem um acentuado caráter polar.

Evidentemente, existem inúmeras outras situações químicas e também físicas que podem atuar entre os dois materiais em contato. Por exemplo, se submetidos a condições energéticas de agitação ou radiação, se as fibras são compostas com mais ou menos lignina, se nas superfícies estiverem localizadas imperfeições, vazios, materiais resinosos ou ceras, estas apresentarão condições energéticas características e, portanto, propriedades diferentes. As propriedades finais dos materiais serão o balanço em função das possíveis ligações que cada material compósito poderá realizar.

O papel do agente ligante é promover uma maior adesão química entre os materiais. Ele pode agir entre a fibra e a matriz de forma a inibir a fraca energia superficial dos componentes e produzir uma camada mais atrativa energeticamente ao material adjacente. O agente ligante forma uma ponte química entre os materiais, respeitando simultaneamente as diferenças de energia superficial de cada um. Isto irá se refletir na

alteração da molhabilidade da fibra devido à mudança de muitos fatores. O terceiro elemento irá alterar a hidrofobicidade, a tensão superficial, a condição química da superfície e, ao mesmo tempo, permitirá novas ligações que serão de interesse de ambos os materiais constituintes presentes no compósito.

No caso de materiais com polaridades distintas, onde as fibras apresentam caráter polar e uma matriz caráter apolar, é importante um agente ligante apresentar características de ambos os materiais. Para isto, é fundamental que o agente ligante possua uma molécula que contenha dupla natureza ao mesmo tempo, isto é, partes distintas como cabeça e cauda, onde exista acentuada diferença de polaridades entre as duas partes.

Outra possibilidade para promover a adesão entre a fibra e o polímero pode ser a utilização da técnica denominada de enxertia. Este método consiste também em utilizar um terceiro agente externo para modificar ou melhorar a aderência. Para isso é necessário que quimicamente seja inserida artificialmente uma determinada molécula, um átomo ou um grupamento específico. Os elementos serão acoplados nas moléculas da matriz polimérica do compósito ou podem ser enxertados na fibra vegetal. Esta técnica é muito utilizada para o caso de polímeros apolares como o polipropileno o qual pode ser enxertado com anidrido maleico, por exemplo.

Os silanos são muito utilizados para ajudar a unir as fibras e os materiais poliméricos. Eles são hábeis para formar ligações entre materiais orgânicos e inorgânicos, por exemplo. Um dos compostos silanos mais comuns utilizados para fibra vegetal é o trialcoxisilano. O silano pode modificar a energia superficial da fibra tornando-a mais hidrófoba, ajudando a diminuir a absorção de água.

Os Isocianatos são agentes ligantes importantes utilizados na construção de compósitos com fibras vegetais. Eles possuem a capacidade de formar ligações permanentes do tipo covalente com as fibras, o que definitivamente altera as condições superficiais da fibra.

Triazinas também são agentes químicos que formam ligações covalentes com as fibras vegetais. A molécula de celulose é hábil a estabelecer ligações químicas com a triazina, o que altera de maneira substancial as condições superficiais das fibras.

A acetilação é um tratamento químico que pode ser aplicado para proporcionar uma maior estabilidade dimensional à fibra vegetal.

O anidrido maleico é muito utilizado na forma de polipropileno grafitizado, isto é, enxertado na cadeia polimérica. Ele é um compatibilizante que melhora a molhabilidade da fibra vegetal na matriz polimérica de polipropileno e também promove melhorias com relação a adesão entre a fibra vegetal e o polímero.

A lignina é um constituinte natural das fibras vegetais e pode ser utilizado para agir como agente acoplante na construção de compósitos poliméricos. A utilização da lignina permite que as fibras fiquem mais protegidas contra a absorção de água e temperatura.

5

FIBRAS: CARACTERIZAÇÃO

As propriedades físicas e químicas dos materiais são aspectos marcantes e importantes. A sua aplicação prática resulta em benefícios e avanços no campo tecnológico. Além disso, elas podem ajudar a determinar e definir a classe e o tipo de material. A característica específica de cada uma das suas propriedades será a responsável para dar identidade a cada substância em particular.

Para o caso das fibras ligninocelulósicas, cada peculiaridade irá contribuir com a identidade da fibra. A soma das propriedades físicas com as características químicas definirá o tipo de fibra vegetal.

Na identificação dos materiais é muito importante a certeza das análises investigativas. Evidentemente, a determinação de uma amostra por meio de uma análise será mais segura se forem confirmados os resultados alcançados. Um maior número de respostas de um ou mais ensaios ajuda a certificar a investigação científica.

No caso das fibras vegetais, por exemplo, estas podem ser caracterizadas por um grande número de diferentes métodos químicos ou físicos. A depender do método utilizado, os resultados podem variar em relação à facilidade de interpretação das respostas, custo do equipamento, tempo de execução ou apenas indicar ou não a presença de fibras ligninocelulósicas.

Cabe a cada pesquisador definir o tipo necessário de análise, bem como o propósito a que se executa o ensaio. A identificação mais ou menos precisa pode ser significativamente

importante, no sentido de definir qualitativamente os constituintes presentes em uma determinada amostra. Na maioria dos casos, é necessária a comparação entre duas ou mais análises, de maneira a garantir e confirmar as respostas dos ensaios.

Existe, entre as diversas técnicas investigativas, uma diferença em relação à precisão das análises e respostas. No caso dos ensaios auxiliados por equipamentos, como, por exemplo, as técnicas espectroscópicas, obtém-se uma resposta com maior definição. Estas análises resultam em um conhecimento mais exato e seguro do material em estudo. Além disso, estes ensaios analíticos são muitas vezes mais rápidos em comparação com técnicas laboratoriais.

5.1 Caracterização metodológica (técnicas simples)

A caracterização de materiais é um ramo da ciência que permite definir além da natureza própria de cada material, também as suas particularidades químicas e físicas. Para a definição das características de cada tipo diferente de amostra, diversas metodologias podem ser empregadas, desde observações visuais e técnicas simplificadas até registros espectroscópicos.

A importância das técnicas de caracterização está na identificação dos constituintes presentes no material, confirmando o caráter químico e as propriedades de cada amostra analisada. A caracterização ou a identificação dos materiais pode ser dividida em dois grupos. As técnicas metodológicas de análise representam o conjunto de técnicas relativamente simples e muitas vezes de baixo custo. Por sua vez, as técnicas instrumentais abrangem as análises realizadas por meio de instrumentação específica.

No caso de compósitos poliméricos utilizando fibras vegetais, técnicas como microscopia, espectroscopia e avaliação de propriedades físicas e químicas são de grande importância para a caracterização, conhecimento e entendimento destes materiais.

Entretanto, técnicas simples como as técnicas metodológicas de identificação podem ser empregadas para o conhecimento e caracterização das fibras ligninocelulósicas, com relativa rapidez e baixo custo.

Estas técnicas, por serem menos complexas, apresentam uma característica própria quanto à resposta e avaliação dos resultados, pois são codependentes das condições do ensaio e da interpretação do operador. Para isto é necessário que o técnico possua considerável experiência, de forma a garantir uma resposta segura e confiável.

5.2 Técnicas metodológicas

5.2.1 Combustão

As fibras podem ser identificadas utilizando-se o método por chama oxidante (chama azul). Este método, simples e de baixo custo, produz características diferenciadas quanto ao odor, velocidade de queima (rápida ou lenta) e característica do resíduo (fumaça). A combustão é um método que pode ser utilizado para a identificação de inúmeras substâncias. Amostras com considerável quantidade de celulose, por exemplo, produzem um odor característico e fracamente marcante. Além disso, a queima da celulose apresenta uma combustão completa e rápida com desprendimento de fumaça incolor. A queima de algodão oferece um exemplo desta reação, a qual pode servir de parâmetro comparativo para análises. Além disso, a mistura de outras substâncias à celulose pode mascarar e alterar as características da reação em análise, impedindo algumas vezes a sua identificação correta. Este método empírico só deve ser utilizado por técnicos treinados e experientes, observando-se as necessárias condições de segurança.

A resistência à chama que a fibra vegetal apresenta possui um valor relativamente baixo. Por se tratar de um material ligninocelulósico, tem facilidade à combustão. Fibras com maior teor de celulose são mais inflamáveis que fibras com

maior teor de lignina. A lignina fornece à fibra uma maior proteção contra a chama, seguida pela hemicelulose. A celulose é entre os três principais constituintes da fibra a que maior inflamabilidade apresenta. Entretanto, alguns materiais como a sílica ou os sais inorgânicos podem proporcionar um sutil aumento na resistência à chama das fibras vegetais. A estrutura das nanofibras de celulose também contribui para maior ou menor facilidade à combustão. Estruturas com alto grau de cristalinidade e baixo grau de polimerização aumentam a resistência à chama. O grau de polimerização da celulose pode variar entre 15 e 15.000 unidades monoméricas.

A celulose apresenta calor de combustão entre 3.300 a 3.850 cal/g, a lignina tem calor de combustão em torno de 3.700 cal/g e a madeira seca de árvores adultas entre 4.330 a 4.950 cal/g. O calor específico da celulose é 0,32 cal/g°C e da madeira 0,65 cal/g°C.

5.2.2 Solvente

O uso de solventes é um método que permite identificar fibras por intermédio das suas respectivas propriedades de solubilidade. Determinados solventes específicos podem solubilizar tipos específicos de fibras. No caso de fibras celulósicas, estas não são solubilizadas em soluções fracas (5% em peso) de hidróxido de sódio mesmo a quente. Somente macromoléculas de baixo peso molecular podem ser solubilizadas em soluções diluídas. Por outro lado, solução concentrada de ácido sulfúrico pode solubilizar completamente as fibras ligninocelulósicas.

A celulose é insolúvel em água devido à forte energia de ligação que envolve o hidrogênio na estrutura cristalina.

5.2.3 Corantes

O uso de combinações de corantes também pode identificar certos tipos de fibras. Fibras de origem animal, por

exemplo, absorvem bem a corantes ácidos enquanto que fibras vegetais são sensíveis a corantes mais específicos. A solução comercial mais comum para identificação de fibras ligninocelulósicas é o Neocarmin, que se caracteriza por ser uma solução marrom-escura, sem cheiro, e com pH levemente alcalino.

Quando uma fibra vegetal é imersa em uma solução de iodo e cloreto de zinco, por exemplo, a fibra desenvolve uma cor púrpura avermelhada.

5.2.4 Microscopia

Outro tipo possível de identificação de celulose pode ser realizado por meio da técnica de microscopia. Evidentemente que para este tipo de análise é necessária aparelhagem adequada. O aparelho mais utilizado é o microscópio eletrônico de varredura, devido a maior facilidade de preparação de amostra. As amostras de fibra, neste caso, devem ser revestidas com uma camada condutora, na qual geralmente é depositado um fino revestimento de ouro com auxílio de vácuo. Para o caso de microscópio de transmissão, é necessária uma preparação especial da amostra, onde uma fina fatia da fibra deve ser cortada. Devido ao cuidado e a dificuldade em preparar a amostra, isto muitas vezes dificulta o uso deste microscópio para análises deste tipo de material. Microscópio óptico, mais exatamente denominado de lupa, também pode ser utilizado para identificação de fibras vegetais, respeitando, evidentemente, a capacidade de aumento do aparelho.

5.2.5 Absorção de água

O modo de avaliar a capacidade de absorção de água em fibras ou compósitos poliméricos pelo método gravimétrico é uma técnica relativamente simples, mas que necessita de cuidados especiais para a sua execução. É necessária uma balança com considerável precisão além da habilidade do

operador em retirar o excesso de água da amostra momentos antes de ser pesada. O ensaio consiste em pesar a amostra seca, molhar em água destilada, secá-la com o auxílio de papel absorvente e em seguida pesá-la novamente. O cuidado maior está em retirar, de maneira igual e repetida, o excesso de água antes de cada procedimento de pesagem. Em ambientes quentes e secos, podem ocorrer pequenas variações quando esta técnica está sendo aplicada. Se a balança não possuir câmara ou compartimento isolado, o equipamento pode apresentar dificuldade em estabilizar as medidas, devido à evaporação da umidade da amostra durante a operação de pesagem. Durante a realização integral do ensaio, os valores da água absorvida podem ser observados preferencialmente em intervalos de tempos regulares.

No caso de materiais compósitos, a avaliação conjunta do peso e volume do corpo de prova pode revelar a densidade do material. Na medida em que as amostras absorvem água, geralmente elas aumentam o seu volume. Em ensaios específicos, pode-se realizar a avaliação da absorção de vários tipos de meios líquidos, como óleos, solventes ou outros.

A quantidade de água absorvida pelo compósito depende de muitos fatores, que vão desde o tipo de matriz polimérica utilizada, o tratamento da superfície da fibra vegetal, as microcavidades presentes na fibra até a natureza hidrofílica da fibra.

No caso do relevo da superfície da fibra, as microcavidades podem sofrer mudanças pelas ocasionais interações com a matriz polimérica. De um modo geral, quanto maior a interação entre a fibra e a matriz, menores as quantidades de vazios disponíveis, que podem servir para a acomodação ou armazenamento da água, por exemplo. Em muitos casos, a absorção de água diminui com o tratamento feito à fibra vegetal.

As fibras vegetais, por apresentarem duas regiões bem distintas constituídas por lignina e celulose, apresentam interações diferenciadas com a água. As regiões da fibra vegetal

compostas predominantemente por lignina podem assimilar ou acomodar mais água devido a sua estrutura amorfa, enquanto que a estrutura cristalina e consequentemente mais compacta da celulose apresenta maiores restrições à acomodação de umidade.

A propriedade de hidratação da fibra, isto é, a capacidade que a fibra tem em absorver água pode ser definida pela quantidade de água ligada à fibra sem nenhuma aplicação de força externa, além da força gravitacional e pressão atmosférica. A propriedade de hidratação vai depender basicamente de três fatores principais, da capacidade da fibra em ligar-se com a água, a sua característica de reter água e da capacidade de inchamento da fibra (espaço de armazenamento). O principal fator para promover a ligação da água com a fibra é o grupamento químico OH, o qual pode formar ligações químicas com esta. Fibras de coco tratadas com álcool furfural apresentaram uma pobre natureza hidrofílica devido a substituição do grupamento hidroxila pelo álcool furfural, principalmente na superfície da fibra. As estruturas amorfa e cristalina presentes na fibra influenciam fisicamente na maneira de reter e difundir a água, as quais podem acomodar mais ou menos moléculas de água.

Por último, o arranjo físico macroscópico que a fibra apresenta é o principal fator para o maior inchamento da fibra com a água, proporcionando o armazenamento da mesma. Além destes fatores, tanto o tamanho quanto a forma da fibra também exercem influência na capacidade de absorção de água (Sudhir, Gautam, Arup, 2011).

5.3 Técnicas instrumentais

Métodos que utilizam aparelhos para definir as características dos materiais são denominados de técnicas instrumentais. Os instrumentos são específicos para as análises químicas ou físicas e determinam com bastante precisão as condições

da amostra. As técnicas analíticas que utilizam instrumentos definem a natureza do material por meio de avaliação comparativa. A forma física de comparar uma determinada amostra pode ser feita utilizando-se um peso, por exemplo, onde o ganho ou a perda de massa é então estabelecido em relação a um padrão. Outros tipos de análises também utilizam medidas comparativas. Elas podem ser comprimentos de onda, intensidade, calor, entre outras.

Uma forma de registrar a natureza dos grupos químicos, por exemplo, é irradiando sobre o material um determinado feixe de energia. Esta irradiação irá provocar um aumento energético tal na amostra que poderá ser medido pelas condições do instrumento, definindo assim o tipo de grupamento químico presente.

Um exemplo prático é a reação de Bilstein. Quando o cobre metálico é aquecido diretamente em chama oxidante (chama azul), a cor da chama se mantém inalterada. Entretanto, se o metal estiver em contato com cloro (contaminado com PVC, policloropreno...), a chama apresentará uma cor verde brilhante. O que ocorre é uma alteração na emissão energética, na qual o olho humano pode perceber a mudança de coloração. Então, comparativamente com a cor inicial da chama azul, o ensaio pode definir a presença de substâncias que contenham cloro na sua composição.

Tratando-se de técnicas instrumentais que exploram as propriedades físicas, uma técnica valiosa para o estudo das fibras vegetais é a investigação por análise térmica. Este instrumento possui uma balança de quartzo de alta sensibilidade, que pode registrar a perda de peso do material quando submetido à elevação de temperatura. Assim é possível observar o comportamento do material em relação ao calor, definindo com mais precisão em quais temperaturas ocorrem prováveis mudanças.

As técnicas espectroscópicas de análise se baseiam nas propriedades físico-químicas dos materiais e conseguem definir a natureza química dos compostos. Elas se baseiam, de

maneira geral, pelo modo de absorção, espalhamento, reflexão e emissão dos materiais submetidos à análise. Dentre as técnicas utilizadas podem ser citadas: a espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho.

As técnicas espectroscópicas apresentam uma grande vantagem em relação a outras técnicas de caracterização metodológica, pois podem identificar e analisar substâncias em relativo curto espaço de tempo e com considerável confiabilidade. Entretanto, sistemas que contenham mais de uma espécie na mesma amostra podem apresentar resultados sobrepostos, exigindo então a utilização de métodos quimiométricos de separação matemática.

5.3.1 Ultravioleta

A espectroscopia eletrônica denominada de ultravioleta (UV-Vis) é uma técnica de análise que permite identificar espécies, explorando o emprego de radiação luminosa, que incide sobre uma determinada amostra a ser investigada. A técnica está centrada na transmissão eletrônica interatômicas ou moleculares que absorverão a radiação luminosa nas regiões do ultravioleta (200 – 400 nm) e visível (400 – 800 nm). A espectroscopia visível é empregada em sistemas com grupamentos cromóforos (responsável pela cor) e que podem apresentar certa dificuldade de interpretação quando sistemas com mais de um componente gerar bandas sobrepostas. De uma maneira bastante simples, a espectroscopia por UV-Vis é baseada na "cor" ou comprimento de onda que um determinado material é capaz de absorver e consequentemente refletir.

A técnica de análise por ultravioleta consiste em acondicionar a amostra (geralmente em solução ou suspensão líquida) em uma cuba especial, transparente à radiação ultravioleta como, por exemplo, o ***quartzo***. A radiação da luz ultravioleta e/ou visível com um comprimento de onda determinado é feita atravessar a cuba contendo a amostra onde, por sua vez, no

lado posterior, um espectofotômetro irá medir a quantidade de luz e o tamanho do comprimento de onda que foi absorvido e, ao mesmo tempo, o quanto atravessou a amostra em análise. A transmitância será a quantidade percentual de energia que passou pela amostra, e a absorbância o quanto a amostra absorveu de energia inicialmente incidida.

Amostras de fibra de coco mostraram pico de absorção na região próxima a **270 nm**. A substância da lignina é identificada pelo pico a **280 nm**.

Os grupamentos cromóforos oxidados da celulose, como a carbonila e a carboxila, apresentam picos em torno de **230 nm** para as carboxilas, **255 nm** para as carbonilas e **30 nm** para as carbonilas conjugadas.

5.3.2 Infravermelho

A técnica denominada de Espectroscopia Infravermelho (por Transformada de Fourrie) consiste em expressar matematicamente por meio de um gráfico as condições espectrais do material. Ela consegue medir o comprimento de onda e a intensidade de absorção da luz infravermelho de um material em análise. Uma vez irradiada com infravermelho, a resposta é a energia típica de cada frequência de ligação química que está presente em uma determinada amostra. De modo bastante simplificado, a técnica emprega a excitação da ligação química por meio de um feixe de radiação infravermelho e faz uma leitura quantitativa por meio da diferença da quantidade que foi inicialmente irradiado e quanto foi consumido pela ligação química para excitá-la. Cada ligação química vibra com uma frequência bem específica e que corresponde ao nível energético da molécula. Além da própria energia potencial que a molécula possui, a geometria das ligações e as massas dos átomos influenciam na frequência característica das ligações químicas. De maneira mais simplificada, pode-se dizer que cada interação química entre átomos possui uma exata quantidade

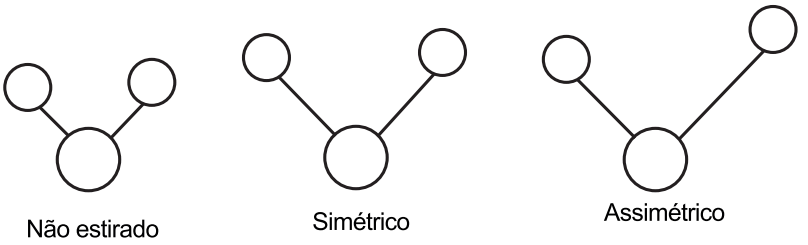
de energia envolvida, que vibra de uma forma determinada, estabelecendo, assim, uma digital química da ligação.

Apesar de esta técnica analisar e medir características das ligações químicas, ela é mais amplamente aplicada para substâncias orgânicas.

Seis tipos de consequências que envolvem a energia de ligação podem ser observados pela técnica de infravermelho, onde cada tipo corresponde a uma forma de vibração entre as ligações atômicas, a saber: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, dobramento angular, torção, balanço e rotação.

Os dois primeiros tipos correspondem ao deslocamento com afastamento e retorno, denominado na literatura de estiramento. Quando o estiramento (FIGURA 25) for igual para ambas as ligações, ele é denominado de **estiramento simétrico**; quando o estiramento desloca mais uma ligação que a outra, é denominado de **estiramento assimétrico**.

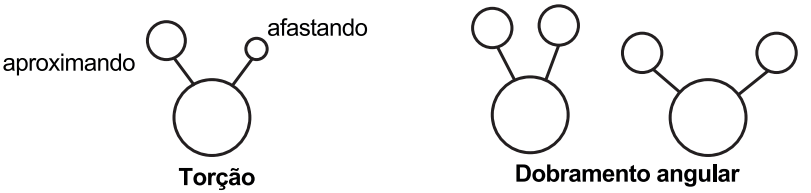
FIGURA 25 – Representação da molécula não estirada e com estiramentos simétrico e assimétrico



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

De outro modo, a vibração pode ocorrer de maneira que as ligações se afastem e se aproximem lateralmente, semelhante ao mecanismo da tesoura (FIGURA 26). Este tipo de frequência é denominado de **dobramento angular**. O quarto tipo de deslocamento da ligação se caracteriza pelo balançar para frente e para traz, de maneira que quando uma ligação está se aproximando, a outra se distancia. Esta vibração é denominada de **torção**.

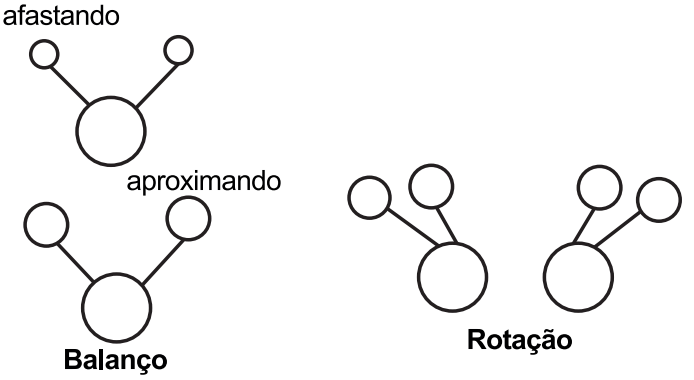
FIGURA 26 – Representação da molécula com torção e dobramento angular



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A vibração do tipo **balanço** é muito semelhante ao tipo torção, com a diferença que no balanço as ligações se aproximam e se distanciam de modo simultâneo, isto é, ambas se deslocam no mesmo sentido. O sexto tipo de deslocamento vibracional das ligações é denominado **rotação**, onde ambas as ligações se deslocam lateralmente para a esquerda e a direita. A FIGURA 27 representa as vibrações de ligação do tipo balanço e rotação.

FIGURA 27 – Representação da molécula com balanço e rotação



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Na prática, esta técnica consiste em inicialmente excitar uma pequena quantidade de material por meio de radiação infravermelho e observar o quanto que foi absorvido pela amostra (absorbância) ou o quanto foi refletido (refletância). O gráfico pode quantificar a energia absorvida ou refletida com valores entre 0 e 100% e qualificar as ligações químicas correspondentes em comprimentos de cm^{-1}, após uma amostra ser submetida a um feixe de radiação infravermelho com diferentes comprimentos de onda. A análise quantitativa exige cuidados para avaliações de amostras, sendo mais empregado nesta técnica o método qualitativo de identificação. Normalmente são utilizados comprimentos de onda entre 4000 a 200 cm^{-1} (2.500 a 50.000 nm) e analisadas quase que exclusivamente ligações do tipo covalentes.

A seguir são apresentados os valores correspondentes às ligações presentes nas fibras vegetais, observados em trabalhos práticos de Rozman, Saad, Mohad Ishak, Ishak (2003), Hemsri, Grieco, Asandei, Parnas (2012), Owen, Thomas (1989), Hassan, Salema, Ani, Abu Bakar (2010), Guimarães, Florini, Silva, Wyppych, Satyanarayana (2009). Saliba, Rodriguez, Morais, Piló-Veloso, (2001). A identificação de ligações químicas pode variar sutilmente em função do tipo de fibra vegetal analisada, como, por exemplo, o valor de 1.270 cm^{-1} para a ligação presente nos anéis guaiacílicos originários da madeira mole e 1.265 cm^{-1} originários de gramíneas.

875 cm^{-1} – Corresponde às unidades hidroxilfenil propano encontradas na lignina.

1.030 – 1.086 cm^{-1} – Corresponde à deformação característica do álcool secundário e éter alifático.

1.200 – 1.250 cm^{-1} – Banda correspondente a elongação da ligação Si-CH_2 no alcano ou elongação da ligação C-C; C-O da celulose e lignina.

1.243 cm^{-1} – Corresponde ao grupamento OH presente na fibra vegetal.

1.278 cm^{-1} – Identificado como originário da ligação presente no anel guaiacila

1.332 cm^{-1} – Identificado como originário da ligação presente no anel aromático sirigila

1.350 a **1.375** cm^{-1} – Banda correspondente a deformação da ligação que pode ser do grupo metil ou da ligação C-H do alcano.

1.422 cm^{-1} – Corresponde à ligação química presente na lignina.

1.424, 1.512 e **1.606** cm^{-1} – Foi observada a vibração e elongação da ligação C=O do anel aromático presente na lignina.

1.415 cm^{-1} a **1.430** cm^{-1} – Associada a ligação C-C de anéis aromáticos e C-H de grupos metílicos.

1.460 cm^{-1} a **1.470** cm^{-1} – Associada a ligação C-H de grupos metílicos.

1.515 cm^{-1} – Corresponde ao anel aromático presente na fibra.

1.542 cm^{-1} – Corresponde à ligação de grupos funcionais amida II presentes no glúten.

1.621 cm^{-1} – Corresponde a elongação da ligação C=O do grupo amida ligado ao N-H e C-N.

1.629 cm^{-1} – Corresponde a elongação da ligação C=O do grupo amida.

1.640 cm^{-1} – Corresponde à ligação de grupos funcionais amida I presentes no glúten.

1.656 cm^{-1} – Associada à ligação C=O de cetonas conjugadas *p*-substituídas.

1.660 cm^{-1} a **1.650** cm^{-1} – Corresponde à ligação C=O conjugada.

1.700 cm^{-1} a **1.670** cm^{-1} – Grupo carbonila proveniente de cetona presente na lignina.

1.704 cm^{-1} – Corresponde à elongação C=O do grupo éster ligado ao grupo carboxílico da lignina.

1.739 - 1742 cm^{-1} – Corresponde ao grupo carbonila presente na hemicelulose C=O

1.760 cm^{-1} a **1.720** cm^{-1} – Grupo carbonila proveniente de aldeído presente na lignina.

2.112 cm^{-1} – Corresponde à elongação da ligação Si-H.

2.331 cm^{-1} – Corresponde à elongação (estiramento) P-O-H presente na casca da cevada.

2.850 cm^{-1} – Está associado à ligação C-H de moléculas alifáticas.

2.885 cm^{-1} – Corresponde à ligação C-H da fibra de coco tratada com solução de NaOH a 1% peso/volume.

2.900 cm^{-1} – Corresponde à ligação C-H da fibra natural sem tratamento.

2.920 cm^{-1} – Está associado à elongação da ligação C-H.

2.936 cm^{-1} – Está associado à elongação da ligação C-H de cadeias alifáticas.

3.000 cm^{-1} – Está associado à elongação da ligação C-H de moléculas aromáticas.

3.300 a **3.700** cm^{-1} – Banda associada ao grupo OH presente na celulose, hemicelulose, lignina e provenientes da água.

5.3.3 XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

A técnica intitulada de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X, conhecida pela abreviatura de XPS, é uma técnica experimental de análise amplamente utilizada para o estudo físico-químico de inúmeras amostras no estado sólido. A técnica se baseia no efeito fotoelétrico que basicamente consiste em incidir um feixe de raios X sobre uma determinada superfície e coletar fotoelétrons que serão emitidos a partir da superfície a ser estudada. Os espectros XPS possibilitam uma análise quantitativa e qualitativa, em camadas da superfície de um a vinte nanômetros, fornecendo informações com relação à análise elementar e as ligações químicas existentes nas camadas superficiais.

A técnica de XPS é uma análise valiosa para a caracterização de superfície de fibras vegetais e análises de superfícies de fibras vegetais modificadas.

5.3.4 Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica capaz de fornecer informações com respeito à estrutura e à dinâmica molecular dos constituintes da fibra. As interações existentes entre as estruturas moleculares podem ser avaliadas e observadas por meio desta técnica. Na ressonância, a energia que é emitida pelo núcleo atômico pode ser transferida na forma de radiofrequência. Esta condição faz com que ocorra uma alteração na orientação dos *spins* nucleares acompanhada de uma mudança quantitativa destes *spins*, em diversos níveis de energia. Em outras palavras, o processo denominado de relaxação ocorre quando a energia incidida é absorvida na região energética, o seu estado excitado é momentâneo, e a energia será assim devolvida de forma que o núcleo retornará ao seu estado de equilíbrio inicial. Então, quando a frequência de ressonância é interrompida, os núcleos atômicos retornarão ao estado energético mais baixo e devolverão a energia sobressalente em forma de radiofrequência. Na ressonância magnética nuclear, os processos de relação nuclear estão relacionados com a espectroscopia, fornecendo importantes informações inerentes à dinâmica molecular das estruturas químicas.

A quantidade dos componentes nas fibras vegetais como, por exemplo, a lignina pode ser avaliada em função do tempo que a estrutura vegetal leva para relaxar. Isto é feito medindo-se o tempo necessário para o *spin* retornar ao seu estado fundamental. A lignina é uma estrutura constituída por anéis aromáticos e interligada entre si, dificultando assim a sua própria mobilidade molecular. Esta característica de enrijecimento das cadeias conduz a um aumento do tempo de relação após a excitação pela energia incidida. Então, de forma comparativa, entende-se que o tempo de relaxação está relacionado com a quantidade de lignina na amostra.

Para a análise das fibras vegetais, a maior vantagem que a técnica de RMN apresenta em comparação com outras técnicas analíticas é o elevado grau de resolução, em especial para a res-

sonância dos núcleos ^{31}P e ^{13}C. O espectro de RMN-^{1}H obtido da lignina apresenta alguns sinais δ (ppm) característicos, a saber:

1.6 – 0.9 ppm – Referente ao hidrogênio em cadeias alifáticas.
6.8 ppm – Unidades aromáticas, guaiacila e sirigila.
104,3 ppm – Correspondentes a unidade sirigila do C-2/C-6
111.6 ppm – Ligações do tipo éter da unidade guaiacila do C-2.

5.3.5 Termogravimetria

A estabilidade térmica, em palavras mais simples, consiste na força contrária a ação do calor, no sentido de se preservar a estrutura e as ligações químicas de um determinado material, quando este for submetido a elevação de temperatura. O calor ou a energia térmica adicionada ao compósito, por exemplo, age no sentido de agitar e distanciar a órbita dos elétrons que estão interagindo nas ligações químicas e mantendo coesa a estrutura do material. Quanto maior a energia térmica, mais agitação eletrônica e maior dilatação do corpo do material ligninocelulósico. Assim, então, uma quantidade excessiva de calor adicionado ao material provoca um afastamento atômico e um distúrbio energético tal que pode levar a destruição definitiva da estrutura do material. Em condições favoráveis, as fibras ligninocelulósicas podem formar reação de combustão.

A maior coesão química entre os constituintes do compósito pode alterar as propriedades térmicas. Uma interação mais coesa entre os elementos atua no sentido de aumentar a sua estabilidade ao calor. Estudos com fibra de coco no tamanho de 50 mesh incorporada ao polietileno de alta densidade mostraram que o material apresentou maior estabilidade térmica quando foi confeccionado com agente de acoplamento específico. O agente acoplante mostrou uma coesão maior entre o polímero e a fibra de coco, resultando em uma estrutura quimicamente mais resistente e com melhores propriedades e resistência ao calor.

A análise termogravimétrica ou termogravimetria é uma técnica instrumental onde, por meio de uma balança de alta precisão, a massa é medida em função da temperatura à qual o material é submetido. A medida gravimétrica é feita por meio de osciladores de campo elétrico denominados de piezoelétricos. O quartzo é um tipo de material piezoelétrico e a sua frequência natural de ressonância é extremamente sensível a alterações de pressão, onde é capaz de perceber mínimas variações de massa.

A análise termogravimétrica possibilita submeter uma determinada amostra de material a uma temperatura constante ou a uma elevação gradativa de temperatura (rampa) durante um intervalo de tempo, registrando a quantidade de massa desprendida no intervalo de tempo. Isto permite determinar a temperatura de decomposição, desidratação, oxidação, combustão, degradação entre outras possíveis.

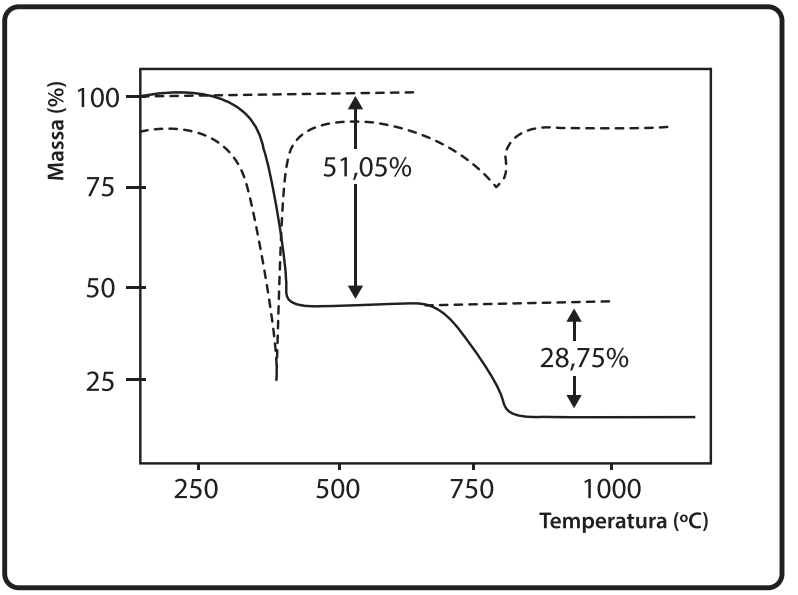
As análises termogravimétricas podem ocorrer com atmosfera controlada, o que permite durante a análise evitar reações indesejáveis ou mesmo permitir reações específicas, como, por exemplo, reações de oxidação e combustão.

As análises termogravimétricas podem ser de três modos (Isotérmica, Semi-isotérmica e Dinânica), revelando informações distintas em relação a cada tipo de análise.

A análise **Isotérmica** permite a determinação da variação ou perda de massa de uma determinada amostra em função da temperatura constante. A análise **Semi-isotérmica** permite que a amostra seja aquecida a uma taxa de temperatura constante, até que ocorra uma variação na massa da amostra. No momento desta mudança, a temperatura permanece constante até a massa estabilizar, quando então a taxa de temperatura retoma o seu aumento. A análise **Dinânica** permite que a amostra seja aquecida de maneira programada, isto é, a amostra é aquecida com uma taxa constante (5-10 ºC/min) até um valor determinado.

A FIGURA 28 representa o resultado de uma análise termogravimétrica de uma amostra genérica, com perda de massa em duas temperaturas diferentes.

FIGURA 28 – Representação genérica de uma análise por termogravimetria



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Fibras vegetais apresentam três situações bem distintas, referentes à degradação térmica dos seus principais constituintes. Para a **hemicelulose**, o pico de degradação pode ocorrer na faixa entre 200 a 260 °C. A hemicelulose é entre os principais constituintes da fibra a molécula mais suscetível à degradação por elevação de temperatura. Apesar de a sua natureza química ser semelhante à celulose, duas características principais fazem da hemicelulose o constituinte mais sensível à decomposição por exposição à energia térmica. A primeira relaciona-se que a hemicelulose não apresenta a sua estrutura molecular organizada, como acontece com a cristalinidade da celulose. Por estar na condição amorfa, a aleatoriedade das macromoléculas facilita a separação e destruição da sua estrutura, através da energia térmica adicionada ao sistema. A segunda corresponde ao seu

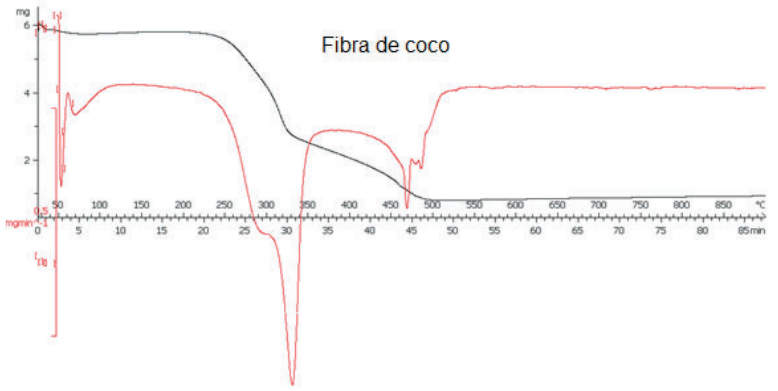
peso molecular que é inferior ao da celulose, corroborando para uma mais fácil destruição da cadeia polimérica.

A **Celulose** é o segundo principal componente na escala crescente de resistência ao calor. Ela tem a temperatura de degradação entre 240 a 350 ºC. As condições de arranjo molecular influenciam a resistência da celulose. A região amorfa exige menor quantidade de energia, principalmente por estar aleatoriamente disposta ao acaso. A forma organizada ou cristalina necessita de uma quantidade adicional de calor para primeiro destruir a organização do empacotamento macromolecular e posteriormente a estrutura química da molécula propriamente dita.

A **lignina** é uma estrutura especial entre os principais componentes da fibra vegetal. A temperatura de degradação da sua estrutura é a mais alta entre as demais estruturas. A decomposição térmica da lignina pode iniciar a **280** chegando até 500 ºC. De um modo geral, a estrutura da lignina é composta por grupamentos fenólicos que estão interligados entre si, o que, consequentemente, resulta na estrutura mais resistente à degradação por calor.

A fibra de coco foi analisada segundo a técnica termogravimétrica e está apresentada na FIGURA 29. Podem-se observar, através do gráfico, dois picos bem definidos. Na temperatura em torno de 330 ºC, o evento é atribuído à degradação da celulose e o pico menor próximo a 470 ºC atribuído à degradação da lignina.

FIGURA 29 – Resultado da análise térmica gravimétrica da fibra de coco



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

5.3.6 Análise Térmica-Dinâmico Mecânica (DMTA)

A análise das propriedades mecânicas de materiais que envolvem a adição simultânea de uma determinada força mecânica e oscilatória é conhecida como **Análise Dinâmico Mecânica (DMA)**. A Análise Dinâmico Mecânica somada a adição de energia térmica denomina-se **Análise Térmica-Dinâmico Mecânica** (DMTA). Esta técnica de análise é uma ferramenta de grande precisão para o estudo de materiais compósitos. Nela, por aplicação de uma deformação sinusoidal ou senoidal, mede-se a força resultante transmitida pela amostra, a qual com auxílio de uma analisador mecânico dinâmico pode se traduzir nas medidas das propriedades viscoelásticas dos materiais.

Neste tipo de análise, pode-se impor ao sistema diferentes tipos de solicitações mecânicas, sendo as mais comuns a flexão a três pontos, tração-compressão, torção e cisalhamento.

A DMTA estuda a dependência de temperatura das propriedades viscoelásticas e determina o valor de damping

e o módulo de elasticidade aplicando-se uma força oscilatória sobre a amostra. Para o caso específico dos polímeros, os módulos dinâmicos mecânicos variam bruscamento em função da temperatura. Considerando os três parâmetros obtidos por intermédio desta análise (**módulo de armazenamento** (E'), **módulo de perda** (E") e **amortecimento tan δ**), podem ser obtidas importantes informações com relação a mobilidade comportamental das macromoléculas. Isto permite correlacionar as propriedades físicas como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, fadiga, rigidez, grau de reticulação ou ligações intermoleculares, módulo e amortecimento.

O módulo de armazenamento é uma informação que relaciona a capacidade do material em assimilar e distribuir entre si a energia adicionada ou imposta a ele. A capacidade elástica do material irá oferecer mais condições de armazenamento de energia, relacionando-se então o módulo de armazenamento com a sua deformação elástica. O módulo de perda, por sua vez, define a dissipação de energia consumida pelo trabalho de deslocamento do material. Ele está relacionado com a quantidade de energia necessária para permitir a viscosidade (permanente) do material em análise.

Entre as diversas propriedades, a técnica da DMTA é muito utilizada para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), pois é um método direto de medição. Além disso, este método permite a determinação de transições secundárias que estão relacionadas com a relaxação de grupos laterais (ou parte destes) da cadeia polimérica, além da temperatura de fusão de polímeros semicristalinos.

Para o caso dos polímeros, suas propriedades dinâmico-mecânicas são altamente dependentes da temperatura, em função da elevada sensibilidade ao calor que as macromoléculas possuem. No local em que o módulo de armazenamento (E') forma um ponto de inflexão, a curva de amortecimento (tan δ) passa por um máximo, onde este coincide exatamente com a temperatura de transição vítrea da região cristalina.

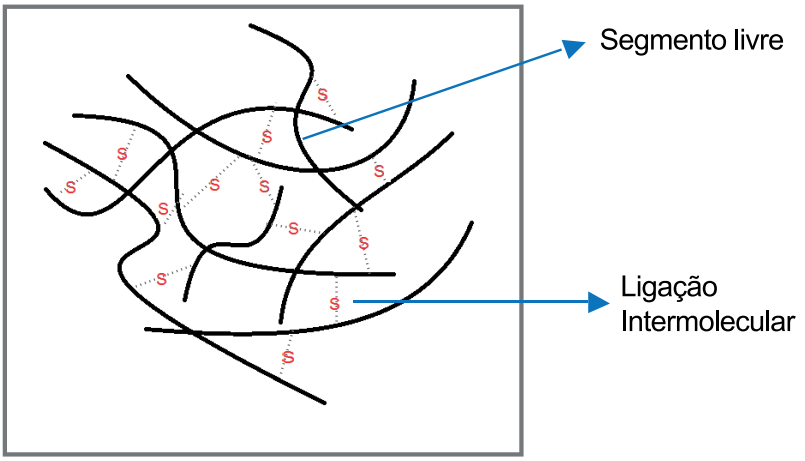
O amortecimento tem valor máximo, exatamente porque neste evento iniciam-se os movimentos das cadeias ou segmentos destas.

A mobilidade molecular dos polímeros pode ser afetada pelo grau de ligações intermoleculares que irão reticular a massa molecular. Neste caso, um segmento mais imóvel poderá armazenar maior quantidade de energia em relação a um segmento mais livre ou com menor grau de interligações. Desta forma, cada vez que um segmento rígido aumenta o seu grau de mobilidade, a energia em excesso é dissipada em forma de calor.

Outra forma de determinar a temperatura de transição vítrea por este método está relacionada com o comportamento do polímero em relação ao módulo de perda. O módulo de perda (E") apresenta um pico máximo em determinadas temperaturas, pouco inferiores ao pico máximo da curva de amortecimento (tan δ). O valor máximo no E" é atingido na temperatura tal em que o valor máximo de dissipação de calor por unidade de deformação se desenvolve. Então, na condição de baixa frequência, isto é, 1 Hz, a temperatura estará muito próxima à temperatura de transição vítrea do material em análise.

Entretanto, para o caso de compósitos ou polímeros termofíxos, como, por exemplo, resinas e elastômeros reticulados, a mobilidade e o comportamento das cadeias da matriz polimérica podem ser influenciados severamente pelo grau de interligações entre as cadeias ou pela presença de outras substâncias, como cargas, plastificantes e lubrificantes. A presença de ligações intermoleculares forma uma ponte entre as cadeias adjacentes, de maneira a amarrar e impedir uma maior mobilidade molecular da estrutura principal, permitindo assim apenas uma movimentação parcial, correspondendo somente ao segmento situado entre as ligações de reticulação. A FIGURA 30 representa uma quantidade de oito macromoléculas que estão reticuladas entre si. Como a reticulação foi realizada com o auxílio do enxofre, pode ser denominada popularmente como vulcanização.

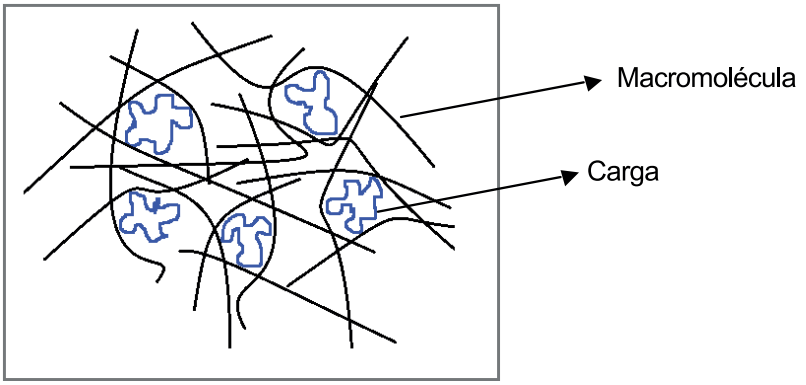
FIGURA 30 – Representação de matriz polimérica reticulada com enxofre (vulcanizada)



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A presença de cargas também pode afetar consideravelmente a habilidade de deslocamento da cadeia. As cargas classificadas como cargas de refoço interagem mais fortemente com a matriz polimérica, unindo-se às suas cadeias, de maneira a formar um anexo ligado ao corpo molecular. As cargas ditas de enchimento ainda que não interajam quimicamente com as macromoléculas (ou façam uma sutil união com estas) impedem fisicamente a atração simultânea entre as moléculas, aumentando o afastamento entre estas. A FIGURA 31 representa uma quantidade de oito macromoléculas que estão incorporando cinco partículas de carga.

FIGURA 31 – Representação de um compósito polimérico com carga particulada



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Conforme já mencionado, a obtenção de transição vítrea e de diversas propriedades dos materiais pode ser obtida pela técnica da DMTA. Entretanto, para o caso de materiais compósitos poliméricos, os valores obtidos como pico máximo de amortecimento (tan δ) e módulo de perda (E") geralmente não coincidem, o que pode apresentar diferenças na determinação das propriedades em estudo.

5.4 Classificação das fibras

Fibras são materiais há muito tempo conhecidos e utilizados pelo homem. Elas se caracterizam por apresentarem dimensões de comprimento, muitas vezes maior que o seu diâmetro. Estes materiais podem ser utilizados na forma de fios, para a confecção de tecidos, em forma de linha e cordas ou na forma de lã, para tecidos de isolamento térmico ou outras aplicações.

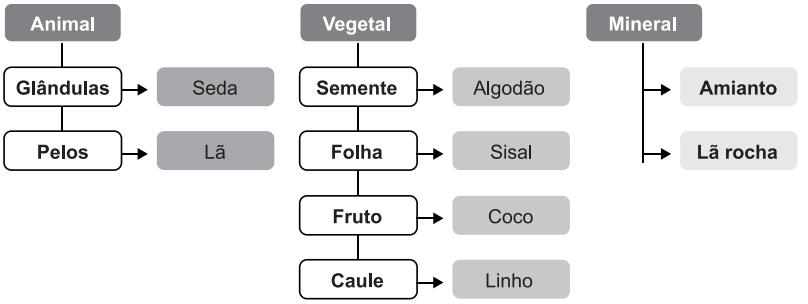
A forma de agrupar e classificar as fibras traz o benefício profissional voltado para a sua utilização ou aplicação prática. De uma maneira ordenada, estes materiais podem ser

mais facilmente comparados entre si, aludindo para obtenção, propriedades e aplicações que possam possibilitar futuros usos destes materiais. A ordem classificatória permite organizar o material, isso no que diz respeito a sua origem e consequentemente produção, fonte de matéria-prima renovável ou não e natureza mais ou menos biodegradável. Em síntese, uma ordenação dos materiais fibrosos estabelece uma posição relativa a este grupo, baseando-se na natureza intrínseca do próprio material.

As fibras podem ser classificadas inicialmente em dois grandes grupos, que podem ser subdivididos quanto a sua natureza – natural ou sintética; quanto a sua origem – animal, vegetal ou mineral (FIGURAS *32*, *33*). Além disso, as fibras naturais de origem animal ou vegetal podem se diferenciar quanto ao local onde são encontradas. As de origem animal podem ser provenientes de glândulas específicas, como, por exemplo, o bicho-da-seda ou ser encontradas a partir da epiderme, como o pelo ou a lã. As de origem vegetal podem ser provenientes de diferentes partes da planta vegetal, partindo da semente até o caule.

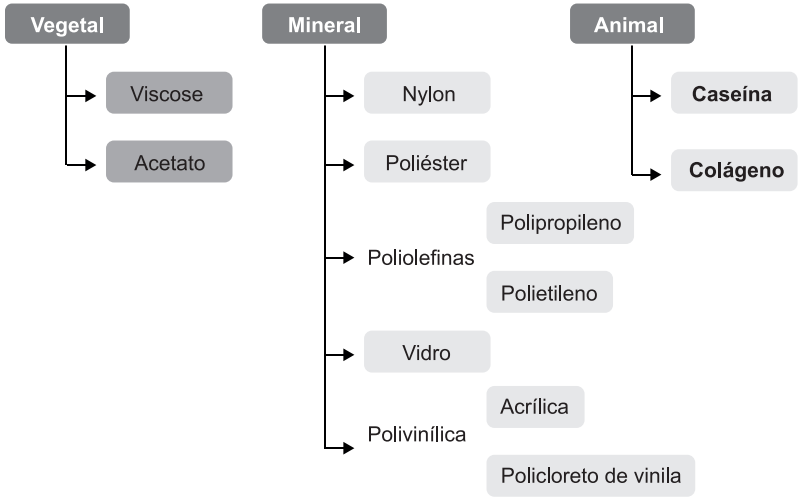
As fibras sintéticas, por sua vez, podem ser classificadas a partir da sua origem vegetal ou mineral. Elas apresentam uma pequena diferença em relação ao modo como são processadas para a sua obtenção, isto é, podem ser modificadas parcialmente a partir de uma fibra natural, como, por exemplo, o acetato, que é originário a partir da celulose, ou podem ser construídas totalmente artificiais, como é o caso do polipropileno.

FIGURA 32 – Classificação de algumas fibras NATURAIS quanto a sua origem e localização



Fonte: produzido pelo autor.

FIGURA 33 – Classificação de algumas fibras SINTÉTICAS quanto a sua origem



Fonte: produzido pelo autor.

5.5 Propriedades físicas, mecânicas e composição das fibras vegetais

Algumas fibras vegetais foram examinadas e medidas em relação as suas características. Suas propriedades físicas (densidade, comprimento médio, diâmetro e ângulo helicoidal), mecânicas (resistência, módulo e elongação) e composição (celulose, hemicelulose, lignina, pectina e extrativo) foram avaliadas, definidas e estão dispostas nos TABELAS 1, 2 e 3. Evidentemente por se tratar de um material vegetal, os valores estabelecidos correspondem a uma média dos valores observados, podendo haver variações entre estas respectivas propriedades estabelecidas.

De um modo especial, as fibras da folha do abacaxi apresentam algumas propriedades diferenciadas, em virtude do seu alto conteúdo de celulose e baixo ângulo formado pelas nanofibras. O diâmetro médio da fibra da sua folha varia entre aproximadamente 10 a 65 μm, dependendo do tipo de processo utilizado para a separação das fibras. O processo utilizando o moinho de bolas pode separar as fibras com dimensões bastante delgadas.

A resistência e o módulo específico, que são os valores absolutos divididos pela densidade da fibra, são similares e até superiores quando comparados à fibra de vidro.

Apresentamos a seguir os valores de densidade das fibras de aramida, de vidro e de carbono de modo a se estabelecer uma comparação em relação às fibras vegetais.

- Fibra de aramida – 1,4 g/cm^3,
- Fibra de vidro (tipo E ou S) – 2,5 g/cm^3
- Fibra de carbono – 1,7 g/cm^3.

TABELA 1 – Propriedades físicas das fibras vegetais

Tipo	Densidade (g/cm³)	Comprimento (mm)	Diâmetro (μm)	Ângulo helicoidal
Abacá	1,3 - 1,5	2 – 8		
Abacaxi (folha)	1,4	50	10 - 65	6 – 14
Alfa	0,90			
Bagaço de cana	1,25	10 – 400	10 - 35	
Bambu	0,6 – 1,1	1,5 – 4	25 - 40	
Banana	1,35	20 – 900	12 - 250	11
Coco	1,1 – 1,4	20 – 150	10 - 460	40 – 50
Algodão	1,5 – 1,6	10 – 60	10 - 45	20 – 34
Cânhamo	1,4 – 1,5	5 – 55	25 - 500	6,2
Curauá	1,4	35	7 - 10	
Juta	1,3 – 1,5	1,5 – 120	20 - 200	7 – 9
Kenaf	1,4	2 – 6		
Linho	1,4 – 3,0	5 – 900	12 - 600	5 – 10
Palma (curta)	0,7 – 1,55	17 – 30	150 - 500	
Palma (longa)	0,7 – 1,5	50 – 300	200 - 360	
Piaçava	1,4			
Rami	1,0 – 1,5	50 – 1200	20 - 80	7 – 8
Sisal	1,3 – 1,5	50 – 900	8 - 205	10 – 22

Fonte: Adaptado de: Dittenber, GangaRao, 2012; Hassan, Salema, Ani, Abu Bakar, 2010; Faruk, Bledzki, Fink, Sain, 2012; Bledzki, Gassan,1999.

TABELA 2 – Propriedades mecânicas das fibras vegetais

Tipo	Resistência Tração (MPa)	Módulo Young (GPa)	Elongação na ruptura (%)
Aramida	3000	65	3,3 – 3.7
Vidro - E-glass	2000 - 3500	70 - 76	1,8 – 4,8
Vidro - S-glass	4500	85	2,8
Carbono	4000	230	1,4 – 1,8
Abacá	400 – 980	6.2 – 80	1,0 - 10
Abacaxi (folha)	400 - 1600	60 - 80	

(Continua)

(Conclusão)

Tipo	Resistência Tração (MPa)	Módulo Young (GPa)	Elongação na ruptura (%)
Alfa	35	22	5,8
Algodão	280 – 800	5 – 12	3 - 10
Bagaço de cana	222 – 290	17 – 27	18
Bambu	140 – 800	11 – 32	2,5 – 3,5
Banana	500 - 900	12 - 32	1,5 - 9
Cânhamo	270 – 900	23,5 – 90	1 – 3,5
Coco	95 – 230	2,8 – 6	15 - 51
Curauá	87 – 1150	11,8 – 96	1,3 – 4,9
Cânhamo	310 - 750	30 - 60	
Linho (flax)	340 – 2000	25 – 103	1,2 – 3,3
Henequen	430 – 570	10 – 16	3,7 – 5,9
Juta	200 – 800	8 – 78	1 – 8
Kenaf	223 – 930	14,5 – 53	1,5 – 3,5
Palm	80 – 248	0,5 – 3,2	17 - 25
Piaçava	134 – 143	1,07– 4,6	7,8 - 22
Rami	400 – 1000	24,5–130	1,2 - 4
Sisal	80 – 840	9 – 38	2 - 7

Fonte: Adaptado de: Dittenber, GangaRao, 2012; Hassan, Salema, Ani, Abu Bakar, 2010; Faruk, Bledzki, Fink, Sain, 2012; Bledzki, Gassan,1999.

TABELA 3 – Composição das fibras vegetais

Tipo	Celulose (% p/p)	Hemicelulose (% p/p)	Lignina (% p/p)	Pectina (% p/p)	Extrativo (% p/p)
Abacá	56 – 63	20 – 25	7 – 13	1	3
Alfa	45,4	38,5	14,9		2
Algodão	82,7– 92,7	5,7	2	1 – 5,7	0,6
Bagaço de cana	32– 55,2	16,8	19– 25,3		
Bambu	26 – 65	30	5 – 31		
Banana	63– 67,6	10 – 19	5		

(Continua)

(Conclusão)

Tipo	Celulose (% p/p)	Hemicelulose (% p/p)	Lignina (% p/p)	Pectina (% p/p)	Extrativo (% p/p)
Cânhamo	68– 74,4	15 – 22,4	3,3 – 10	0,8- 0,9	0,7- 0,8
Coco	32– 43,8	15 – 20	40 – 45	3 - 4	2 – 3
Curauá	70,7– 73,6	9,9	7,5 – 11,1		
Linho	62 – 72	16,7 – 20,6	2 – 5	1,8- 2,3	1,5– 1,7
Henequen	60– 77,6	4 – 28	8 – 13,1		0,5
Juta	59– 71,5	13,6 – 20,4	11,8 – 13	0,2– 0,4	0,5
Kenaf	31 – 72	20,3 – 21,5	8 – 19	3 - 5	
Palm	60 – 65		11 – 29		
Piaçava	28,6	25,8	45		
Rami	68,6– 85	13 – 16,7	0,5 – 0,7	1,9	0,3
Sisal	60 – 78	10 – 14,2	8 – 14	0,8 - 10	0,3 – 2

Fonte: Adaptado de: Dittenber, GangaRao, 2012; Hassan, Salema, Ani, Abu Bakar, 2010; Faruk, Bledzki, Fink, Sain, 2012; Bledzki, Gassan,1999.

6
COMPÓSITOS

6.1 Histórico dos materiais compósitos

Desde os tempos mais remotos, os materiais sempre fizeram parte da vida das civilizações. A sua importância desde estas datas foi primordial tanto para a sobrevivência dos indivíduos quanto para o conforto e desenvolvimento de nossa sociedade atual. As primeiras observações sobre os primitivos materiais e os primeiros estudos relativos a eles demonstraram que materiais com maior performance podiam transmitir um melhor desempenho durante o seu uso, ao mesmo tempo em que garantiam aplicabilidades para as quais estavam sendo empregados. Nesse sentido, a inteligência do homem se empenhou em otimizar a aplicação dos materiais e, ao mesmo tempo, observar o seu desempenho. A FIGURA 34 demonstra o uso de pigmento específico que foi utilizado para expressar uma ideia.

FIGURA 34 – Pintura rupestre, Vale do Catimbau, Pernambuco, Brasil

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Não tardou muito para que estes esforços mostrassem características específicas de cada material, diferenças na maneira de fabricação e os benefícios da associação de dois materiais diferentes. Neste último caso, a história clássica nos relata que a mistura de argila e fibras vegetais (palha) garantia uma construção resistente e sólida e que podia servir de habitação segura e relativamente mais confortável. A história e o desenvolvimento não pararam de somar relatos e esforços nesse sentido e algum tempo depois, surgiram as organizações industriais de produção. Estas estruturas produtivas foram as maiores responsáveis neste contexto, beneficiando e oferecendo de imediato maior conforto a uma grande parcela da população. A fabricação industrial do papel é um exemplo disso. A partir de um caule fibroso de um tipo de junco egíp-

cio (o papiro), inicialmente esmagado e secado em cuidadosas condições, chegamos hoje ao papel branco para impressão constituído de fibras vegetais e carga especial.

FIGURA *35* – Planta de junco

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Os esforços e a pesquisa, associados com a produção desses novos materiais que estavam emergindo, foram somando-se com o passar do tempo. Isso levou à melhoria da técnica de produção e ao aperfeiçoamento dos materiais. Assim, tomou-

se conhecimento cada vez mais das propriedades conhecidas e específicas de cada tipo diferente de material. Novos materiais apareceram com desempenho mais especiais e com aplicações cada vez mais pontuais, oferecendo a todos a oportunidade de usufruir um maior bem-estar. Estas novas associações de materiais estavam formando uma nova classe que não demorou a ser denominada de compósitos.

A origem dos materiais compósitos faz parte da história humana na tentativa de proporcionar mais conforto; desde os primeiros contatos com a natureza, o homem tentou a observação e o domínio na construção de seus objetos. Neste caminho, aplicavam-se esforços, buscando melhores propriedades ou combinações de propriedades que poderiam ser proveitosas. Os primeiros registros históricos, mais particularmente da civilização egípcia, revelam que materiais cerâmicos na combinação de argila com madeira ou bambu, usados como material reforçante, eram as primordiais tentativas para o desenvolvimento dos materiais cerâmicos compósitos.

Os primeiros registros relatam que os materiais sempre despertaram no homem o desafio pela evolução e domínio na manufatura dos materiais. Evidentemente que muitas observações em relação às primeiras tentativas ficaram sem respostas no início dos primeiros desenvolvimentos. Os trabalhos práticos mostravam e provavam que os materiais podiam ter comportamentos diferentes em função de muitos fatores e dependiam principalmente das condições diversas nas quais eram manufaturados. O entendimento e o estudo do comportamento dos materiais foram então despertados pelas propriedades variadas que um mesmo material podia apresentar.

De onde se têm registros, a ciência dos materiais teve seu início marcado quando se tentou estudar e elucidar a propriedade frágil de alguns metais. Era curioso a variação do comportamento das espadas feitas pelos artesãos romanos. Este material metálico tinha função estratégica na conquista

e proteção de territórios e por isto recebeu dedicação especial por parte dos primeiros homens que se empenharam aos estudos e observações. Também alguns utensílios cerâmicos que eram utilizados para fins específicos, como culinária, armazenamento ou embalagens, faziam parte do desafio de construir novos materiais.

No campo dos metais, os soldados antigos observaram que algumas espadas utilizadas nas batalhas quebravam mais fáceis que outras, feitas aparentemente da mesma maneira. Este fato intrigante despertou a atenção de pessoas que se dedicaram a avaliar o fato, ainda mais em se tratando de um estudo estratégico para o uso de defesa militar. Observações então foram feitas e constatou-se que algumas espadas quando fundidas eram colocadas em contato direto com o carvão de madeira, que na ocasião era a fonte de combustível usada na queima para a fundição do metal. As conclusões na época foram corretas em determinar que o aço que incorporava maior quantidade de carbono tornava-se mais frágil e quebradiço. Nascia assim a observação e o estudo da ciência dos materiais.

Evidentemente, os materiais sempre estiveram presentes na história da evolução humana, ou pela necessidade de produzir energia pela queima ou pela própria natureza humana em dominar e desenvolver artifícios de maiores aplicações.

No campo mais específico dos materiais compósitos feitos com fibras, a história relata fatos curiosos. Encontram-se registros de que no final do século XVIII era possível a produção industrial de fibras de vidro na França. A técnica consistia em disparar uma flecha, na qual havia sido previamente mergulhada em vidro fundido, formando um fio após a sua passagem. Alguns anos mais tarde, exatamente durante a Primeira Guerra Mundial, a Alemanha produziu fibras de vidro para a substituição de fibras de amianto, inovando em tecnologia e na caminhada por novas propriedades dos materiais.

No campo destes materiais fibrosos, observa-se que Tomas Alva Edson produziu as primeiras fibras de carbono a

partir de material celulósico. Obviamente elas eram muito duras e frágeis, mas juntamente com Joseph Swan, fundaram a Edson-Swan United Eletric Company, para quem vão os créditos da primeira fiação de fibra sinteticamente carbonizada.

Em 1909, com o surgimento da resina fenólica, Baekland trouxe para a sociedade o material conhecido popularmente como baquelite. O novo material que podia ser moldado por processamento relativamente simples despertou o desejo de muitas aplicações em aparelhos e utensílios, apesar de que seu comportamento frágil limitava a sua aplicação em alguns campos da engenharia. A solução não tardou a aparecer, e a mistura com pó de madeira promoveu uma verdadeira revolução tecnológica, permitindo a construção de inúmeros utensílios que chegaram até o rádio, o telefone e os automóveis.

FIGURA 36 – Equipamento de telefone construído com baquelite e pó de madeira

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Entretanto, no ano de 1937, Bruynei se dedicou a estudar o uso de novos materiais plásticos para a construção de aeronaves, buscando um melhor desempenho com relação às propriedades mecânicas e autonomia, focando basicamente na diminuição do peso. Muitos trabalhos apontaram para as resinas fenólicas, que misturadas à serragem de madeira produziam peças moldadas de razoável leveza e resistência. Na tentativa de melhorar suas propriedades, Bruynei buscou utilizar fibras vegetais longas e até cordas, usando o mínimo de resina, apenas para manter as fibras unidas.

No ano seguinte, Gordon também estudou novos materiais compósitos poliméricos para aplicações na indústria naval. Utilizando fibras vegetais de linho, que por um golpe de sorte foram provenientes de uma indústria de roupas onde um de seus alunos mantinha acesso facilitado, Gordon construiu e mediu as propriedades de compósitos com resina fenólica. A resina fenólica moldada a quente com fios de linho orientados foi provavelmente o primeiro compósito polimérico de alto desempenho. Barras de 10 metros de comprimento foram produzidas, com o pensamento voltado para utilizá-las em armações e estruturas civis; entretanto, o material foi aplicado para a construção da fuselagem e asas de aviões. As peças eram moldadas a baixa pressão, o que muito provavelmente permitiu o surgimento de inúmeros defeitos, devido à geração de bolhas e pequenos poros no seu interior, limitando assim a sua maior resistência mecânica. Dezesseis anos mais tarde, eram produzidas asas de aviões com fibras de amianto e moldadas a vácuo. A partir daí, os estudos avançaram no campo das fibras e em 1954 foi construída uma fibra monocristalina de alto desempenho, com o nome genérico de "whiskers". Surgiram em paralelo as fibras sintéticas de poliamidas, com particulares propriedades, leveza, relativo baixo custo entre inúmeras outras propriedades.

Em tempos modernos, entretanto, uma grande preocupação com a utilização e produção de materiais compósitos

está direcionada a materiais oriundos de fontes renováveis, com mais baixo custo e ecologicamente mais corretos, não esquecendo, evidentemente, das suas propriedades específicas.

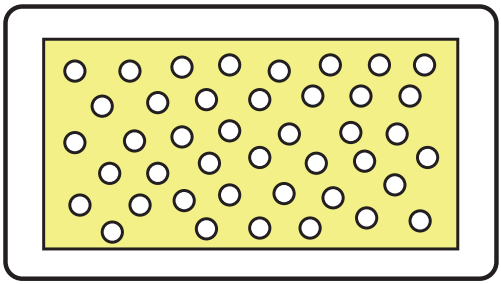
A utilização de fibras vegetais na construção de novos materiais compósitos tem oferecido à sociedade científica um caminho bastante interessante e promissor. As fibras vegetais atendem a inúmeros requisitos tecnológicos, principalmente quando o assunto relaciona-se ao cuidado ambiental e sustentabilidade. A biodegradabilidade, o baixo custo de produção, a facilidade e oferta de matéria-prima, a resistência ao desgaste, a baixa abrasividade em equipamentos de transformação de termoplásticos, a facilidade de pigmentação e as propriedades químicas e mecânicas são algumas das peculiaridades que as fibras vegetais apresentam para serem utilizadas tecnologicamente em materiais compósitos. Entretanto, a utilização das fibras vegetais na construção de compósitos com alto desempenho passa por uma trajetória de exploração da ciência em que as descobertas e o caminho científico ainda têm muito a revelar.

6.2 Compósito e composto

6.2.1 Compósito

É importante definir a diferença técnica existente entre estas duas palavras, tão sutilmente parecidas. O termo **compósito** está relacionado com um material constituído por duas classes, que desempenham funções bem definidas no material, isto é, uma matriz e uma carga. A característica principal dos compósitos é que a matriz impregna a carga de maneira uniforme, mantendo uma distribuição regular da carga na própria matriz conforme se observa na FIGURA 37.

FIGURA 37 – Exemplo de estrutura com material compósito



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A matriz, na grande maioria dos casos, é representada por um único material apenas, ocorrendo casos mais específicos em que uma matriz pode ser constituída de dois ou até mais tipos de materiais. Como exemplo, pode-se observar o cimento, que constitui sozinho a matriz de compósitos como a argamassa. No caso de peças técnicas de borracha, a matriz pode ser constituída pela mistura de dois ou mais elastômeros, que desempenharão a função da matriz do compósito, agregando algum tipo de material adicionado.

A segunda classe que constitui um material compósito é denominada de carga, que pode desempenhar a função de auxiliar na resistência do novo material, denominada então de carga de *reforço*, ou simplesmente atuar como aumento de volume, conhecida como carga de *enchimento*. No caso da banda de rodagem de um pneu, a carga utilizada como reforçante é o negro de fumo. Este material é uma carga oriunda da decomposição rápida de hidrocarbonetos e que por se constituir de pequeníssimas partículas de carbono, confere reforço à maioria dos polímeros.

Cargas de enchimento são mais comuns e são encontradas em maior número. Elas, muitas vezes, são minerais obtidos a partir de rochas ou argilas moídas. Estes materiais de mais baixo custo são utilizados em aplicações que não exigem

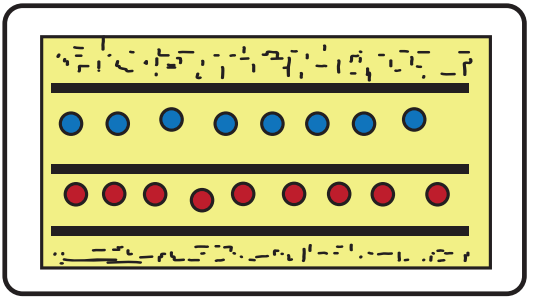
consideráveis propriedades, como tapetes, brinquedos, tintas, entre outros.

Para o caso de aplicar fibras vegetais em compósitos, estas podem desempenhar o papel de cargas de enchimento ou de reforço. As fibras vegetais podem ser adicionadas à matriz do compósito na sua forma moída (micronizada) ou na sua forma natural alongada. As fibras alongadas podem conferir aumento de reforço ao compósito, principalmente quando alinhadas no sentido das solicitações mecânicas, e formar uma boa interação entre a superfície da fibra e a matriz.

6.2.2 Composto

Uma palavra composta, por definição, é um termo formado por duas diferentes palavras, como, por exemplo, guarda-chuva. Ela faz alusão a um termo que não é simples, que entram dois ou mais elementos na sua composição. Da mesma forma, materiais compostos são aqueles que são montados em forma sobreposta, isto é, uma camada após a outra conforme se observa na Figura 38.

FIGURA 38 – Exemplo de estrutura com material composto



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Neste tipo de material, muitas vezes, não se identifica a existência de uma matriz, que engloba e distribui uniformemente as cargas presentes, muito pelo contrário, ela pode até estar presente, mas distintamente coexistindo com os materiais constituintes. Em um material composto é possível a separação dos seus constituintes de maneira a obtê-los na condição original, isto é, antes de terem sido incorporados para formar o novo material.

Um exemplo de material composto é o pneu, onde a borracha coexiste com o filamento de aço e as lonas sintéticas para juntos formarem o objeto. A madeira compensada é outro exemplo de material composto. O compensado multilaminado é montado intercaladamente por camadas de lâminas de madeira e resina adesiva, formando um sandwiche de diversas camadas compostas.

6.3 Propriedades e interação

As propriedades mecânicas que os compósitos poliméricos feitos com fibras vegetais apresentam dependem de muitos fatores que são intrínsecos dos próprios constituintes. Muitas características podem intervir no resultado final do material e serão as responsáveis por definir suas propriedades. Dois fatores são os principais responsáveis pelas modificações que o material poderá sofrer. O primeiro se refere às consequências de atuação externa, e que vão desde o beneficiamento dos constituintes, modo de mistura, teor de umidade até o tipo de processamento. O segundo está relacionado diretamente com a natureza dos materiais.

A adesão fibra/matriz é uma das mais importantes ocorrências nos compósitos, pois age diretamente sobre as propriedades mecânicas e químicas do novo material. Neste caso, a alta resistência à tração que as fibras apresentam pode ser também transmitida à matriz, uma vez que se alcance uma boa interação entre os dois materiais constituintes.

Entretanto, no acoplamento dos compósitos poliméricos, feitos com fibras vegetais, três particularidades principais podem ser destacadas, a saber:

1) A **interação física** é um fator material e mecânico que pode proporcionar ancoragem física aos materiais compósitos. O maior engate entre a fibra e a matriz aumenta o encaixe e age impedindo um maior desacoplamento, deslizamento ou separação, quando submetido a forças físicas. Isto também tem influência da natureza da matriz. Ela deve se moldar e possuir capacidade para executar e permitir um determinado grau de molhamento da matriz sobre a fibra, respeitando a morfologia superficial da fibra e preenchendo os vazios. Esta interdifusão é uma das formas eficientes de conseguir reforço nestes materiais.

Por outro lado, a irregularidade da fibra pode agir de maneira contrária. Se os vazios ou imperfeições não forem devidamente preenchidos pela matriz polimérica, estes podem atuar como defeitos pontuais de superfície. A depender do tipo da superfície, esta pode acomodar gases ou concentrar tensões, levando o material a uma ruptura pré-matura.

2) A **ligação química** entre os materiais pode proporcionar uma união mais estável. Ligações permanentes como do tipo covalentes, por exemplo, podem manter unidos os dois tipos de materiais, ao mesmo tempo em que proporcionam uma união mais sólida entre eles. A intensidade destas ligações será a resultante da energia e densidade das ligações que forem formadas. Este mecanismo representa um dos melhores meios para se obter um compósito com boas propriedades.

3) As **forças atrativas** atuam na direção de manter coesos os materiais, aproximando-os mais intimamente. Para materiais de mesma natureza ou polaridades semelhantes, isto contribui na interação e formação mais firme do material.

Quando os materiais possuírem densidade química de forças secundárias, a atração por meio de força eletrostática estará presente. Por outra via, as fibras vegetais podem ser modificadas com agentes químicos especiais, de forma a realizar mais forte interação atrativa com a matriz do compósito.

A ancoragem mecânica que pode ser feita entre a fibra e a matriz polimérica baseia-se principalmente nos espaçamentos físicos que podem ocorrer sobre a superfície da fibra. A expectativa para que ocorra um engate físico é altamente dependente da morfologia superficial e da forma de relevos. A matriz polimérica, para a maioria das resinas, facilmente pode preencher os vazios, depositando parte do material e fixando fisicamente os dois constituintes. O grau de rugosidade da superfície vegetal tem remarcável influência na união e formação do compósito. Além da fixação mecânica que ocorre pelo acentuado relevo da superfície, este alto grau de irregularidade pode efetivamente redistribuir e reorganizar saliências, aumentando, desta forma, a força de adesão. Entretanto, não se pode esquecer que o espaçamento físico pode acomodar substâncias indesejáveis, como impurezas ou gases, que podem, por sua vez, diminuir a interação ou o contato entre os dois materiais.

Devido às hidroxilas presentes nos constituintes das fibras vegetais, uma boa atração por intermédio da molécula de hidrogênio poderia ser estabelecida. Entretanto, a eventual presença de moléculas de água compete com as forças atrativas localizadas no grupo hidroxila, ocupando este lugar quando houver a possibilidade de fazê-lo. Isto consequentemente direciona a polaridade do grupamento das fibras para interagir com a água, inibindo a liberdade do grupamento hidroxila de formar ligações com algum outro tipo de material. Devido a esta natureza, as fibras podem, durante um processamento qualquer de extrusão, por exemplo, liberar em forma de vapor a água pré-fixada e consequentemente deixar um vazio no lugar antes ocupado pela água.

A natureza química dos constituintes pode atuar para exercer atração polar entre eles, aumentando a coesão do compósito. No caso de polímeros mais apolares, como o polietileno e o polipropileno, a energia polar atrativa é menor em comparação com polímeros que contenham elementos mais eletronegativos. Adicionando-se cloro à cadeia do polietileno, por exemplo, a sua polaridade torna-se mais acentuada, devido à presença do elemento eletronegativo. As fibras de natureza celulósicas, por apresentarem grupamentos polares provenientes da lignina e da celulose, apresentam um caráter mais polar em relação ao polietileno ou polipropileno, por exemplo. A mistura destes dois materiais resulta em uma pobre atração energética com tensão superficial acumulada. Nestes casos, a energia localizada na superfície tem grande dificuldade de ser compartilhada ou distribuída entre os dois materiais, ficando mais concentrada no material de origem.

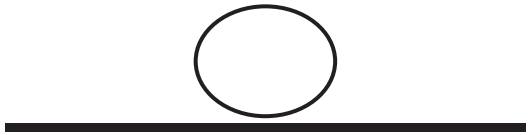
Semelhante comportamento pode ser observado quando uma gota de água é depositada sobre uma superfície, como o aço. Se o metal estiver polido e isento de outras substâncias (óxido, contaminantes externos), a energia superficial do aço irá interagir energeticamente com a água (que também tem natureza polar), resultando em uma maior aproximação e consequentemente em um achatamento da gota, conforme se observa na FIGURA 39.

FIGURA 39 – Representação de uma gota d'agua espalhada sobre uma superfície metálica polida

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Se o aço for revestido com material apolar, como a parafina, por exemplo, ocorrerá fraca atração entre eles. A energia polar contida na água não poderá ser distribuída sobre a superfície apolar da parafina. Neste caso, a água tenderá a se organizar em uma forma esférica, distribuindo entre si a sua própria energia, conforme se observa na FIGURA 40.

FIGURA 40 – Representação de uma gota d'agua sobre uma superfície de parafina



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Para os compósitos poliméricos, a diferença de polaridade superficial entre os materiais atua de maneira similar. Esta energia atrativa, entretanto, é difícil de ser medida pela deformação do líquido, como ocorre nos ensaios de deformação de gota de água. A grande maioria dos compósitos poliméricos feitos com fibras vegetais é viscosa ou sólida a temperatura ambiente. Apesar destas condições, é possível medir a interação que ocorre entre os dois materiais. Indiretamente, a força de união que atua na interface dos materiais é um reflexo das propriedades mecânicas. Desta forma, é possível conhecer a soma das forças de atração dos componentes do compósito, medindo suas propriedades físicas.

6.4 Condições específicas: razão de aspecto

A diminuição da espessura da fibra vegetal pode trazer ao compósito ganho em relação as suas propriedades mecânicas. Para estes casos, é comum o uso da expressão denominada razão de aspecto. A razão de aspecto constitui na prática a razão entre as dimensões correspondentes ao comprimento e diâmetro da fibra.

Compósitos feitos com fibras de comprimentos menores que 1 mm, e por isto baixa razão de aspecto, apresentam pobres propriedades mecânicas no compósito.

Nanofibras de celulose com elevada razão de aspecto possuem um diâmetro bastante reduzido ao mesmo tempo em que são formadas por regiões cristalinas bem definidas.

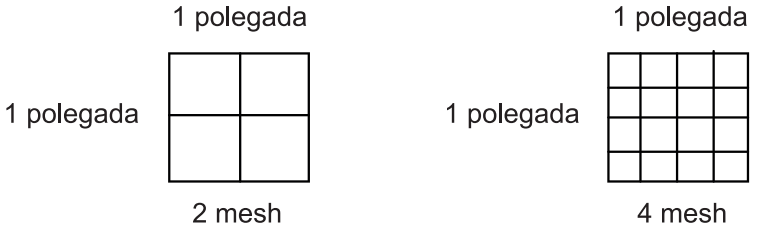
Nestas condições, há ainda menores chances de ocorrer defeitos superficiais, o que em somatório eleva a resistência mecânica da fibra. Por isto, calcula-se teoricamente que nanofibras vegetais podem atingir valores de resistência à tração seis vezes maior que o aço, considerando-se evidentemente os mesmos diâmetros de fibra.

6.5 Tamanho das partículas

A forma das fibras vegetais influencia diretamente as propriedades finais do compósito e se constitui em um dos fatores importantes na construção das suas características mecânicas. A efetiva área superficial tem considerável influência sobre as propriedades finais do compósito, e é inversamente dependente do tamanho de partícula. Assim, quanto menor o tamanho da partícula, maior será a área superficial disponível.

Para a construção de compósito, podem ser utilizadas fibras na forma moída, de diferentes tamanhos de partículas. A medida da partícula pode ser facilmente definida em mesh, que corresponde ao número de vazios por polegada de uma malha. Quanto maior o número do mesh, menor será a partícula, conforme FIGURA 41.

FIGURA 41 – Representação da medida em mesh de tamanho de partícula

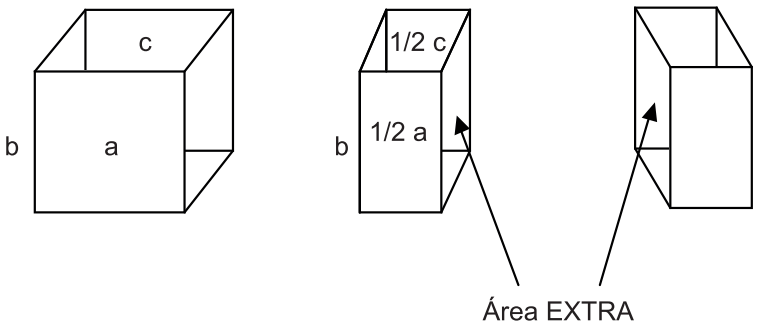


Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Evidentemente, existem vários tamanhos de partículas que podem ser utilizados, apesar de que já estão definidos os mais específicos para aplicações industriais. Para se obter tamanhos de partícula menores, mais energia, tempo e trabalho são consumidos no processo de moagem. Para o caso de compósitos elastoméricos, é comum utilizar cargas de enchimento do tipo caulins, com tamanhos de 325 mesh.

Entretanto, quanto menor o tamanho da partícula, maior a tendência a se alcançar melhores propriedades mecânicas para os compósitos, em geral. A FIGURA 42 representa o aumento da área superficial da partícula, após a diminuição do seu tamanho.

FIGURA 42 – Representação da criação de área superficial extra pela diminuição do tamanho de partícula



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Uma das vantagens em utilizar fibras micronizadas está na construção de compósitos com propriedades isotrópicas. Quando o compósito é formado por fibras com tamanhos relativamente uniformes e reduzidos, a matriz polimérica fica homogeneamente impregnada por estas partículas, o que resulta em propriedades iguais em qualquer direção de solicitação.

6.6 Comprimento das fibras

A fibra em relação ao seu comprimento pode oferecer reforço ao material, tanto pelas suas propriedades absolutas como pela longa área que pode oferecer à matriz polimérica. Entretanto, as pontas das fibras são um problema na construção dos compósitos. O número de pontas que funcionam como locais de tensão concentram a energia das solicitações mecânicas, criando um local de fragilidade no material. O número de pontas das fibras que induzem defeitos é menor à medida que a fibra aumenta o seu comprimento. Por esse ponto de vista, o aumento do comprimento da fibra deveria favorecer as propriedades mecânicas do compósito, pela diminuição da população de pontos indesejáveis.

Entretanto, outros fatores também compartilham o balanço de propriedades que as fibras fazem com a matriz polimérica. À medida que a fibra aumenta de tamanho, mais difícil torna a sua condição de alinhamento e acomodação, aumentando a tendência à desorientação na matriz. Uma maior desorganização no direcionamento das fibras induz uma aglomeração forçada entre as próprias fibras, impedindo que a distribuição seja mais equilibrada. Por estes fatores, o comprimento da fibra visando reforço das propriedades mecânicas deve respeitar o seu comprimento ideal.

6.7 Dispersão das fibras

Com o aumento da quantidade de fibra de coco natural na matriz de poliéster (5 a 20%) ocorre uma diminuição da resistência à tração e elongação do compósito. O que se observou foi uma diminuição das propriedades mecânicas devido, entre outros fatores, a uma heterogênea dispersão das fibras na respectiva matriz polimérica. A falta de uma melhor dispersão, e que caracteriza a aglomeração das fibras, é um fator negativo para as propriedades mecânicas do compósito. Existe uma

diferença de energia superficial com relação à fibra vegetal e a matriz polimérica, e que irá ajudar a promover um maior ou menor molhamento da fibra pela matriz. As fibras vegetais possuem uma considerável energia localizada no hidrogênio da cadeia celulósica e que pode propiciar uma forte interação com a matriz polimérica, dependendo, é claro, da natureza química da matriz.

Os trabalhos (Albano, Gonzalez, Hernandez, Ichazo, Alvarado, Ziegler, Lavadi, 2009, Zhang, Shi, Nie, Wang, Yang, 2012, Haque, Hasan, Islam, Ali, 2009) utilizando fibra de coco e policaprolactona observaram que até 5% em peso, ocorreu uma mais homogênea distribuição na matriz do compósito.

Compósitos que utilizaram polietileno de alta densidade e fibra de coco com 50 mesh foram ensaiados com fibras tratadas quimicamente e não tratadas. Foi utilizado ácido acrílico-etileno e titanato como agentes acoplantes. Os compósitos ensaiados continham de 5 a 20% em peso e o compósito com 15% em peso mostrou uma resistência à tração de 60% superior ao do polímero puro. O aumento da resistência mecânica do compósito foi atribuído principalmente à interação que o hidrogênio da celulose fez com o agente acoplante e, consequentemente, com a matriz polimérica.

Compósitos feitos com ácido polilático e fibra de coco demonstraram que a quantidade de fibra altera a resistência à tração do compósito. A quantidade de até 2% em peso de fibra proporcionou um aumento na resistência à tração do compósito. A partir de 2% até 8% em peso, a resistência diminuiu. Quando a quantidade de fibra é aumentada, ocorreu uma maior aglomeração e dispersão heterogênea desta no compósito, o que também favoreceu o aumento do número de defeitos e consequentemente a concentração de stress no material.

Estudos avaliaram quantidades entre 15-35% de fibra em matriz de polipropileno. Foi constatado que ocorre um pobre molhamento da fibra pela matriz, formando um aglomerado de fibra natural e uma dispersão heterogênea. De outra

forma, as fibras tratadas quimicamente mostraram uma melhor dispersão. A diminuição das propriedades de tração foi influenciada pelo aumento da quantidade de fibra.

6.8 Propriedades dos compósitos

Técnicas espectroscópicas, bem como a utilização de aparelhos específicos para avaliação das características dos materiais, são ferramentas importantes na definição das propriedades dos compósitos. Elas podem ajudar a elucidar a natureza e o comportamento de cada tipo de material ou a influência em relação à mistura de dois ou mais materiais diferentes.

A análise por meio de ensaios mecânicos práticos é uma prática confiável para a avaliação segura de materiais compósitos. Os ensaios mecânicos se apresentam muitas vezes de maneira relativamente simples, em relação à execução e avaliação dos resultados. Estes ensaios são técnicas bem definidas e apresentam respostas diretas, permitindo conclusões baseadas nos resultados alcançados.

Entretanto, muitos destes ensaios de avaliação de propriedades necessitam pelo menos da destruição parcial do material ou corpo de prova, o que não permite que a técnica seja repetida para o mesmo material em análise. Devido a isto, a normatização brasileira prevê, por meio das normas ABNT-NBR, que um determinado material seja analisado um número mínimo de vezes. Desta maneira, as conclusões serão baseadas na população de todos os testes (corpos de prova) avaliados.

Através dos ensaios mecânicos são obtidas respostas reais e quantitativas do material. Eles são o reflexo da maneira como os materiais estão construídos. As variações e diversas ocorrências que podem acontecer durante o processamento, isto é, formação de poros, interação entre os constituintes, entre tantas outras situações possíveis, se revelam, na grande

maioria das vezes, diretamente nas propriedades dos materiais ensaiados. Deste modo, a avaliação baseada em ensaios mecânicos é uma técnica importante no conhecimento e caracterização das propriedades dos materiais compósitos.

6.9 Impacto

O teste de impacto é uma forma de avaliação das propriedades mecânicas do material. Ele é um ensaio padrão que envolve elevada taxa de deformação, a qual é aplicada de uma maneira rápida e instantânea sobre o material. Este tipo de ensaio pode determinar a quantidade de energia absorvida e instantaneamente dissipada pelo material durante a fratura. A energia absorvida é a medida de uma determinada tenacidade do material e auxilia para estudar o comportamento frágil-ductil de transição.

A resistência ao impacto dos compósitos reforçados com fibra basicamente depende de três fatores principais. A **natureza** da fibra em relação a sua composição, a **estrutura** física da fibra, quanto ao seu tamanho e forma geométrica, e o tipo de **matriz** polimérica, que será a corresponsável por formar o corpo do material e a interação com a interface da fibra.

Além disso, a resistência ao impacto do compósito pode ser influenciada por algumas condições específicas, que particularmente estão presentes no material. Entre algumas peculiaridades, podem ser destacados a dureza do material de reforço, a natureza da região interfacial e o trabalho de fricção ou cisalhamento envolvido na extração ou arrancamento da fibra da matriz. A natureza da região interfacial é uma condição extremamente importante, pois é a responsável pela união dos dois materiais. Ela irá determinar a continuidade ou não da energia de impacto dada ao material, isto é, será a condição de ligação, na qual permitirá a transferência da energia impactante.

Foi observado que o tamanho, a forma e a superfície da fibra vegetal têm influência na propriedade de resistência ao impacto. O agente acoplante não tem apresentado melhoras e

na maioria dos compósitos diminui inclusive a resistência ao impacto do material. Quando o compósito não possui agente de acoplamento, parte da energia de impacto pode ser perdida na transmissão da matriz polimérica para a fibra, isto é, na interface fibra-polímero. Esta perda de energia é atribuída aos efeitos de deslocamento e atrito, necessários para movimentar a fibra da matriz polimérica. Quando a interação entre os dois materiais é mais fraca, isto é, não há presença de um agente acoplante que melhore a interação dos materiais, existe uma menor coesão entre a fibra e a matriz, facilitando o deslocamento da fibra. Isso irá promover ou permitir uma maior perda de energia por atrito, no momento em que a energia de impacto é adicionada ao material. Durante a transmissão da energia de impacto, parte dela é gasta para deslocar ou cisalhar a fibra da matriz, consumindo uma quantidade de energia de impacto.

Em alguns casos, o aumento da resistência ao impacto de um compósito feito com fibras vegetais pode ser atribuído à capacidade do material de dissipar maior energia, devido, entre outros fatores, ao deslizamento da fibra na matriz.

6.10 Tração

Os ensaios de tração são testes largamente utilizados para a avaliação de muitos tipos de materiais. Na grande área da indústria, estes ensaios são aplicados desde borrachas utilizadas para a confecção de pneus até aços especiais e ligas metálicas usadas na indústria aeroespacial.

O ensaio de tração é realizado por meio de equipamento denominado de ensaio universal. Ele possui controle de taxa de deslocamento que permite ao técnico definir a velocidade do teste. Quando o sentido do deslocamento é positivo, o ensaio é dito de tração; e quando o deslocamento é negativo, o ensaio é denominado de compressão.

Um tipo especial de ensaio de tração, e que utiliza o deslocamento no sentido negativo, é o ensaio de flexão. Ele subs-

titui a tração para o caso de materiais frágeis, onde a fixação dos corpos de prova a serem ensaiados rompe antes da finalização do ensaio.

No ensaio de tração muitas informações podem ser adquiridas, dentre as mais importantes, o módulo, a deformação elástica, plástica e a tensão.

O ensaio consiste basicamente em deslocar o material a uma velocidade constante e medir a força ou a resistência exercida por ele. Além disso, e ao mesmo tempo, o seu deslocamento é registrado, informando a deformação que o material apresentou. Desta forma, a análise oferece o comportamento mecânico do material em relação ao seu estiramento ou alongamento e a resistência que o material oferece até o momento da ruptura, ou outro qualquer.

A velocidade do ensaio de tração é um fator importante neste tipo de avaliação e apresenta uma influência significativa em relação à medida da propriedade mecânica que está sendo avaliada. A velocidade de deslocamento durante o ensaio imprimirá ao material uma taxa de energia que será maior ou menor, obrigando o material a responder instantaneamente e em direção contrária a esta solicitação. A velocidade que esta energia é adicionada ao material exigirá a este rearranjar-se ou acomodar-se mais ou menos rapidamente. Isso deve ser feito para o material responder, acomodando-se à ação da tração exercida. Devido a estas condições de reestruturação do arranjo do próprio material, isto é, a reação contra a força de tração, esta será tanto diferente quanto as condições de tempo assim o permitirem. Para avaliar mecanicamente as condições de velocidade de ensaio de tração realizado a um determinado material, foram testados compósitos poliméricos feitos com fibras de coco e poliéster insaturado. O material foi formado em uma mesma batelada e curado nas mesmas condições, garantindo assim uma igualdade uniforme. Após, o material foi ensaiado quanto a resistência à tração em diferentes velocidades. Para a velocidade de 5 mm/min, a resistência à tração

registrou 128 Mpa e quando a velocidade do ensaio foi de 50 mm/min, a resistência foi 155 Mpa. Isso significa que, quando a velocidade dos ensaios foi 10 vezes maior, a resistência à tração aumentou 21%.

A diferença em relação à resposta da resistência à tração do compósito polimérico está principalmente ligada ao tempo de acomodação do material. Durante uma mais baixa velocidade de tração, a possibilidade de acomodação e ajuste entre as macromoléculas da matriz polimérica é relativamente maior, apresentando uma condição de ajustamento mais favorável. Neste momento, a energia pode ser mais facilmente dissipada e distribuída, sendo consumida em parte pela reacomodação das macromoléculas.

As fibras ligninocelulósicas, quando submetidas à deformação por aplicação de uma carga externa, apresentam um comportamento típico, denominado de viscoelástico. O modelo viscoelástico explica que a carga aplicada inicialmente é compartilhada com a região cristalina da fibra, que atua semelhante ao efeito de uma mola, enquanto que a região amorfa atuará posteriormente como um amortecedor, absorvendo e dissipando a energia aplicada à fibra. No arranjo helicoidal da estrutura vegetal, as estruturas elásticas ou cristalinas se intercalam através das microfibrilas com as regiões amorfas de amortecimento, formando um conjunto viscoelástico. Então nas regiões de baixa pressão, a fibra irá resistir à deformação, dependendo da quantidade de regiões cristalinas e amorfas. Concomitante a isto, uma segunda particularidade bastante importante interfere na absorção de energia, que é o ângulo helicoidal das fibras. O enrolamento em forma de hélice, quando estendido, oferece a oportunidade de realizar trabalho dissipando energia.

A estrutura helicoidal das células compostas pelas microfibrilas e orientadas em ângulo de aproximadamente 45 º com o eixo da fibra explica, por exemplo, a relativa elevada elasticidade das fibras de coco.

As propriedades físicas da fibra vegetal são definidas por quatro fatores preponderantes: 1) Percentagem de **celulose**, que depende da idade da planta, solo, clima e condições de crescimento; 2) **Ângulo** helicoidal das microfibrilas; 3) Dimensões da **célula** cristalina; 4) Tipo e quantidade dos **defeitos** existentes na estrutura celulósica.

As fibras curtas e delgadas, de um modo geral, são mais resistentes à tração que as fibras longas e espessas, devido ao maior teor de empacotamento cristalino e isenção de defeitos que podem apresentar. A FIGURA 43 representa um ensaio de tração realizado em máquina de ensaio universal para um corpo de prova elastomérico.

FIGURA 43 – Ensaio de tração com corpo de prova tipo gravata

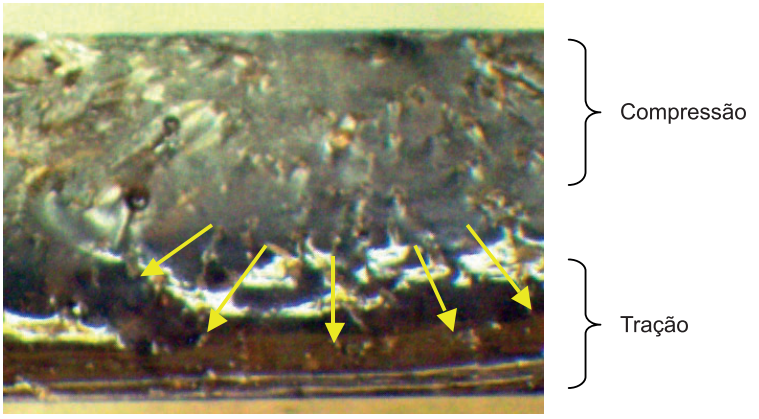
Fonte: Imagem produzida pelo autor.
Nota: LAPOS - Laboratório de Polímeros e Sistemas da Uesc.

6.11 Flexão

É um tipo de ensaio que pode avaliar a resistência mecânica do compósito, revelando o valor da força necessária para a ruptura ou determinada flexão. Para isso, o corpo de prova deve ser apoiado e sofrer uma pressão pontual no sentido contrário aos apoios. Este ensaio é muito semelhante ao ensaio de tração, diferenciando pelo fato de que o sentido da força aplicada ao material é oposto um ao outro. O ensaio de flexão é utilizado em substituição ao de tração, quando os corpos de prova apresentarem comportamento frágil. A fragilidade do material a ser avaliado pode não suportar a força exercida pela garra, no momento em que o material está sendo tracionado, e conduzir a uma ruptura prematura. Assim, o material romperia antes de finalizar o ensaio e a avaliação real.

Além de a força aplicada na flexão ser de sentido contrário ao da tração, outra diferença pode ser notada com relação à energia aplicada diretamente no corpo do material compósito. Nos ensaios de flexão, dois modos de forças são simultaneamente adicionados ao material no momento do ensaio. Considerando a seção transversal à força aplicada, podemos dividir o corpo de prova em duas partes, denominando-as de seção superior e inferior. Estas duas seções deverão apresentar a mesma área entre si, de maneira que uma linha imaginária passa no centro do material, entre as duas seções. Desta forma, definidas as seções, podemos entender que no momento da aplicação da força, enquanto a metade da seção superior do material é **comprimida**, a seção inferior é **tracionada**. Então, o ensaio de flexão constitui-se em um somatório de resistências à tração e compressão simultâneos, onde 50% do material é impelido a separa-se e 50% é impelido a concentrar-se ou comprimir-se. A FIGURA 44 apresenta a seção transversal de um corpo polimérico rompido durante o ensaio de flexão

FIGURA 44 – Imagem de corpo de prova polimérico rompido por meio de ensaio de flexão, com detalhe para as linhas de tensão de ruptura

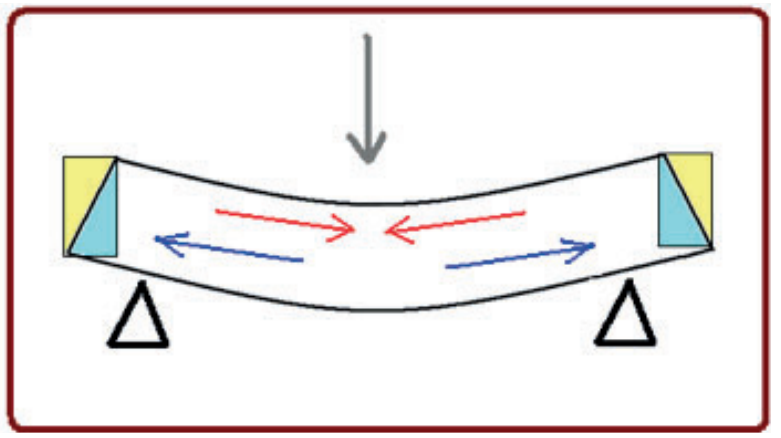


Fonte: Imagem produzida pelo autor.
Nota: LAPOS - Laboratório de Polímeros e Sistemas da Uesc.

Ligeiramente diferente do ensaio à tração, onde 100% do material é tracionado, o ensaio à flexão é um somatório de resistências à tração e flexão. Entretanto, ele pode ser uma alternativa viável para o caso de materiais frágeis. A baixa resistência de alguns materiais frágeis impede que sejam testados pelo ensaio de tração, pois o suporte aprisiona o material fortemente, levando-o a ruptura.

Alguns materiais poliméricos e a maioria dos materiais cerâmicos não podem ser ensaiados através do ensaio à tração, pois, devido ao seu comportamento vítreo, não suportam a pressão exercida pelas garras de fixação. Para estes casos, onde a fragilidade do material é acentuada na temperatura em que o ensaio será realizado, resta então como alternativa o ensaio de flexão, como método de avaliação à resistência mecânica da amostra. A FIGURA 45 representa o comportamento do corpo de prova quando submetido ao ensaio de flexão a três pontos. São salientadas as seções de compressão e tração no material.

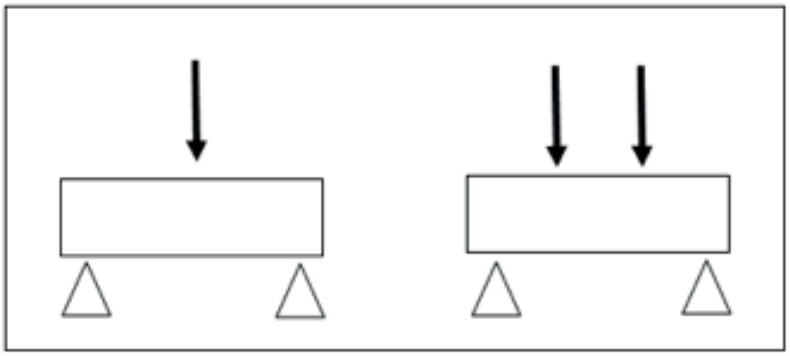
FIGURA 45 – Caracterização do ensaio de flexão a três pontos



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

O ensaio de flexão pode ser realizado por dois modos ligeiramente diferentes entre si. Eles são denominados comumente de três ou quatro pontos. Nos dois casos, o corpo de prova é sustentado por dois apoios, diferenciando apenas no modo de aplicação da carga, que para o ensaio de três pontos é aplicado em uma única região, e para o ensaio de quatro pontos é aplicado em duas regiões do corpo de prova. Os apoios podem ser triangular ou cilíndrico, dependendo do tipo de material a ser analisado e do tipo de investigação que se deseja. A FIGURA 46 apresenta os tipos de ensaios de três e quatro pontos de maneira representativa.

FIGURA 46 – Caracterização do ensaio de flexão a três e quatro pontos



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A velocidade da aplicação da carga no ensaio de flexão é um fato muito importante a ser considerado. Ela exerce influência na avaliação das propriedades, pois influencia a resposta da resistência do material polimérico, por exemplo. A princípio, devemos relembrar que as macromoléculas do corpo do compósito polimérico estão acomodadas e simultaneamente interagindo entre si, de forma a redistribuir o mais uniformemente possível a energia global do sistema. O corpo polimérico se constitui em um emaranhado de macromoléculas, distribuídas ao acaso para o modo amorfo ou organizadas e alinhadas para o modo cristalino. Neste contexto de uma multidão de macromoléculas, quando a força de flexão é aplicada ao material, por exemplo, a força atuante busca distanciar ou mesmo realocar as cadeias poliméricas, pelo modo mecânico da aplicação da força. Assim que a força busca alterar a organização do corpo de macromoléculas, inicia-se uma imediata mobilização do próprio material. Ele envolve a sua energia intrínseca, na tentativa de restabelecer a situação original antes do início do ensaio. No momento inicial, o material estava em uma condição de mais baixa energia, isto é, de melhor conforto energético ou da melhor distribuição equilibrada de energia.

Após a aplicação da força sobre o material, será exigido necessariamente um reposicionamento de todo o corpo polimérico. Isso ocorre na tentativa do material em voltar para a condição inicial, e que correspondia à distribuição mais equilibrada de toda matriz molecular. Este comportamento irá exigir que as macromoléculas se restabeleçam em uma nova posição ou mesmo que retornem à posição original, buscando uma condição energética mais estável.

Desta maneira, o tempo necessário para a sua nova reorganização é longo e dependente entre outras coisas da plasticidade e elasticidade do próprio material. Para o caso de elastômeros reticulados, o retorno pode ser instantâneo. Para o caso do mesmo material não reticulado, o retorno é mais lento.

Então, no momento da execução do ensaio de flexão, as forças do corpo polimérico atuarão no sentido contrário à força de flexão aplicada, necessitando evidentemente de um tempo para o reajuste, equilíbrio e reposicionamento de todo o sistema material e energético.

A resposta ou a resistência à flexão do material polimérico pode variar em função da velocidade da força aplicada no momento do ensaio, assim como ocorre para os ensaios de tração.

A fórmula básica que calcula a resistência à flexão é

$$T_F = 3 P_{max} . L / 2 b . h^2$$

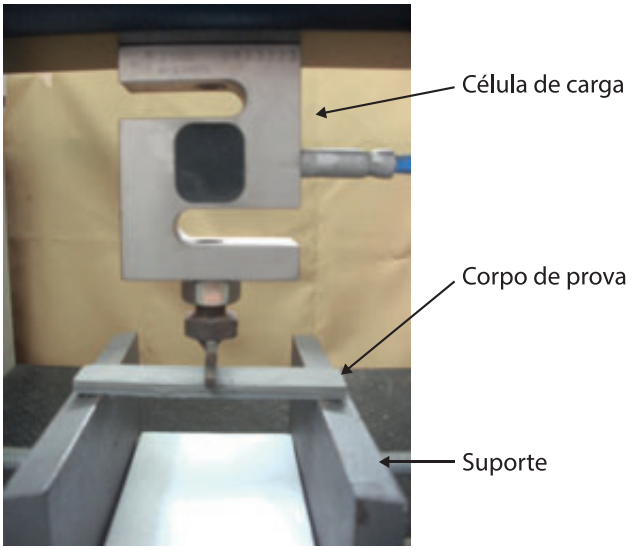
onde;

T_F = Resistência à flexão
P_{max} = Carga máxima na ruptura
L = Comprimento da amostra (entre os apoios)
b= Largura da amostra
h= Espessura da amostra

A FIGURA 47 representa um ensaio real de flexão de três pontos. Na parte superior está acoplado o sensor ou célu-

la de carga, responsável pela medida de força aplicada durante o ensaio. No centro da célula está acomodado o extensômetro, que é um transdutor capaz de medir sensíveis deformações (da célula) pela modificação da resistência elétrica. Na base está localizado o suporte que sustentará o corpo de prova durante todo o ensaio mecânico.

FIGURA 47 – Ensaio mecânico de flexão do tipo a três pontos



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Nota: LAPOS - Laboratório de Polímeros e Sistemas da Uesc.

6.12 Microscopia

O microscópio de um modo geral é uma ferramenta importante na avaliação de materiais compósitos. Pode-se, através desta técnica, encontrar detalhes importantes e fundamentais para a compreensão dos fatos que ocorrem durante, por exemplo, a ruptura ou as interações entre os materiais constituintes.

Muitos trabalhos têm buscado a maior interação entre as fibras vegetais e a matriz polimérica, usando a análise de imagens. As evidências geralmente são salientadas nas regiões da ruptura do compósito. Podem-se observar detalhes nestas regiões onde as fibras foram arrancadas, deixando, consequentemente, de um lado as fibras expostas e do outro as respectivas cavidades ou vazios. Isto caracteriza uma adesão fraca entre os dois materiais, permitindo o deslizamento da fibra para fora do corpo polimérico antes da ruptura da fibra. Neste caso, geralmente uma face do compósito mostra os espaços vazios ocupados inicialmente pela fibra enquanto a outra face apresenta as fibras extraídas.

Quando uma maior interação entre a matriz polimérica e as fibras ocorre, como em alguns casos onde se utilizam agentes de acoplamento que melhoram a interação fibra-polímero, por exemplo, as fibras depois de arrancadas demonstram partes do polímero aderido a elas. Nestes casos onde atua uma forte interação ou aderência, as fibras não conseguem ser arrancadas, mostrando geralmente grande quantidade de cobertura ou frações da matriz polimérica sobre a fibra.

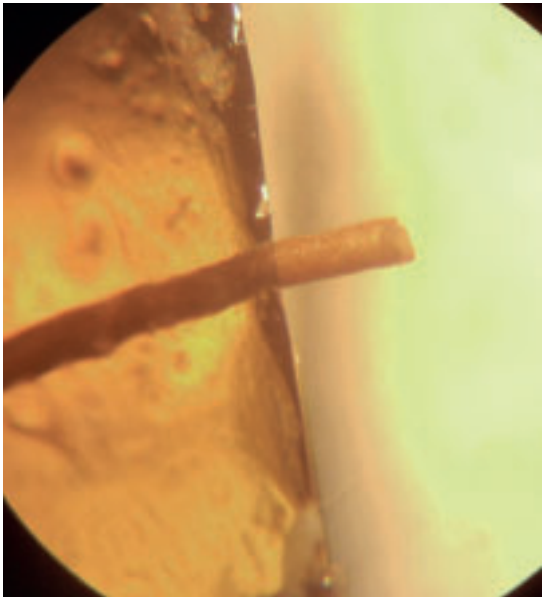
Imagens de microscópio também podem mostrar uma maior ou menor aglomeração das fibras vegetais na matriz do compósito. Este fato pode ser originário de diferentes tipos de tratamentos feitos antes da formação do compósito, os quais podem influenciar na distribuição dos respectivos constituintes. Alguns trabalhos feitos com fibras vegetais em matriz de poliéster mostraram uma melhor dispersão das fibras na matriz do compósito, quando estas sofreram tratamento específico. O fato foi revelado pela análise utilizando a avaliação por imagens.

O microscópio é uma ferramenta importante também na observação da superfície da fibra. Por exemplo, quando a fibra não sofreu tratamento físico ou químico, podem-se observar maiores protuberâncias e relevos na parte externa dela. Para o caso das fibras de coco, o acúmulo de gordura ou material

resinoso produz um relevo mais acentuado, gerando maiores depressões e saliências. Algumas observações feitas em fibras de coco tratadas com $NaClO_2$ revelaram que ocorreu uma diminuição nas saliências das fibras, produzindo uma superfície mais lisa e moderadamente mais regular.

A FIGURA 48 apresenta um compósito ensaiado por meio de ensaio de flexão, onde a fibra de coco foi arrancada de uma matriz de poliéster.

FIGURA 48 – Ruptura por meio de ensaio de flexão onde a fibra de coco ficou exposta após ser arrancada da matriz polimérica tipo poliéster



Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Nota: LAPOS - Laboratório de Polímeros e Sistemas da Uesc.

6.13 Matrix polimérica

Para a formação de materiais compósitos de um modo geral é possível associar as propriedades específicas da matriz que irão constituir o novo material com os respectivos constituintes que ajudarão a formar e estabelecer as suas propriedades finais. Desta maneira, é importante a definição e o conhecimento prévios das propriedades destes constituintes, de maneira a construir um novo material, cujas propriedades possam abranger interesses peculiares. Apesar de muitos fatores influenciarem as propriedades finais do novo compósito, a natureza dos seus constituintes contribuirá com uma grande parcela no balanço total. Ela envolverá as características físicas e químicas, imprimindo uma marca forte na construção e formação da estrutura e propriedades do futuro material. Por isto, muitas das propriedades serão majoritárias a partir do constituinte que estiver em maior quantidade. Assim, alguns fatores como processabilidade, solubilidade, entre outros, dependem fundamentalmente da matriz polimérica, onde esta determinará as características macroscópicas da mistura ou do material que será construído.

Os polímeros termoplásticos formam a grande classe dos materiais poliméricos, que podem ser processados com o auxílio de energia térmica. O termo indica que com a adição de calor ou elevação da temperatura, considerando que na temperatura inicial o polímero se apresente no estado sólido, este se torna plástico, podendo ser moldado mais facilmente. No processo de moldagem, o material flui pela diminuição da viscosidade, com a elevação da temperatura. Este processo pode ser, na maioria das vezes, auxiliado por aplicação de pressão, quando exercida, obriga que o termoplástico escoe e preencha as cavidades da matriz.

Entretanto, o processo de moldagem ou conformação de materiais termoplásticos envolve tipos diferentes de processamento. Entre os mais utilizados industrialmente estão o processamento por sopro, injeção e extrusão. Nestes tipos

de operação de conformação de materiais, é necessário o uso de equipamentos específicos, onde a pressão positiva é fundamental. Entretanto, diversos tipos podem ser utilizados para o processamento e conformação de materiais, como por exemplo, termoformagem, rotomoldagem, derramamento e calandragem. Nestes tipos de processos, a conformação pode ser feita utilizando-se apenas a fluidez do material, como no caso da rotomoldagem e o derramamento em molde (fundição). A diferença básica entre estes dois tipos é que na fundição o material é feito escorrer para a cavidade do molde com pressão atmosférica. Na rotomoldagem, o termoplástico escoa por elevação de temperatura simultaneamente a rotação do molde, molhando assim as paredes internas da matriz. Para o processo de termoformagem, a pressão negativa auxilia uma chapa termoplástica aquecida a conformar-se em um molde. No processo de calandragem, o material é conformado pela passagem forçada entre cilindros.

No grupo dos polímeros termoplásticos, diversos tipos de materiais podem ser classificados, formando um considerável conjunto destes. Entretanto, estes materiais podem ser subdivididos em duas classes distintas, em função das propriedades que estes apresentam. O grupo onde os materiais termoplásticos possuem propriedades interessantes para aplicações gerais, e o seu custo permita o uso em larga escala, é denominado de *commodities*. As *commodities* são os termoplásticos que estão mais presentes no dia a dia, sendo aplicados para a confecção popular de diversas utilidades como sacolas, embalagens, utensílios domésticos entre outros. Alguns termoplásticos que inicialmente eram considerados plásticos de engenharia ganharam a classificação de *commodities*, devido ao seu aumento do consumo, produção em larga escala e consequentemente diminuição de preço. O caso do poliéster termoplástico, denominado de politereftalato de etileno, é um exemplo de plástico de engenharia que se transformou em uma *commoditie*, devido a sua aplicação para embalagens de bebidas e líquidos.

Os materiais termoplásticos de engenharia, ou simplesmente **plásticos de engenharia**, compõem a classe de materiais em que as propriedades específicas são de maior importância. Propriedades como, por exemplo, elevada resistência ao desgaste, a altas temperaturas, a tração, a solventes, entre outras, permitiram que os plásticos de engenharia substituíssem muitos tipos de materiais tradicionais na confecção de artefatos como por exemplo lentes flexíveis, engrenagens, peças de motores, parafusos, rodas, para-choques. Apesar de o seu custo ser superior quando comparado com as *commodities*, estes materiais permitem a diminuição do preço final do produto em função principalmente da alta produtividade no processamento e facilidade de usinagem.

Em função do grande número de materiais poliméricos conhecidos e a disposição para aplicações, eles serão apresentados resumidamente em três grupos, a saber: Termoplásticos *commodities*; Termoplásticos de engenharia e Termofixos. Os grupos são definidos em função de suas propriedades físicas e contêm informações específicas sobre os principais tipos de polímeros.

6.13.1 Termoplásticos commodities

O **Polipropileno (PP)** é um homopolímero derivado do propeno, também chamado de propileno, o qual, por sua vez, é originário do craqueamento do petróleo. O PP é uma poliolefina, pois é formado a partir da união de monômeros alifáticos que possuem uma ligação dupla (olefina). É um termoplástico *commoditie* utilizado em larga escala em aplicações diversas como tanques, sacos para grãos (rafia), embalagens, fibras, seringas, cadeiras, eletrodomésticos, entre outros. O PP apresenta maior rigidez quando comparado ao polietileno. Possui densidade de aproximadamente 0,9 g/cm^3 e solubilidade em xileno, decalina e tertalina a quente.

O **Polietileno (PE)** é um polímero derivado do eteno, também conhecido como etileno. É um material da classe das poliolefinas e um dos termoplásticos de mais baixo custo. Pode ser polimerizado por meio de diferentes rotas químicas, resultando em pequenas variações nas suas propriedades. A estrutura principal da cadeia é linear e não ramificada, muito embora são encontrados polietilenos com diferentes graus de ramificações. O baixo número de ramificações permite que as cadeias principais se aproximem, resultando em um polietileno de alta densidade (PEAD), com densidade de aproximadamente 0,94 g/cm^3 e solubilidade em xileno, dacalina e tetralina a quente. O maior número de ramificações laterais na cadeia resulta em um polietileno de baixa densidade (PEBD), aproximadamente 0,91 g/cm^3. O polietileno de média densidade (0,925 g/cm^3) também é consequência de uma variação do grau de ramificações da cadeia principal. Este polímero também apresenta diferentes variações em relação ao grau de cristalinidade. É solúvel em heptano, xileno, decalina e tetralina a quente. O PE pode ser utilizado para a fabricação de sacolas, brinquedos, garrafas de iogurte, filmes entre outros.

Ao contrário da poliolefinas, o **Policlroreto de vinila (PVC)** é um polímero polar. Este material apresenta em sua estrutura 57% em peso de cloro, além de eteno. O cloreto de vinila é um gás a temperatura ambiente formado pela união química do eteno e o cloro, onde por polimerização dará a origem ao PVC. O polímero possui uma temperatura de transição vítrea relativamente elevada, em torno de 80 ºC e o grau de cristalinidade do PVC comercial está em torno de 10%. Devido à presença de cloro, o PVC é um polímero que não propaga chama. Entretanto, quando queimado exala ácido clorídrico além de compostos provenientes do plastificante. Este polímero possui considerável capacidade de incorporação de carga, o que pode diminuir o custo final do produto e modificar aspectos e propriedades. O PVC pode ser aditivado com

plastificantes especiais, onde são comercialmente utilizados cerca de 35 tipos, permitindo formar desde filmes transparentes e flexíveis a materiais com baixa temperatura de transição vítrea. É muito utilizado na construção civil para tubulações e instalação elétrica, fabricação de calçados, embalagens, artigos para piscina, entre outros. Sua densidade é de aproximadamente 1,4 g/cm^3 e apresenta solubilidade em metil etil cetona, dimetil formamida, tetrahidrofurano e ciclohexona.

O Poliestireno (PS) é um termoplástico resultante da polimerização do estireno, um hidrocarboneto aromático insaturado, denominado também de vinilbenzeno. Este termoplástico pode apresentar algumas variações para ser utilizado em aplicações específicas. O **PS cristal** é um material rígido e transparente, o que permite confeccionar objetos como copos e pratos com aspecto semelhante a vidro. Apresenta densidade de aproximadamente 1,05 g/cm^3. O **PS de alto impacto**, conhecido pela sigla inglesa como HIPS, possui maior resistência ao choque e ao impacto. Este polímero contém um pequeno percentual (aproximadamente 8%) de elastômero (geralmente polibutadieno), o qual aumenta a capacidade de dissipar a energia de impacto. A fase elastomérica pode ser adicionada ao poliestireno durante a sua reação de polimerização, controlando e selecionando o monômero de elastômero. O resultado é a formação de um polímero de estireno com sequência de elastômeros presentes na cadeia principal. A FIGURA 49 representa o poliestireno de alto impacto sintetizado por meio de polimerização química. Outra forma de melhorar a resistência ao impacto do poliestireno é por mistura física com elastômero. O PS de alto impacto é utilizado na fabricação de gavetas de geladeira, copos de liquidificador entre outros.

FIGURA 49 – Representação do polímero de polestireno de alto impacto

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

O **PS expandido** é um material de baixa densidade produzido pela expansão de granulos de PS que previamente foram incorporados com pentano. O material é aquecido pela ação de vapor de água, que além de amolecer o PS, expande o gás contido em seu interior, aumentando em torno de 50 vezes o seu volume. O PS expandido é um material celular constituído por uma estrutura de aproximadamente 5% de PS e 95% de ar. Apresenta baixa condutividade térmica, 0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$ sendo superado pelo poliuretato expandido apesar deste apresentar mais alto custo. É utilizado em embalagens, isolamento térmico de tubulações, material de escritório, entre outros. Possui densidade de aproximadamente 0,02 g/cm^3. Solúvel em xileno, clorofórmio e éter etílico.

O **Politereftalato de etileno (PET)** é considerado um plástico de engenharia devido as suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas, tornou-se um *commodities* devido ao seu consumo e produção em larga escala. O PET pode ser sintetizado em duas ou três etapas, dependendo das propriedades finais que se deseja alcançar. As etapas consistem em pré-polimerização, policondensação e polimerização no estado sólido. A primeira etapa é a responsável pela formação do oligômero de tereftalato bis(2-hidroxietileno). Na segunda etapa de policondesação, o oligômero é aquecido a 280 ºC a baixa pressão, o que favorece a sua união para formar um polímero com médio tamanho de cadeia. Este polímero possui média resistência mecânica, podendo ser empregado na formação de fios têxteis.

A terceira etapa consiste na polimerização do estado sólido, também denominada de reação de policondensação. Esta etapa objetiva o aumento da cadeia polimérica e o grau de cristalinidade, promovendo as mais altas propriedades mecânicas do termoplástico. O polímero de médio tamanho de cadeia aumenta a massa molar por reação a 230 ºC por longo período (10 – 30 horas). A adição de comonômeros na cadeia principal do PET promove a obtenção de um termoplástico (copolímero) com propriedades mais específicas. Os comonômeros mais utilizados têm sido o ciclohexanodimetanol, dietileno-glicol, ácido naftalenodicarboxílico, butanodiol, ácido isoftálico e o propanodiol. Durante a síntese do polímero ou copolímero, podem ser adicionados ao material aditivos como plastificantes, estabilizantes térmicos, anti UV e antioxidante, visando obter proteção das propriedades e melhorias de processamento.

Este polímero é utilizado para fabricação de garrafas de refrigerantes carbonatadas, filmes, fibras, entre outros. Apresenta densidade de aproximadamente 1,38 g/cm^3 e solubilidade em ortoclorofenol e nitrobenzeno.

6.13.2 Termoplásticos de engenharia

A **Poliamida** é um nome que abrange uma grande variedade de tipos de plásticos de engenharia. A diferença entre eles irá depender da composição polimérica, isto é, dos grupos funcionais presentes na cadeia. As poliamidas são sintetizadas por polimerização de condensação de um grupo amina e ácido carboxílico ou um cloreto de acila. Dentre as poliamidas mais conhecidas se encontram as poliamidas 6, 11, 12 e 6.6. Comercialmente denominadas de Nylon 6, 11, 12 e 6.6, esses fazem referência ao número de carbono dos respectivos reagentes. Os Nylons apresentam elevada resistência a temperaturas, variando entre 180 a 260 ºC e considerável resistência mecânica. São utilizados para a confecção de engrenagens, parafusos, anéis de vedação entre outros, podendo ser moldados por mé-

todos convencionais como extrusão, injeção além de usinagem convencional. Apresentam densidades entre 1,01 e 1,16 g/cm^3 e solubilidade em ácido fórmico concentrado, solução de metanol/CaCl e ácido sulfúrico. Os Nylons 6 e 6.6 são solúveis em tricloroetanol, solução de cloreto de metileno (80%) em metanol e 2-cloroetanol.

O **Poliuretano (PU)** é um plástico de engenharia que apresenta excelentes propriedades mecânicas e térmicas. Pode ser obtido pela síntese entre um diisocianato e um diol. Devido a grande variedade de monômeros que podem ser utilizados na síntese de um poliuretano, diversos tipos de polímeros podem ser sintetizados, destes termoplásticos até espumas, adesivos, tintas e elastômeros. A utilização de polióis polifuncionais possibilita criar um poliuretano reticulado tridimensionalmente, o que resulta em um material mais rígido e duro. Polióis difuncionais lineares como, por exemplo, o polietilenoglicol formarão segmentos mais flexíveis, promovendo a formação de polímeros mais macios e elásticos.

É um dos materiais termoplásticos que possui excelentes propriedades ao desgaste, resistência ao rasgo, adesão, resistência a fadiga e absorção de impacto. É aplicado na confecção de rodízios e pneus, acentos e estofamentos, isolamento térmico, calçados e sandálias. O PU rígido apresenta densidade de aproximadamente 1,25 g/cm^3 e as espumas podem alcançar densidade de 0,05 g/cm^3. Alguns poliuretanos são solúveis em dimetilformamida, cenotas e tetrahidrofurano.

O **Poli (tereftalato de butileno) (PBT)** é do grupo dos poliésteres que apresenta propriedades elétricas estáveis, elevada rigidez, resistência à abrasão e solventes. O PBT apresenta excelentes características de usinagem, permitindo entalhes e trabalhos de relevo com considerável sensibilidade. Pode resistir a temperaturas próximas a 130 ºC. Possui elevada temperatura de transição vítrea, tornando-o pouco resistente ao

impacto. É utilizado na indústria automobilística, eletro-eletrônica e na produção de peças técnicas devido a excelente capacidade de absorção de carga. Apresenta densidade em torno de 1,57 g/cm^3.

O **Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)** é um polímero termoplástico de cadeia linear resultado da união do monômero fluoreto de vinilideno. Devido à presença de flúor na cadeia, é um polímero que contém dipolos elétricos permanentes e apresenta propriedades piezoelétricas e piroelétricas. É um material que apresenta boa resistência a cloro e ácidos em geral, podendo ser processado em equipamentos convencionais para termoplásticos. O PVDF é solúvel em dimetilformamida e tem densidade em torno de 1,78 g/cm.

O **Poliacetal (POM)** pode ser encontrado do tipo homopolímero ou copolímero. O homopolímero possui excelentes propriedades mecânicas, mas o copolímero possui excelente resistência química. O POM é oriundo do formaldeído transformado previamente em trioxano. Este polímero tem baixa absorção de umidade, e apresenta uma das melhores estabilidades dimensionais entre os termoplásticos, devido principalmente ao elevado grau de cristalinidade que pode alcançar (aproximadamente 90%). Possui boa resistência química com pH entre 4 e 14, impacto, tração e temperatura. Apresenta boa propriedade à abrasão e aceita diversos tipos de cargas. É utilizado em eletrodomésticos, componentes automotivos, parafusos, retentores, engrenagens e buchas, substituindo, em alguns casos, o uso de metais. O POM tem densidade 1,41 g/cm.

6.13.3 Termofixos

Os polímeros termofixos formam a grande classe dos materiais poliméricos que apresentam resistência de deformação

ao calor. Isto significa que, com a elevação da temperatura, os polímeros termofixos não se tornam plásticos e assim tendem a manter o formato original da peça ou produto. A classe dos materiais termofixos apresenta a característica de permitir a moldagem apenas uma única vez. Desta forma, o material não pode mais retornar a sua forma original, quer seja por adição de calor ou força mecânica.

O processo de formação dos materiais termofixos, quimicamente falando, consiste na adição ou introdução de ligações químicas entre as macromoléculas dos polímeros. Estas ligações intermoleculares irão resultar na união conjunta e tridimensional de todas as macromoléculas presentes, formando uma grande rede interligada e unida. A matriz polimérica então apresentará uma forma definitiva. Desta maneira, se as ligações químicas introduzidas forem do tipo ligações fortes permanentes, como ligações covalentes, a rede tridimensional formada será sólida, não restando mais condições de retornar à condição anterior. Assim, o polímero reticulado por meio destas ligações fixas intermoleculares resistirá tanto à deformação mecânica quanto a temperaturas relativamente elevadas.

Durante o processo de reticulação tridimensional, pode ocorrer a adição de calor e/ou pressão. A depender do tipo de polímero, a elevação de temperatura se faz necessária para ativar e permitir as ligações químicas permanentes e intermoleculares. Entretanto, alguns tipos de materiais poliméricos podem formar ligações de reticulação entre as suas macromoléculas a temperatura ambiente, por meio de adição de iniciadores e aceleradores.

A depender do tipo e estado físico do material, a reticulação do polímero pode ser executada à pressão atmosférica, bastando que um molde defina a forma final desejada. Em outros casos, é necessária a aplicação de pressão e calor, de maneira a moldar a forma definitiva que se deseja.

Os materiais termofixos abrangem a grande classe das resinas, borrachas e elastômeros caracterizados pela sua forma per-

manente após o processo de reticulação ou vulcanização. Entretanto, pelas expressivas propriedades elásticas que as borrachas e elastômeros apresentam, este tipo de material pode ser classificado na classe dos elastômeros, segundo as suas propriedades principais, separando-se assim dos termofixos rígidos e duros, conhecidos comercialmente como resinas.

Os polímeros que formam as resinas do tipo **poliéster** são formados basicamente pela reação de alcoóis e ácidos polifuncionais. A estrutura do poliéster insaturado é composta geralmente por três componentes básicos que são: ácidos saturados, ácidos insaturados e glicóis. Os ácidos insaturados fornecem pontos reativos para futuras ligações intermoleculares no processo de cura. O ácido saturado é o responsável pelo espaçamento da cadeia e o glicol favorece a reação de esterificação ligando os ácidos para formar o polímero.

A resina **ortoftálica** é produzida com o uso do ácido saturado ortoftálico, o que dificulta a obtenção de um polímero de elevada massa molar e consequentemente gera propriedades mecânicas relativamente menores. A resina **tereftálica** é produzida com a substituição parcial dos ácidos pelo ácido tereftálico. Este polímero apresenta considerável resistência química, térmica e a hidrólise. O ácido **isoftálico** produz a resina isoftálica, que por não sofrer regeneração durante a síntese, permite formar um polímero de elevada massa molecular, sem adição excessiva de glicol. Isto confere ao polímero melhores propriedades mecânicas entre os demais tipos. A resina **bisfenólica** é o resultado da reação do bisfenol A propoxilado com um ácido insaturado. Isto resulta em uma estrutura polimérica com anéis aromáticos, tornando o polímero com boas propriedades térmicas e químicas, além de elevada dureza.

Geralmente, a resina poliéster é dissolvida em estireno, o qual, por sua vez, irá participar posteriormente da reticulação juntamente com a própria resina. A reticulação pode ocorrer com um iniciador, do tipo peróxido de metil etil cetona, acompanhada de um acelerador que pode ser a

base de sal de cobalto. Outros aceleradores a base de aminas terciárias, sais de manganês e sais de vanádio também podem ser usados, utilizando um iniciador compatível. A luz e o calor são fatores que também podem induzir a reticulação do poliéster insaturado. As resinas poliéster são amplamente utilizadas para a confecção de para-choques, tanques, tubulações, piscinas, carrocerias entre outras. A sua processabilidade permite a produção de artefatos de diversos tamanhos e formas. Apresentam resistência térmica em torno de 140 ºC e densidade 1,10 a 1,20 g/cm^3

A resina **epóxi** é um material que apresenta diversas propriedades interessantes do ponto de vista técnico, devido a sua natureza química. Atualmente, a maior parte das resinas epoxídicas é preparada pela reação do bisfenol A com epicloridrina. As resinas que podem se apresentar no estado líquido ou sólido, dependendo do peso molecular, podem ser curadas por meio de ligações permanentes. A cura pode ser realizada a temperatura ambiente ou a quente (120-200 ºC). As amidas, aminas, fenóis e melaminas são utilizados como agentes de cura. Têm boas propriedades de estabilidade dimensional, resistência térmica (180 ºC) e a abrasão, além de considerável resistência mecânica. São aplicados na construção civil, tubulações, aeronáutica, indústria eletrônica entre outras. Possuem densidade entre 1,15-120 g/cm^3.

A resina **fenólica** é formada pela reação entre fenol e aldeído em presença de catalisador. A adição de formaldeído ao fenol com catalisador ácido ou básico sob aquecimento, por exemplo, inicia a formação do pré-polímero na faixa de temperatura até 100 ºC e na sequência ocorre o processo de reticulação polimérica se ultrapassar a 100 ºC. A natureza química dos reagentes, tipo e quantidade de catalisador, tempo e temperatura da reação, são responsáveis pela característica química das resinas fenólicas. Em ambiente básico e com excesso de aldeído, forma-se uma resina líquida e reativa ao calor, denominada de Resol, que pode tornar-se termofixo por meio de aquecimento.

Em ambiente ácido e com excesso de fenol formará uma resina permanentemente termoplástica, denominada de Novalak.

Com aquecimento, pressão e adição de agente de cura, o polímero forma ligações intermoleculares tridimensionais, transformando-se em um material termofixo. Um dos agentes de cura mais utilizados para a resina fenólica é o hexametilenotetramina (HMTA) além da urotropina e hexamina. Apresenta boas propriedades térmicas (210 ºC), mecânicas, elevada resistência a solventes, ácido e umidade. As resinas fenólicas são utilizadas em peças moldadas, carcaças, madeira aglomerada, entre outras. Apresenta densidade entre 1,0 a 1,25 g/cm^3 quando líquida e no estado sólido entre 1,3 a 1,6 g/cm^3

6.14 Elastômeros

Os materiais poliméricos que apresentam grandes deformações elásticas quando solicitados mecanicamente são classificados como elastômeros ou borrachas. As borrachas, por serem de origem natural, possuem características peculiares em relação aos elastômeros sintéticos. A elevada resistência mecânica que a borracha natural apresenta, por exemplo, porporciona a este material indispensável aplicação para a confecção de pneumáticos para veículos pesados. Por outro lado, os elastômeros sintéticos apresentam maior regularidade no tamanho e distribuição de peso molecular, devido às condições favoráveis de controle de polimerização.

Existe uma grande variedade de polímeros elastoméricos, de maneira a atender as mais diversas solicitações e necessidades técnicas de aplicações. Propriedades como resistência ao desgaste, impermeabilidade a gases, deformação permanente, compressão, intempéries, umidade, temperatura, são algumas que podem ser encontradas em elastômeros específicos. Além do mais, a mistura de dois ou mais polímeros pode formar um material com propriedades finais específicas, além de auxiliar

no processamento do material. A mistura de elastômero e termoplástico permite construir um material com propriedades elastoméricas e que pode ser processado em equipamento convencional de processamento de termoplásticos. Estes materiais denominados de termorubber (TR) ou termoplásticos são amplamente utilizados na indústria calçadista.

A grande maioria dos artefatos elastoméricos se caracteriza por compósitos com adição de cargas e aditivos especiais. Poucos casos como, por exemplo, luvas cirúrgicas e chupetas para bebê utilizam borrachas ou elastômeros puros. As composições ou misturas são processadas em equipamento especial, onde cargas, aceleradores, vulcanizadores e aditivos são incorporados ao polímero. Posteriormente, com auxílio de calor e pressão, as peças são moldadas e vulcanizadas com enxofre ou reticuladas com peróxidos, óxidos metálicos entre outros. Em casos especiais de processamento, peças como luvas, mantas, palmilhas entre outras são confeccionadas a partir de emulsões de látex. Soluções com solventes também podem ser utilizadas para a confecção de artefatos ou adesivos.

A **Borracha Natural** (NR) é um polímero do tipo cis-1,-4-poliisopreno obtido pela coagulação do látex da seringueira. Por ser derivada de fonte natural, pode apresentar pequenas variações nas suas características. A borracha possui grande comprimento de cadeia o que lhe confere excelentes propriedades mecânicas. A borracha natural pode apresentar elevado grau de enovelamento de cadeia, o que neste caso exige severa plastificação mecânica para facilitar a moldagem de peças de alto relevo. É um polímero que tem elevado grau de insaturação, o que positivamente favorece o processo de reticulação ou vulcanização (utilizando enxofre) e negativamente diminui a resistência a intempérie.

Além da seringueira, existem outras plantas que produzem outros tipos de borracha, entretanto as propriedades da borracha natural são relativamente superiores.

A borracha natural pode ser quimicamente modificada por meio de reação com ácido clorídrico, formando um material polar com excelente aderência. A solubilização da borracha natural é amplamente utilizada na fabricação de colas e impermeabilização de tecidos, principalmente quando peças técnicas exigem reforço com alma de lona. A borracha natural é solúvel em hexano, benzeno, tolueno, xileno entre outros. Apresenta densidade de aproximadamente 0,93 g/cm^3.

O SBR (**Estireno Butadieno Rubber)**, conhecido pelo nome de borracha de SBR, é um dos elastômeros sintéticos mais produzidos e comercializados. É um copolímero que atende a inúmeras solicitações e possui um relativo baixo custo, justificando o seu largo emprego e consumo.

Este elastômero pode apresentar vários tipos diferentes com variações no teor de estireno, ultrapassando em 50% em peso e assumindo características mais termoplásticas que elásticas. O tipo mais consumido comercialmente contém em torno de 23% de estireno. A grande maioria dos SBR é polimerizada em emulsão (SBR) e em torno de 15% são polimerizados em solução (SSBR). A temperatura de polimerização também produz um elastômero com características diferentes. A polimerização a frio ocorre entre 5 a 10 ºC e produz um material com melhores propriedades comparando-se com o SBR polimerizado a quente, 50 ºC. O SBR pode incorporar 17% de óleo sobre o elastômero, isto é, 17 phr (phr, per handred rubber) ou 17 pcb (por cem de borracha) durante a polimerização, produzindo um elastômero de mais fácil processabilidade e maior incorporação de carga. O látex de SBR também é produzido e comercializado.

O SBR é utilizado para a fabricação de bandas de rodagem de veículos leves, calçados, tapetes, mangueiras, entre outros. É solúvel em benzeno, hexano, tolueno e possui densidade de aproximadamente 0,94 g/cm^3.

O elastômero **Polibutadieno (BR)** é um homopolímero do butadieno, sendo que a polimerização por solução é mais utilizada do que por emulsão. A polimerização do polibutadieno pode resultar em três isômeros diferentes a depender do tipo de catalisador utilizado no meio reacional. A configuração VINIL 1,2; CIS 1,4 ou TRANS 1,4. O alto teor de CIS 1,4 confere ao elastômero elevada maciez, resiliência e maior solubilidade, com temperatura de transição vítrea (t_g) de aproximadamente -100 ºC. O elastômero com alto teor de TRANS 1,4 aumenta a dureza do elastômero, diminui a solubilidade e confere características mais termoplásticas ao polímero, elevando a temperatura de transição vítrea para aproximadamente – 80 ºC. A configuração vinil 1,2 (isotático e sindiotático) aumenta a rigidez e a cristalinidade do elastômero, diminuindo a solubilidade e aumentando a temperatura de transição vítrea para – 15 ºC. O polubutadieno viníl 1,2 atático apresenta-se mais macio e com propriedades mais elastoméricas. São empregados em bandas de rodagem, bolas, coxins, correias transportadoras entre outras. É o elastômero que mais apresenta elasticidade após a vulcanização ou reticulação entre os elastômeros. Solúvel em benzina (nafta alifática), dimetil formamida, hexano e tetrahidrofurano, apresenta densidade de aproximadamente 0,92 g/cm^3.

Nitrílica (NBR) – O elastômero nitrílico é um copolímero de polibutadieno e acrilonitrila, o seu teor varia de 15 a 50%. O polímero pode ser sintetizado a frio (5 ºC) ou a quente (50 ºC), sendo que a quente possui propriedades específicas de resistência a mais altas temperaturas e melhor processabilidade em extrusão. A característica deste tipo de elastômero é a sua elevada resistência a fluídos apolares, como óleos e derivados de petróleo. O aumento de acrilonitrila no copolímero melhora suas propriedades químicas e aumenta a densidade, dureza, resistência à abrasão, tração entre outras. O elastômero nitrílico quando misturado com PVC, quer por mistura

física ou por polimerização química, aumenta as propriedades físico-químicas do elastômero. O elastômero nitrílico é empregado para a confecção de mangueiras de combustíveis e fluídos, retentores, revestimento de cilindros para gráficas. Apresenta densidade de aproximadamente 1,0 g/cm^3.

6.15 Biodegradável

Os polímeros biodegradáveis são materiais que sofrem degradação pela ação natural do meio ambiente, com relativa velocidade de decomposição. Este tipo de material polimérico, se composto por hidrocarboneto, pode ser decomposto por ação de algas, bactérias e fungos, gerando como resíduos produtos gasosos, do tipo CO_2 e H_2O quando em meio contendo oxigênio. Na ausência de oxigênio ocorre a formação de composto do tipo CH_4. Os polímeros biodegradáveis podem ser de origem natural ou sintética.

Alguns polímeros naturais originários de material vegetal podem apresentar boas propriedades químicas e físicas e consequentemente aplicações importantes. Exemplo de um polímero natural pode ser o **ácido polilático**. Ele apresenta comportamento termoplástico apreciável e boas propriedades mecânicas, além de aceitar uma razoável incorporação de carga. Além disso, pode ser copolimerizado e processado em equipamentos convencionais. A resina polilática pode ser obtida a partir de material natural e renovável, como a dextrose, por exemplo. A dextrose inicialmente é fermentada gerando o ácido lático, que posteriormente pode ser polimerizado. O ácido lático pode ser obtido tanto por rota química quanto por fermentação natural. O polímero apresenta propriedades totalmente biodegradáveis. A sua decomposição pode ocorrer em poucos dias quando acondicionado em solo apropriado com umidade relativa de 100% e temperatura de 40 ºC.

O **Amído modificado** pode formar compósitos com fibras vegetais, constituindo assim um compósito 100% natural e biodegradável. O amido pode ser modificado com água e aquecimento, de maneira a formar um gel por meio de ligações químicas específicas. Com a evaporação da água, o compósito apresenta uma consistência rígida e boas propriedades mecânicas. O amido pode também apresentar propriedades termoplásticas, uma vez que ele seja plastificado com glicerol em uma proporção em torno de até 30% em peso. Sorbitol também pode ser um plastificante para o amido. Neste caso, o seu processamento pode ser efetuado por meio de equipamentos convencionais de materiais termoplásticos. A plastificação do amido com glicerol requer elevação de temperatura e pressão para a formação do material termoplástico.

A **Borracha natural** é um exemplo de polímero natural biodegradável. O látex extraído da seringueira pode coagular separando da emulsão a fração sólida de borracha. A borracha natural é um polímero altamente resistente em relação às propriedades mecâncias, porém tem baixa resistência a degradação em intempéries.

Entretanto, produtos comerciais de borracha natural quando expostos a intempéries não apresentam degradação significativa, mantendo-se por um longo período de tempo intacto, sem alterar as suas propriedades. Isto pode ser alcançado quando agentes especiais são adicionados à borracha natural. Protetores específicos como, por exemplo, antioxidante e antiozonante impedem que o polímero natural se decomponha em contato com o oxigênio, umidade e outros agentes naturais, elevando a durabilidade da borracha de poucos dias para muitos anos. Muitos polímeros sintéticos também são aditivados para proteção contra a degradação.

O **Poli ácido glicólico** é um polímero biodegradável que pode ser utilizado em aplicações específicas e especiais.

Ele pode ser aplicado na construção de cápsulas de medicamentos para a liberação gradativa de substâncias alopáticas e homeopáticas. Devido a sua fórmula química, este polímero biodegradável pode ser utilizado para confeccionar compósitos com a finalidade de implantes.

O polímero **policaprolactona** tem sua maior aplicação voltada para o setor de saúde. O processo de obtenção deste polímero torna este material pouco competitivo em relação aos polímeros convencionais, limitando a sua aplicação na maioria das vezes. Este material encontra aplicações em coberturas agrícolas, recipientes para plantio e invólucros para liberação gradual de medicamentos.

A **Polihidroxibutirato** é um polímero biodegradável que pode ser obtido por processo bioquímico a partir da cana-de-açúcar. Suas propriedades físicas e químicas são semelhantes ao do polipropileno. Pode ser aplicado na confecção de embalagens, fios para sutura cirúrgica, implantes, entre outros.

Os **Polihidroxialcanoatos** são polímeros do tipo poliésteres sintetizados por uma quantidade de aproximadamente 70 bactérias diferentes. Possuem propriedades termoplásticas e biocompatíveis. Devido à grande quantidade de monômeros (aproximadamente 150) que podem polimerizar para constituir a cadeia principal, este polímero pode apresentar uma larga variação nas suas respectivas propriedades mecânicas.

Considerações finais

No caminho do desenvolvimento, a produção e o consumo buscam alternativas e soluções cada vez mais duradouras e corretas, visando o melhor equilíbrio entre consumo e indústria. O estudo das fibras vegetais é o ramo da ciência

que se dedica a investigar e analisar as estruturas ligninocelulósicas. Estes materiais naturais se constituem em uma fonte de recursos renováveis, abundantes e com produção a relativo baixo custo. Suas características e propriedades como biodegradabilidade, baixa abrasividade, resistência a intempéries entre outras fazem deste material uma alternativa tecnologicamente promissora ao mesmo tempo em que apresenta cuidado e respeito para com o meio ambiente.

Esta obra abordou as fibras ligninocelulósicas desde a sua formação estrutural a partir da primeira ligação química que dá início à macromolécula de celulose. Foram apresentados, também, a caracterização dos seus constituintes, as modificações, os tratamentos e suas propriedades físico-químicas. O conhecimento e o domínio destas estruturas fibrosas têm a sua importância na área de aplicações de novos materiais. Desta forma, a obra busca promover a aplicação na formação de compósitos e compostos poliméricos, buscando empregar as fibras vegetais na construção de novos materiais de engenharia; também traz uma apresentação voltada para a área de materiais.

A discussão de técnicas de caracterização e investigação bem como aspectos científicos na formação de materiais polimérico-celulósicos, as classes de materiais poliméricos do tipo: termoplásticos, termofixos e elastômeros, abrangendo resumidamente as propriedades e alguns exemplos destes materiais, são também tratados.

A ciência é uma arte dinâmica. Ela se especializa nos esforços de encontrar soluções duradouras e, na medida do possível, mais corretas para as atividades de um modo geral. Auxiliando esta caminhada científica, a discussão em relação aos materiais ligninocelulósicos, bem como a formação dos respectivos compósitos poliméricos, traz o auxílio na compreensão e no domínio destes novos compósitos com fibras vegetais. A discussão apresentada neste livro é destinada ao conhecimento de materiais ecologicamente mais promissores e que respeitem o meio ambiente.

Referências

Abreu HS, Oertel AC. Estudo químico da Lignina de *Pullinia rubiginosa*. Cerne 1999; 5(1): 52-60.

Abu-Sharkh BF, Hamid H. Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis. Polymer Degradation and Stability 2004; 85:967-73.

Alamri H, Low IM, Alothman ZA. Mechanical, thermal and microstructural characteristics of cellulose fibre reinforced epoxy/organoclay nanocomposites. Composites Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2762-71.

Albano C, Gonzalez J, Hernandez M, Ichazo MN, Alvarado S,. Ziegler DM. Lavadi M. HDPE-Coconut Flour Composites: Effect of Coupling Agents and Surface Modification Macromol. Symp. 2009; 286(1):70-80.

Albinante SR, Pacheco EBAV, Visconte LLY. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. Quim. Nova 2013; 36(1):114-22.

Albinante SR, Pacheco EBAV, Visconte LLY. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. Química Nova 2013; 36(1):114-22.

Alhuthali A, Low IM, Dong C. Characterisation of the water absorption, mechanical and thermal properties of recycled cellulose fibre reinforced vinyl-ester eco-nanocomposites Composites Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2772-81.

Arrakhiz FZ, Achaby ME, Kakou AC, Vaudreuil S, Benmoussa K, Bouhfid R, Fassi-Fehri O, Qaiss A. Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers: Impact of chemical treatments. Materials & Design 2012 May; 37:379-83.

Arumugam N, Selvy KT, Venkata RK. Coconut-Fiber-Reinforced Rubber Composites. Journal of Applied Science 1989; 37:2645-59.

Asasutjarit C, Charoenvai S, Hirunlabh J, Khedari J. Materials and mechanical properties of pretreated coir-based green composites. Composites Part B: Engineering 2009 Oct.; 40(7):633-37.

Barbosa VJ, Ramires EC, Razera IAT, Frollini E. Biobased composites from tannin–phenolic polymers reinforced with coir fibers. Industrial Crops and Products 2010 Nov.; 32(3):305-12.

Bettini SHP, Bicudi ABLC, Augusto IS, Antunes LA, Morassi PL, Condotta R, Bonse BC. Investigation on the use of coir fiber as alternative reinforcement in polypropylene. Journal of Applied Polymer Science 2010; 118(5):2841-48.

Bettini SHP, Bicudo ABLC, Augusto IS, Antunes LA, Morassi PL, Condotta R, Bonse BC. Investigation on the Use of Coir Fiber as Alternative Reinforcement in Polypropylene. Journal of Applied Polymer Science 2010 Dec 5.; 118(5):2841-48.

Bilba K, Arsene MA, Ouensanga A. Study of banana and coconut Wbers Botanical composition, thermal degradation and textural observations. Bioresource Technology 2007 Jan.; 98(1):58-68.

Bledzki AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. Prog. Polym. Sci. 1999 May; 24(2):221-74.

Bledzki AK, Mamun AA., Volk J. Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties. Composites Science and Technology 2010 May; 70(5):840-46.

Bledzki K, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science 1999 May; 24(2):221-74.

Bondi A, Meyer. Lignins in young plants. Biochem J. 1948; 43(2):248–56.

Bourmaud A, Baley C. Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers. Composites: Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2861-66.

Brahmakumar M, Pavithran C, Pillai RM. Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites. Composites Science and Technology 2006 Mar.; 65(3-4):563-69.

Brígida AIS, Calado VMA, Gonçalves LRB, Coelho MAZ. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. Carbohydrate Polymers 2010 Mar. 17; 79(4):832-38.

Chai MW, Bickerton S, Bhattacharyya D, Das R. Influence of natural fibre reinforcements on the flammability of bio-derived composite materials Composites: Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2867-74.

Charoenvai S, Hirunlabh J, Khedari J, Asasutjarit C. Materials and mechanical properties of pretreated coir-based green composites. Composites Part B: Engineering 2009 Oct.; 40(7):633-37.

Chen W, Yu H, Liu Y, Chen P, Zhang M, Hai Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. Carbohydrate Polymers 2001 Feb. 1; 83(4):1804-11.

Chena W, Yua H, Liua Y, Chen P, Zhang M, Hai Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high--intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. Carbohydrate Polymers 2011 Feb. 1; 83(4):1804-11.

Corradini E, Morais LC, Rosa MF, Mazzetto SE, Mattoso LHC, Agnelli JAM. A Preliminary Study for the Use of Natural Fibers as Reinforcement in Starch-Gluten-Glycerol Matrix. Macromolecular Symposia Journal 2006; 245:558-64.

Cruz JM, Domingues JM, Domingues H, Parajó JC. Solvent extraction of hemicellulosic Wood hydrolysates: a procedure useful for obtaining both detoxified fermentation media and polyphenols with antioxidant activity. Food Chemistry 1999 Nov.; 67(2):147-53.

Dama JEG, Oever MJA, Keijsers ERP, Putten JC, Anayron C, Josol F, Peralta A. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk Part 2: Coconut husk morphology, composition and properties. Industrial Crops and Products 2006 Sept.; 24(2):96-104.

Dama JEG, Oever MJA, Teunissen W, Keijsers ERP, Peralta AG. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. Industrial Crops and Products 2004 May; 19(3):207-16.

Demir H, Atikler U, Balkose D, Tıhmınloglu F. The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2006 Mar.; 37(3):447-56.

Dhakal HN, Zhang ZY, Bennett N. Influence of fibre treatment and glass fibre hybridisation on thermal degradation and surface energy characteristics of hemp/unsaturated polyester composites. Composites Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2757-61.

Dittenber DB, GangaRao HVS. Critical review of recent publications on use of natural compositesin onfrastructure. Compositea Part A: Applied Science and Manufacturing 2012 Aug.; vol 43(8):1419-29.

Dong C, Davies IJ. Flexural properties of macadamia nutshell particle reinforced polyester composites. Composites: Part B: Engineering 2012 Oct.; 43 (7):2751-56.

Dua Y, Yan N, Kortschot MT. Light-weight honeycomb core sandwich panels containing biofiber-reinforced thermoset polymer composite skins: Fabrication and evaluation. Composites Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2875-82.

Edeerozey AMM, Akil H, Azhar AB, Ariffin MIZ. Chemical modification of kenaf fibers. Materials Letters 2007 Apr.; 61(10):2023-25.

Evans PD. Effect of angle of exposure on the weathering of wood surface. Polymer Degradation and Stability 1989; 24(1):81-7.

Ezekiela N, Ndazia B, Nyahumwaa C, Karlsson S. Effect of temperature and durations of heating on coir fibers. Industrial Crops and Products 2011 May; 33(3):638-43.

Fábio T, Thais HDS, Satyanarayana KG. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing 2007 July; 38(7):1710-21.

Fabiyi JS, McDonald AG, Wolcott MP, Griffiths PR. Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. Polymer Degradation and Stability 2008 Aug.; 93(8):1405-14.

Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. Progress in Polymer Science 2012 Nov.; 37(11):1552-96.

Faruka O, Bledzkia AK, Finkb HP, Saind M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Progress in Polymer Science 2012 Nov.; 37(11):1552–96.

Fiorelli J, Curtolo DD, Barrero NG, Savastano Jr. H, Pallonea EMJA, Johnson R. Particulate composite based on coconut fiber and castor oil polyurethane adhesive: An eco-efficient product. Industrial Crops and Products 2012 Nov.; 40:69-75.

Flores EIS, Friswell MI. Multi-scale finite element model for a new material inspired by the mechanics and structure of wood cell-walls. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 2012 July; 60(7):1296-1309.

Ford researches use of coconut fibres in vehicles. Additives for Polymers 2012 Feb. 3; 2:1.

Fornari Jr CCM, Grison EC, Hoinacki E. Identificação de materiais poliméricos e substâncias correlatas (via análise química). Canoas: Ed. Ulbra; 2004

Fu SY, Feng X, Lauke B, Yiu-Wing Mai Y. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. Composites Part B: Engineering 2008 Sept.; 39(6):933-61.

Fukushima RS, Hatfield RD. Extraction and isolation of lignin for utilization as a standard to determine lignin concentration using the acetyl bromide spectrophotometric method. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2001 July; 49(7):3133-39.

Gassan J, Gutowski VS. Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites. Composites Science and Thecnology 2000 Nov.; 60(15):2857-63.

Giannetti AAM, Agnelli JAM, Lanc BZ¸ Magnabosco R, Casarin SA, Bettini SHP. Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties. Carbohydrate Polymers 2012 Mar.; 87(4):2563-68.

Goulart GS, Souza DA, Machado JC, Hourston DJ. Mechanical and Thermal Characterization of Native Brazilian Coir Fiber. Journal of Applied Polymer Science 2000 May; 76(7):1197–1206.

Gu H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. Materials & Design 2009; 30:3931-34.

Guaratini CCI, Zanoni MVB. Corantes têxteis. Química Nova 2000 jan.; 23(1):71-2.

Guimarães JL, Florini E, Silva CG da, Wyppych F, Satyanarayana KG. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brasil. Industrial Crops and Productd 2009 Nov.; 30(3):407–15.

Haque M, Hasan M, Islam S, Ali E. Physico-mechanical properties of chemically treated palm and coir fiber reinforced polypropylene composites. Bioresource Technology 2009 Oct.; 100(20):4903-06.

Hassan A, Salema AA, Ani FN, Abu Bakar A. A review on oil palm empty fruit bunch fiber-reinforced polymer composite materials. Polymer Composite 2010 Dec.; 31(12):2079-2101.

Hemsri S, Grieco K, Asandei A,D., Parnas RS. Wheat gluten composites reinforced with coconut fiber. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing publishes 2012 July; 43(7):1160–68.

Ho M, Wanga H, Lau K, Lee J, Hui D. Interfacial bonding and degumming effects on silk fibre/polymer biocomposites. Composites Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2801–12.

Holtzapple MT. Cellulose. Enciylopedia Texas A & M University. College Station: Texas A & M University; 2003.

Hosseinaei O, Wang S, Taylor AM, Jae-Woo Kim JW. Effect of hemicellulose extraction on water absorption and mold susceptibility of woodeplastic composites. International Biodeterioration & Biodegradation 2012 July; 71:29-35.

Hourston DJ. Degradation of Plastics and Polymers. [This article is a revision of the Third Edition article 18.6 by J. A. Brysdon, volume 2, pp 18:53–18:77, 2010. Elsevier B.V].

Jean LL, Furtado CRG, Leite MCAM, Visconte LLY, Ishizaki MH. Investigating polypropylene–green oconut fiber composites in the molten and solid states through various techniques. Journal of Applied Polymer Science 2006; 102:1922-36.

Johansson LS, Campbell JM, Koljonen K, Stenius P. Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS. Applied Surface Science 1999 Apr.; 144-145:92-5.

Jun YJ, Tae KJ, Hwa JO, Jae RY, Young SS. Thermal stability and flammability of coconut fiber reinforced poly(lactic acid) composites. Composites Part B: Engineering 2012 July; 43(5):2434-38.

Jústiz-Smith NG, Virgo GJ, Buchanan VE. Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials. Materials Characterizations 2008 Sept.; 59(9):1273-78.

Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. Composites Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2883-92.

Kamdem DP, Jiang H, Cui W, Freed J, Matuana LM. Properties of wood plastic composites made of recycled HDPE and wood flour from CCA-treated wood removed from service. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing publishes 2004 Mar.; 35(3):347-55.

Kanking S, Niltui P, Wimolmala E, Sombatsompop N. Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled. Materials and Design 2012; 41:74-82.

Kengkhetkit N, Amornsakchai T. Utilisation of pineapple leaf waste for plastic reinforcement: 1. A novel extraction method for short pineapple leaf fiber. Industrial Crops and Products 2012 Nov.; 40:55-61.

Koronis G, Silva A, Fontul M. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. Composites:Part B: Engineering 2013 Jan.; 44(1):120-27.

Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoop N, Trada M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. Composites Part B: Engineering 2011 June; 42(4):856-73.

Lange BM, Lapierre C, Sandermann Jr. H. Elicitor-Induced spruce stress lignin. Plant Physiol. 1995 July; 108(3):1277-87.

Le Moigne N, Navard P. Dissolution mechanisms of Wood cellulose fibres in NaOH-water. Cellulose 2010 Feb.; 17(1):31-45.

Li X, Tabil LG, Panigrahi S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. Journal of Environmental Polymer Degradation 2007 Jan.; 15(1):25-33.

Liu C-F, Sun R-C. Cellulose, Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels. Amsterdam: Elsevier; 2010.

Liu L, Huang YD, Zhang ZD, Jiang ZX, Wu LN. Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites. Applied Surface Science 2008 Feb. 9; 254(9):2594-99.

Mancini SD, Matos IG, Almeida RF. Determinação da variação da viscosidade intrínseca do poli (Tereftalato de Etileno) de embalagens. Polímeros. Ciência e Tecnologia 2004 abr./jun.; 14(2):69-73.

Marcello GT, Ronei JP. Química Analítica de processos. Quimica Nova 2006; 29(5):1065-71.

McMullen P. Fibre/resin composites for aircraft primary structures: a short history 1936-1984. Composites 1984;15(3):222-30.

Megiatto Jr JD, Ramires EC, Frollini E. Phenolic matrices and sisal fibers modified with hydroxy terminated polybutadiene rubber: Impact strength, water absorption, and morphological aspects of thermosets and composites. Industrial Crops and Products 2010 Jan.; 31(1)178-84.

Milanese AC, Cioffi MOH, Voorwald HJC. Thermal and mechanical behaviour of sisal/phenolic composites. Composites Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2843-50.

Morandim-Giannetti AA, Agnelli JAM, Lanças BZ¸ Magnabosco R, Casarin SA, Bettini SHP. Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties. Carbohydrate Polymers 2012 Mar. 1; 87(4):2563–68.

Muasher M, Sain M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. Polymer Degradation and Stability 2006 May; 91(5):1156-65.

Mulinari DR; Baptista CARP, Souza JVC, Voorwald HJC. Mechanical properties of coconut fibers reinforced polyester composites. Procedia Engineering 2011; 10(11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (ICM11)):2074-79.

Nam TH, Ogihara S, Tung NH, Kobayashi S. Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly(butylene succinate) biodegradable composites. Composites Part B: Engineering 2011 Sept; 42(6):1648-56.

Owen NI, Thomas DW. Infrared studies of "hard" and "soft" woods. Applied spectroscopy 1989; 43(3):451-55.

Owolabi O, Czvikovszky T. Coconut Fiber and Thermoplastics. Journal of Applied Polymer Science 1988 Feb. 20; 35(3):573-82.

Pakanita M, Thiranan K, Paul M, Suwit S. Effect of lignin removal on the properties of coconut coir fiber/wheat gluten biocomposite. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing publishes 2011Feb.; 42(2):173-79.

Pandey KK. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. Polymer Degradation and Stability 2005 Oct.;90(1):9-20.

Panyakaew S, Fotios S. New thermal insulation boards made from coconut husk and bagasse. Energy and Buildings 2011 July; 43(7):1732-39.

Pietak A, Korte S, Tan E, Downard A, Staiger MP. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. Applied Surface Science 2007 Jan. 30; 253(7):3627-35.

Pizzi A, Kueny R, Lecoanet F, Massetau B, Carpentier D, Krebs A, Loiseau F, Molina S, Ragoubi M. High resin content natural matrix-natural fibre biocomposites. Industrial Crops and Products 2009 Sept.; 30(2):235-40.

Polímeros do Futuro – tendências e oportunidades: palestras técnicas (II). Polímeros 2003 jan./mar.,13(1):E4-E43.

Prestes RC, Golunski SMª, Toniazzo G, Kempka AP, Di Luccio M. Caracterização da fibra de colágeno, gelatina e colágeno hidrolisado. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais 2013; 15(4):375-82.

Qi Z, Longmin S, Jun N, Haiyan W, Dongzhi Y. Study on poly(lactic acid)/natural fibers composites. Journal of Applied Polymer Science 2012; 125:E526-E533.

Qi Zhang, Longmin Shi, Jun Nie, Haiyan Wang, Dongzhi Yang. Study on Poly(latic acid)/Natural fibers composites. Journal of Applied Polyner Science 2012 Sept. 25; 125(52):E526-E533.

Raghavendra SN, Ramachandra SRS, Rastogi NK,Raghavarao KSMS, Sourav K, Tharanathan RN. Grinding characteristics and hydration properties of coconut residue: A source of dietary fiber. Journal of Food Engineering 2006 Feb.; 72(3):281-86.

Ragoubi M, Bienaimé D, Molina S, George B, Merlin A. Impacto of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. Industrial Crops and Products 2010 Mer.; 31(2):344-49.

Ragoubi M, George B, Molina S, Bienaimé D, Merlin A, Hiver J-M, Dahoun A. Effect of corona discharge treatment on mechanical and thermal properties of composites based on miscanthus fibres and polylactic acido r polypropylene matrix. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2012 Apr.; 43(4):675-85.

Rahman MM, Khan MA. Surface treatment of coir (Cocos nucifera) fibers and its influence on the fibers' physico-mechanical properties. Composites Science and Technology 2007 Sept.; 67(11-12):2369-76.

Ramires EC, Frollini E. Tannin–phenolic resins: Synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. Composites Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2851-60.

Ramirez MGL, Satyanarayana KG, Iwakiri S, Muniz GB de, Tanobe V, Flores-Sahagun TS. Study of the properties of biocomposites. Part I. Cassava starch-green coir fibers from Brazil. Carbohydrate Polymers 2011 Oct. 15; 86(4):1712-22.

Rao S, Jayaraman K, Bhattacharyya D. Micro and macro analysis of sisal fibre composites hollow core sandwich panels. Composites Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2738-45.
Romão W, Spinacé MAS, Paoli MA. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. Polímeros: Ciência e Tecnologia 2009 abr.-jun.; 19(2):121-32.

Rosa MF, Chiou B, Medeiros ES, Wood DF, Mattoso LHC, Orts WJ, Imam SH. Biodegradable composites based on starch/EVOH/glycerol blends and coconut fibers. Journal of Applied Polymer Science 2008; 111(2):612-18.

Rosa MF, Chiou B-s, Medeiros ES, Wood DF, Williams TG,Mattoso LHC, Orts WJ, Imam SH. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. Bioresource Technology 2009 Nov.; 100(21):5196-5202.

Rosa MF, Medeiros ES, Malmonge JA, Gregorski KS, Wood DF, Mattoso LHC, Glenn G, Orts WJ, Imam SH. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. Carbohydrate Polymers 2010 May; 81(1):83-92.

Rout J, Misra M, Tripathy SS, Nayak SK, Mohanty AK. The influence of fibre treatment on the performance of coir--polyester composites. Composites Science and Technology 2001 July; 61(9):1303-10.

Rozman HD, Saad MJ, Mohd Ishak ZA. Flexural and impact properties of oil palm empty fruit bunch (EFB)-polypropylene composites – the effect of maleic anhydride chemical modification of EFB. Polymer Testing 2003 May; 22(3):335-41.

Rozman HD, Tan KW, Kumar RN, Abubakar A, Mohd ZA., Ismail H. The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut ber±polypropylene composites. European Polymer Journal 2000 July; 36(7):1483-94.

Sain M. X-ray photoelectron spectroscopy study of ultra-thin-film-forming chemical-precursor-engineered lignocellulosic fiber and fiber-mat surfaces. Applied Surface Science 2000 May; 158(1-2):92-103.

Saliba EOS, Rodriguez NM, Morais SAL de, Piló-Veloso D. Lignins – isolation methodos and chemical characterization. Ciência Rural 2001 Sept./Oct.; 31(5):917-28.

Sandra RA, Élen BAVP, Leila LYV, Tavares MIB. Caracterização de fibras de bananeira e de coco por ressonância magnética nuclear de alta resolução no estado sólido. Polímeros. Ciência e Tecnologia 2012; 22(5):460-66.

Santafé Júnior HPG; Lopes FPD, Costa LL, Monteiro SN. Mechanical properties of tensile tested coir fiber reinforced polyester Composites. Revista Matéria 2010; 15(2):113-18.

Saw SK, Sarkhel G,Choudhury A. Surface modification of coir fibre involving oxidation of lignins followed by reaction with furfuryl alcohol: Characterization and stability. Applied Surface Science 2011 Fab. 1; 257(8):3763-69.

Shih Y-F, Cai J-X, Kuan C-S, Hsieh C-F. Plant fibers and wasted fiber/epoxy green composites. Composites Part B: Engineering 2012 Oct.; 43(7):2817-21.

Silva R, Haraguchi SK, Muniz EC, Rubira AF. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. Quimica Nova 2009 Mar. 4; 32(3):661-71.
Sinha E, Panigrahi S. Effect of plasma treatment on structure, wettability of jute fiber and flexural strength of its composite. Journal of Composite Materials 2009 Aug.; 43(17):1791-802.

Siva I, Jappes JTW, Suresha B. Investigation on mechanical and tribological behavior of naturally woven coconut sheath-reinforced polymer composites. Polymer Composite 2012 May; 33(5):723-32.

Song W, Gu A, Liang G, Yuan L. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites. Applied Surface Science 2011 Feb. 15; 257(9):4069-74.

Songa B, Menga LH, Huanga YD. Influence of plasma treatment time on plasma induced vapor phase grafting modification of PBO fiber surface. Applied Surface Science 2012 May 1; 258(14):5505-10.

Stenius P, Laine J. Studies of cellulose surfaces by titration and ESCA. Appliesd Surface Science 1994 Jan. 2; 75(1-4):213-19.

Sudhir KS, Gautam S, Arup C. Preparation and characterization of chemically modified Jute–Coir hybrid fiber reinforced epoxy novolac composites. Journal of Applied Polymer Science 2012 Aug. 15; 125(4):3038-49.

Sudhir KS, Gautam S, Arup C. Surface modification of coir fibre involving oxidation of lignins followed by reaction with furfuryl alcohol: Characterization and stability. Journal of Applied Surface Science 2011 Feb. 1; 257(8):3763-69.

Suurnakki A, Gronqvist S, Raaska, VTT. Technical Research Centre of Finland, Finland Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. Chemical Engineering Journal 2008; 137:462-70.

Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology. Journal of Hazardous Materials 2008 May 1; 153(1-2):709-17.

Terashima N, Atalla RH, Ralph SA, Landucci LL, Litpierre C, Monties B. New preparations of lignin polymer models under conditions that approximate cell wall lignifications. Holzforschung 1996; 50:9-14.

Thevenot M, Dignac M-F, Rumpel C. Fate of lignins in soils: A review. Soil Biology and Biochemistry 2010 Aug.; 42(8):1200-11.

Tran LQN, Fuentes CA, Dupont-Gillain C, Van Vuure AW, Verpoest I. Wetting analysis and surface characterisation of coir fibres used as reinforcement for composites. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Enginerring Aspects 2011Mar. 5; 377(1-2):251-60.

Viikari l, Suurnäkki A, Grönqvist, Raaska, Ragauskas. Forest products: Biotechnology in pulp and paper processing. Encyclopedia of Microbiology, 3th ed. [S.l.]: Academic Press; 2009.

Vernhes P, Dubé M, Bloch J-F. Effect of calendering on paper surface properties. Applied Surface Science 2010 Sept. 1; 256(22):6923-27.

Wang S, Liu C, Liu G, Zhang M, Li J, Wang C. Fabrication of a superhydrophobic wood by a sol-gel process. Applied Surface Science 2011 Nov. 1; 258(2):806-10.

Wang S, Mahlberg R, Kaukoniemi O, Nikkola J, Mannila J, Jämsä S, Ritschkoff A-C, Peltonen J. Surface modification and characterization of impregnated paper. Applied Surface Science 2012 Mar. 1; 258(10):4678-86.

Wang S., Shi J., Liu C., Xie C., Wang C. Fabrication of a superhydrophobic surface on a wood substrate. Applied Surface Science 2011 Sept. 1; 257(22):9362-65.
Wei W, Gu H. Characterisation and utilization of natural coconut fibres composites. Materials and Design 2009; 30(7):2741-44.

Wu C-S. Preparation and Characterizations of Polycaprolactone/Green Coconut Fiber Composites. Journal of Applied Polymer Science 2010; 115:948-5

Yang H-S, Kim HJ, Park H-J, Lee B-J, Hwang T-S. Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites. Composite Structures 2007 Jan.; 77(1):45–55.

IMPRENSA UNIVERSITÁRIA

Impresso na gráfica da **Universidade Estadual de Santa Cruz** - Ilhéus-BA