



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

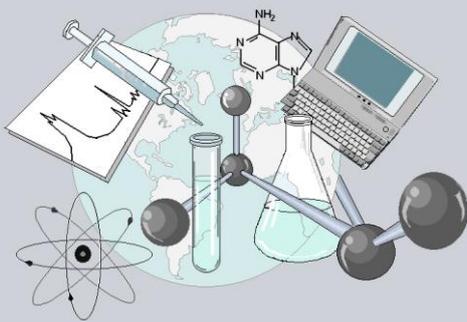
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“COMPÓSITOS DE POLIETILENO/ FIBRAS DE SISAL
UTILIZANDO NANOSÍLICA SILANIZADA COMO
COMPATIBILIZANTE”**

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

CCE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, MAIO/2015

Janaina Rodrigues Fernandes

**Compósitos de polietileno/ fibras de sisal utilizando nanosílica
silanizada como compatibilizante**

**Orientador: Prof. Dr. Eduardo Radovanovic
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Silvia Luciana Favaro**

**Maringá
2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

F363c Fernandes, Janaina Rodrigues
Compósitos de polietileno/ fibras de sisal
utilizando nanosílica silanizada como
compatibilizante / Janaina Rodrigues Fernandes. --
Maringá, 2015.
83 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Radovanovic.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Silvia Luciana Fávaro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. Compósitos - Polímero - Fibras de sisal. 2.
Polietileno de alta densidade. 3. Polietileno de
baixa densidade. 4. Fibra de sisal - Polietileno de
alta densidade . 5. Fibra de sisal - Polietileno de
baixa densidade. 6. Química de polímeros. 7.
Compatibilizante - Nanosílica silanizada. 8. Química
de materiais. I. Radovanovic, Eduardo, orient. II.
Fávaro, Silvia Luciana, coorient. III. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação
em Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 541.2254

AMMA-003022



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Janaina Rodrigues Fernandes**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 29 de maio de 2015.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dra. Silvia Luciana Favaro Rosa
Presidente - DEM/UEM



Prof. Dr. Anderson Wellington Rinaldi
Membro - DQI/UEM



Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
Membro - UTFPR

“Aos meus pais Alaides e Rubens, ao meu avô paterno Rubens e a minha avó materna Adaide, por todo amor, orações e apoio incondicional. ”

*“Sonhos determinam o que você quer.
Ação determina o que você conquista”. Aldo Nova.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por ser a luz do meu caminho.

Aos meus pais, Rubens e Alaides, por todo amor e compreensão.

A minha irmã Jaqueline pela amizade e cumplicidade.

Ao professor Dr. Eduardo Radovanovic e a professora Dr^a Silvia Luciana Favaro pela oportunidade, incentivo, orientação, amizade, pelos valiosos ensinamentos e entusiasmo ao trabalho que nos impulsiona a aprender e a crescer como profissionais.

Aos meus amigos Gordos&Lindos (Diogo, Ferds, Érika e Su) por todos os momentos felizes, brincadeiras, risadas e por estes longos anos de amizade.

Aos amigos do laboratório LMSen pela convivência diária além de ajuda e troca de conhecimento.

E a todos que contribuíram diretamente e/ou indiretamente para concretização deste trabalho e por isso são dignos de agradecimento.

RESUMO

Fibras naturais são cada vez mais utilizadas como reforço em materiais plásticos, visando melhores propriedades mecânicas dos materiais finais. A utilização destas fibras é interessante devido ao seu baixo custo de obtenção, por serem oriundas de fonte renovável e possuírem baixa densidade. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi desenvolver compósitos com matriz de polietileno de baixa densidade e alta densidade utilizando como reforço microfibras de sisal e nanosílica silanizada. A caracterização das fibras *in natura*, branqueadas, acidificadas e modificadas com nanosílica silanizada foi realizada por técnicas de FTIR-HATR e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compósitos foram preparados a partir de material modificado e não modificado, contendo 5%, 10%, 15% e 20%. As diferentes formulações foram processadas mecanicamente por extrusão e injeção. Os compósitos obtidos foram analisados morfológicamente por MEV, mecanicamente por ensaio de resistência à tração, à flexão e ao impacto. Foram também caracterizados por Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Difração de Raios-X (DRX) e ensaio de absorção de água. As análises mecânicas indicaram melhor desempenho para os compósitos utilizando como matriz PEAD em comparação aos compósitos utilizando como matriz PEBD, pois devido ao alto grau de cristalinidade do PEAD, o reforço segrega nas regiões cristalinas resultando em maior rigidez no material final. Os compósitos contendo como reforço fibras de sisal branqueadas e acidificadas modificadas com nanosílica silanizada apresentaram melhores resultados nas análises mecânicas, térmicas e no ensaio de absorção de água em comparação aos compósitos contendo como reforço fibras não modificadas com a nanosílica silanizada.

Palavras-Chave: Compósitos; Polietileno de alta densidade; Polietileno de baixa densidade; Fibra de Sisal; Nanosílica Silanizada.

ABSTRACT

Natural fibers are increasingly used as reinforcement in plastics, to obtain better mechanical properties of final material. The use of these fibers is interesting due to its low cost to obtain, because they are derived from renewable sources and having low density. Thus, the aim of this study was to develop composites array of low density and high density polyethylene using as reinforcement microfiber sisal and silanized nanosílica. The characterization of fibers in natural, bleached, acidified and modified silanized nanosílica was performed by techniques of FTIR-HATR and scanning electron microscopy (SEM). The composites were prepared from modified and unmodified materials, containing 5%, 10%, 15% and 20%. The different formulations were mechanically processed by extrusion and injection. The composites obtained were analyzed morphologically by SEM, mechanically by tensile strength test, flexural and impact. They were also characterized by thermogravimetric analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD) test and water absorption. The mechanical analysis indicated better performance for composite matrix using HDPE as compared to composites using as LDPE matrix, because due to the high degree of crystallinity of HDPE, strengthening segregates in the crystal regions resulting in greater rigidity in the final material. The composite containing as the reinforcement and acidified bleached sisal fibers modified silanized nanosílica showed better results in the mechanical tests, test of thermal and water absorption compared to composites containing reinforcing fibers as unmodified with silanized nanosílica.

Keywords: Composites; High density polyethylene; Low density polyethylene; Sisal fiber; Nanosílica silanized.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1. Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras vegetais	18
2.2. Fibras vegetais	19
2.2.1. Sisal	21
2.3. Polietileno	23
2.3.1. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	24
2.3.2. Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	25
2.4. Nanosílica silanizada	26
3. OBJETIVO	27
3.1. Objetivo geral	27
3.2. Objetivos específicos	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. Materiais	27
4.2. Tratamento químico das fibras	28
4.2.1. Lavagem da fibra de sisal	28
4.2.2. Branqueamento da fibra de sisal	28
4.2.3. Hidrólise ácida das fibras	28
4.3. Tratamento mecânico intensivo	29
4.4. Preparação dos Compósitos	29
4.4.1. Extrusão	29
4.4.2. Injeção	31
4.5. Técnicas de caracterização	31
4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
4.5.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	32
4.5.3. Análise de FTIR-ATR	32
4.5.4. Análise Termogravimétrica (TGA)	32
4.5.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	33
4.5.6. Difração de Raios-X (DRX)	33

4.5.7. Análise de Resistência à tração.....	34
4.5.8. Resistência à flexão.....	34
4.5.9. Resistência ao impacto IZOD.....	35
4.5.10. Ensaio de absorção de água.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1. Análise morfológica das fibras de sisal.....	36
5.2. Análise de microscopia eletrônica de transmissão.....	38
5.3. Análises de FTIR-ATR das fibras de sisal.....	39
5.4. Caracterização dos compósitos.....	41
5.4.1. Análise morfológica dos compósitos injetados.....	41
5.4.2. Análise térmica.....	44
5.4.2.1. Análise termogravimétrica (TGA).....	44
5.4.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	46
5.4.2.3. Difração de Raios-X (DRX).....	48
5.4.3. Análise Mecânica.....	55
5.4.3.1. Resistência à tração.....	55
5.4.3.2. Resistência à flexão.....	63
5.4.3.3. Resistência ao impacto.....	66
5.4.3.4. Ensaio de absorção de água.....	69
6. CONCLUSÕES.....	71
7. REFERÊNCIAS.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da celulose (FENGEL; WEGENER, 1989).	19
Figura 2. Estrutura molecular da hemicelulose (FENGEL; WEGENER, 1989).....	20
Figura 3. Representação das estruturas químicas presentes na estrutura molecular da lignina (FENGEL; WEGENER, 1989).....	20
Figura 4. Foto de uma plantação de sisal (COSIBRA, 2014).	22
Figura 5. Estrutura do PEBD	25
Figura 6. Estrutura do PEAD.	25
Figura 7. Difração de Raios-X de alto ângulo para o PE. A região abaixo da curva azul consiste no espalhamento amorfo enquanto que a região abaixo da curva vermelha consiste no espalhamento cristalino. Adaptado de(LAGARÓN, 2000).....	34
Figura 8. Micrografias (MEV) da fibra de sisal (A) e superfície de fratura (B).....	37
Figura 9. Micrografias (MEV) da fibra de sisal lavada, em diferentes ampliações....	37
Figura 10. Micrografias (MEV) da fibra de sisal branqueada em diferentes ampliações.	37
Figura 11. Micrografias (MEV) das microfibras de sisal obtidas via hidrólise ácida..	38
Figura 12. Micrografias (MEV) da fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada (A) e fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada (B).....	38

Figura 13. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da sílica silanizada.....	39
Figura 14. Espectros de FTIR para o sisal natural, lavado, branqueado e acidificado	40
Figura 15. Espectros de FTIR para nanosílica silanizada, fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada e fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada, respectivamente.	41
Figura 16. Micrografias (MEV) do compósito PEBD/ fibra de sisal branqueada (A) e compósito PEBD/ fibra de sisal acidificada (B).....	43
Figura 17. Micrografias (MEV) do compósito de PEBD/ fibra de sisal branqueada com nanosílica silanizada (A) e do compósito de PEBD/ fibra de sisal acidificada com nanosílica silanizada (B).....	43
Figura 18. Micrografias (MEV) do compósito de PEAD/ fibra de sisal branqueada (A) e do compósito de PEAD/ fibra de sisal acidificada (B).....	43
Figura 19. Micrografias (MEV) do compósito de PEAD/ fibra de sisal branqueada com nanosílica silanizada (A) e do compósito de PEAD/ fibra de sisal acidificada com nanosílica silanizada (B).....	44
Figura 20. Curva de TGA para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada/ nanosílica silanizada.	45
Figura 21. Curva de TGA para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada/ nanosílica silanizada.	46
Figura 22. Curva de DSC para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada.	47

Figura 23. Curva de DSC para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada.	48
Figura 24. Difrátogramas de raios-X para o PEAD e PEBD.	49
Figura 25. Difrátogramas de raios-X para os compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEBD/ fibra de sisal acidificada.....	50
Figura 26. Difrátogramas de raios-X para os compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada e compósitos de PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada.	51
Figura 27. Difrátogramas de raios-X para os compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEAD/ fibra de sisal acidificada.....	53
Figura 28. Difrátogramas de raios-X para os compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada e compósitos de PEAD/ fibra de sisal acidificada com nanosílica silanizada.	54
Figura 29. Tensão na força máxima para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEBD/ fibra de sisal acidificada e PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada.	57
Figura 30. Alongamento na ruptura para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal acidificada e PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada.	58
Figura 31. Módulo de elasticidade para o PEBD, compósitos PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada, compósitos de PEBD/ fibra de sisal acidificada e PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada.	59
Figura 32. Tensão na força máxima para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada, PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEAD/ fibra de sisal acidificada e PEAD/ fibra de sisal acidificada modificada.	61

Figura 33. Alongamento na ruptura para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada, PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEAD/ fibra de sisal acidificada e PEAD/ fibra de sisal acidificada modificada.62

Figura 34. Módulo de elasticidade para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada, PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEAD/ fibra de sisal acidificada e PEAD/ fibra de sisal acidificada modificada.63

Figura 35. Tensão máxima na flexão para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEBD/ fibra de sisal acidificada e PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada.65

Figura 36. Tensão máxima na flexão para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada, PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEAD/ fibra de sisal acidificada e PEAD/ fibra de sisal acidificada modificada.66

Figura 37. Resistência ao impacto para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEBD/ fibra de sisal acidificada e PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada.68

Figura 38. Resistência ao impacto para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada, PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEAD/ fibra de sisal acidificada e PEAD/ fibra de sisal acidificada modificada.69

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Composição dos compósitos.	30
Tabela 2. Valores do grau de cristalinidade do polímero PEBD nos compósitos reforçados com fibras de sisal branqueadas ou fibras de sisal acidificadas.	51
Tabela 3. Valores do grau de cristalinidade do polímero PEBD nos compósitos reforçados com fibras de sisal branqueadas modificadas com nanosílica silanizada ou fibras de sisal acidificadas modificadas com nanosílica silanizada.	52
Tabela 4. Valores do grau de cristalinidade do polímero PEAD nos compósitos reforçados com fibras de sisal branqueadas ou fibras de sisal acidificadas.	54
Tabela 5. Valores do grau de cristalinidade do polímero PEAD nos compósitos reforçados com fibras de sisal branqueadas modificadas com nanosílica silanizada ou fibras de sisal acidificadas modificadas com nanosílica silanizada.	55
Tabela 6. Ensaio de absorção de água dos compósitos.....	70

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
TGA	Análise Termogravimétrica
95%PEA 5%FA	95%Polietileno de alta densidade 5%Fibra de sisal acidificada
95%PEA 5%FAM	95%Polietileno de alta densidade 5%Fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada
95%PEA 5%F	95%Polietileno de alta densidade 5%Fibra de sisal branqueada
95%PEA 5%FM	95%Polietileno de alta densidade 5%Fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada
90%PEA 10%FA	90%Polietileno de alta densidade 10%Fibra de sisal acidificada
90%PEA 10%FAM	90%Polietileno de alta densidade 10%Fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada
90%PEA 10%F	90%Polietileno de alta densidade 10%Fibra de sisal branqueada
90%PEA 10%FM	90%Polietileno de alta densidade 10%Fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada
85%PEA 15%FA	85%Polietileno de alta densidade 15%Fibra de sisal acidificada

85%PEA 15%FAM 85%Polietileno de alta densidade 15%Fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada

85%PEA 15%F 85%Polietileno de alta densidade 15%Fibra de sisal branqueada

85%PEA 15%FM 85%Polietileno de alta densidade 15%Fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada

80%PEA 20%FA 80%Polietileno de alta densidade 20%Fibra de sisal acidificada

80%PEA 20%FAM 80%Polietileno de alta densidade 20%Fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada

80%PEA 20%F 80%Polietileno de alta densidade 20%Fibra de sisal branqueada

80%PEA 20%FM 80%Polietileno de alta densidade 20%fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada

95%PEB 5%FA 95%Polietileno de baixa densidade 5%Fibra de sisal acidificada

95%PEB 5%FAM 95%Polietileno de baixa densidade 5%Fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada

95%PEB 5%F 95%Polietileno de baixa densidade 5%Fibra de sisal branqueada

95%PEB 5%FM 95%Polietileno de baixa densidade 5%Fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada

90%PEB 10%FA 90%Polietileno de baixa densidade 10%Fibra de sisal acidificada

90%PEB 10%FAM 90%Polietileno de baixa densidade 10%Fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada

90%PEB 10%F 90%Polietileno de baixa densidade 10%Fibra de sisal branqueada

- 90%PEB 10%F** 90%Polietileno de baixa densidade 10%Fibra de sisal branqueada
- 90%PEB 10%FM** 90%Polietileno de baixa densidade 10%Fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada
- 85%PEB 15%FA** 85% Polietileno de baixa densidade 15%Fibra de sisal acidificada
- 85%PEB 15%FAM** 85%Polietileno de baixa densidade 15%Fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada
- 85%PEB 15%F** 85% Polietileno de baixa densidade 15% Fibra de sisal branqueada
- 85%PEB 15%FM** 85%Polietileno de baixa densidade 15%Fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica
- 80%PEB 20%FA** 80% Polietileno de baixa densidade 20%Fibra de sisal acidificada
- 80%PEB 20%FAM** 80%Polietileno de baixa densidade 20%fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada
- 80%PEB 20%F** 80% Polietileno de baixa densidade 20% Fibra de sisal branqueada
- 80%PEB 20%FM** 80%Polietileno de baixa densidade 20%fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada

1. INTRODUÇÃO

Fibras sintéticas como reforço de materiais plásticos já são amplamente utilizadas nas indústrias, para obtenção de materiais com boas propriedades mecânicas. A substituição destas fibras sintéticas por fibras vegetais em compósitos, por exemplo, é bem interessante, pois a fibra vegetal é uma fonte renovável, de baixo custo de obtenção, possui baixa densidade, apresenta boa resistência mecânica, baixa abrasividade aos moldes e equipamentos, não é tóxica, pode ser incinerada e é considerada sustentável (VARGHESE, 1994) (JOSEPH, 1999) (FINKLER, 2005) (SAMIR, 2006). Desta forma, o desenvolvimento de compósitos utilizando as fibras vegetais é bastante promissor, uma vez que proporciona benefícios para as empresas, para o meio ambiente e para os consumidores, pois diminui os recursos de petróleo, além de melhorar o desempenho mecânico dos plásticos convencionais (MORASSI, 1994) (COLOM, 2003) (KORONIS, 2013).

Dentre as fibras vegetais que podem ser utilizadas na preparação dos compósitos estão: sisal, malva, curuá, fibra de coco, casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, entre outras (CINCOTTO, 1990) (GRIFFIN, 1995) (NOTHENBERG, 1996) (PAIVA, 1997) (MOTHÉ & ARAÚJO, 2000) (RAZERA, 2004) (TRINDADE, 2005) (SGRICCIA, 2008) (MARGEM, 2012) (YU, 2015). A fibra de sisal se destaca devido à sua qualidade e aplicação comercial e, também por apresentar um dos maiores valores de módulo de elasticidade, elevada resistência ao impacto, além de moderada resistência à tração em comparação com outras fibras vegetais (MEDINA, 1954) (ASHA, 2015).

Estudos indicam que o sisal pode ser usado como reforço para polímeros comerciais, tais como o polietileno (que apresenta excelente resistência química e baixo custo quando comparado a outros polímeros) e a borracha (JOSEPH, 1999) (SAMIR M, 2006) (XUEFENG, 2014).

As nanofibras de sisal obtidas através de hidrólise ácida também podem ser utilizadas como reforço, pois a razão de aspecto (razão entre o comprimento da fibra e o seu diâmetro), L/D , é um importante fator que deve ser levado em conta uma vez que somente nanofibras de razão de aspecto maior que 50 podem garantir um reforço eficaz, apresentando boas propriedades mecânicas no material final (BARKAKATY, 1976) (SOUZA, 2004).

Apesar das fibras vegetais apresentarem diversas vantagens, uma limitação está no seu caráter hidrofílico que dificulta a adesão com a matriz polimérica apolar. Isto resulta em compósitos com propriedades mecânicas ruins, podendo ser melhoradas diminuindo a hidrofiliabilidade das fibras por meio de modificação química, ou por meio do uso de compatibilizantes que atuam na interface polímero-fibra.

Os agentes compatibilizantes mais utilizados são copolímeros em bloco ou enxertados que modificam a tenacidade do material em relação ao termoplástico (RABELLO, 2000), como exemplo, o polipropileno enxertado com anidrido maleico [PP-g-AM] (PRACELLA, 2006), o polietileno grafitado com anidrido maleico (ARAÚJO, 2008), ou polybond 3029 (JAWAID, 2011). O compatibilizante reduz a tensão e promove o aumento da adesão entre a fibra hidrofílica e o polímero hidrofóbico (MAGLIO, 1984) (MANIKANDAN, 1996). Essa maior adesão é realizada pela adição de grupos polares na matriz polimérica (apolar) ou pela modificação química ou física da superfície da fibra (MUÑOZ, 2003).

Para obtenção de compósito com melhor resistência e propriedades mecânicas foi utilizado como compatibilizante a nanosílica silanizada. A mistura física entre as fibras de sisal e as nanopartículas de sílica silanizada gera uma dispersão das nanopartículas sobre a superfície da fibra. As forças atuantes nessa adesão são forças de Van der Waals. O processo de adesão é governado pela área de interação entre duas superfícies e os tipos de interação existente. Nos materiais em geral, mesmo dois materiais com superfícies planas e polidas, a área de interação onde há real aproximação entre os átomos, de modo que haja forças de interação atuantes, é muito pequena (LEE, 1991).

As superfícies em geral são muito rugosas e com a diminuição de umas das fases à escala de nanopartículas, faz-se com que haja um maior contato entre as superfícies envolvidas. No caso das nanopartículas de sílica silanizada dispersas sobre a superfície da fibra, ocorre uma boa adesão entre ambas, possibilitando que a superfície da fibra se torne hidrofóbica, aumentando sua compatibilidade com os polímeros hidrofóbicos. Desta forma, em nosso trabalho foi utilizado um novo compatibilizante, a nanosílica silanizada.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras vegetais

O interesse e o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras vegetais teve um grande crescimento nos últimos anos. Por serem materiais considerados “ecologicamente corretos”, os compósitos reforçados com fibras vegetais mostram-se como uma alternativa viável na substituição, em muitas aplicações, de polímeros reforçados com fibras de vidro e outras cargas. Um fator importante que favorece o emprego de fibras vegetais é a crescente perspectiva de economia de energia por meio da redução de peso dos componentes (XU, 2008) (ROSAMARIA, 2015).

Diversos trabalhos e projetos dentro da área de utilização de fibras vegetais como reforço em compósitos vêm sendo estudados e desenvolvidos no Brasil. A matriz e as fibras são selecionadas em função de suas propriedades típicas, requisitos da aplicação, disponibilidade, custo e familiaridade do processador com as fibras (CLEMONS, 2002).

O interesse do uso das fibras vegetais como reforço está diretamente relacionado ao seu baixo custo, alta disponibilidade e reduzido consumo de energia para sua produção. Além dos benefícios econômicos, elas melhoram o desempenho mecânico do material conferindo o aumento da resistência à tração, controlando a

abertura e a propagação das fissuras e aumentando a ductilidade, permitindo deformações relativamente grandes sem perder a integridade (SAVASTANO, 2000).

As fibras vegetais mais utilizadas são: sisal, juta, linho, curauá, coco, bagaço de cana e banana.

2.2. Fibras vegetais

As fibras vegetais são provenientes de fonte renovável e podem ser encontradas em diferentes partes das plantas, como no caule (bambu, cana-de-açúcar), folhas (sisal, bananeira), frutos (coco, algodão), entre outros. Todas apresentam três componentes, a celulose, a lignina e hemicelulose (ZÁRATE, 1999) (KIM, 2008).

A celulose, como apresentada na Figura 1, é o material orgânico mais abundante na terra e o grau de polimerização da cadeia polimérica da celulose varia de acordo com o tipo de fibra vegetal, o que pode interferir nas propriedades mecânicas das fibras.

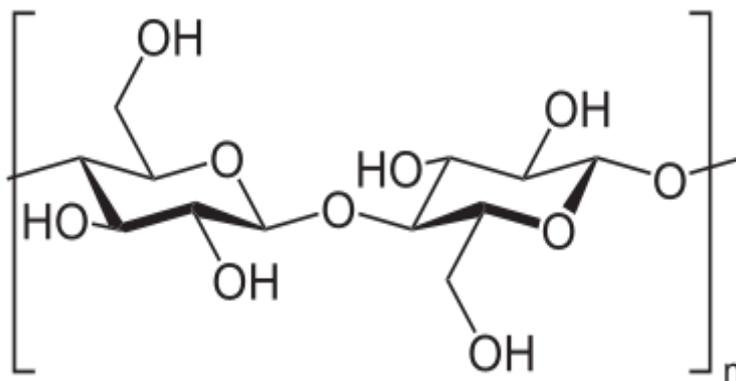


Figura 1. Estrutura molecular da celulose (FENGEL; WEGENER, 1989).

A cristalinidade da celulose é oriunda das ligações de hidrogênio entre as cadeias celulósicas. Porém, as ligações de hidrogênio podem ocorrer na fase não cristalina, com baixo nível de organização (BLEDZKI; GASSAN, 1999).

A hemicelulose (Figura 2) é uma junção de polissacarídeos de cadeia ramificada e baixa massa molecular, os quais são intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas. A presença da hemicelulose entre as fibras de celulose é o que confere flexibilidade às plantas.

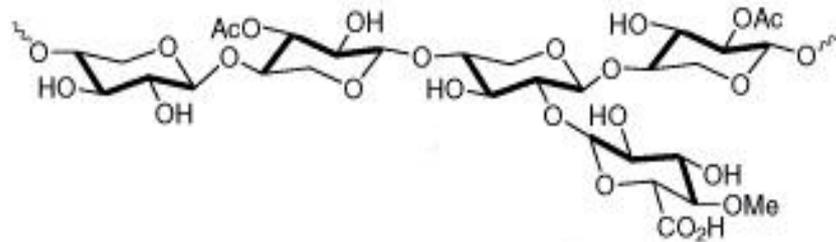


Figura 2. Estrutura molecular da hemicelulose (FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina (Figura 3) é o segundo material orgânico de origem vegetal mais abundante, o qual confere a rigidez das plantas (FENGEL; WEGENER, 1989). Ela está presente em muitas plantas do reino vegetal, entretanto, sua constituição não é a mesma em todas elas. Desta forma, a lignina não deve ser considerada como uma substância química única, mas como uma classe de materiais correlatos (FENGEL; WEGENER, 1989).

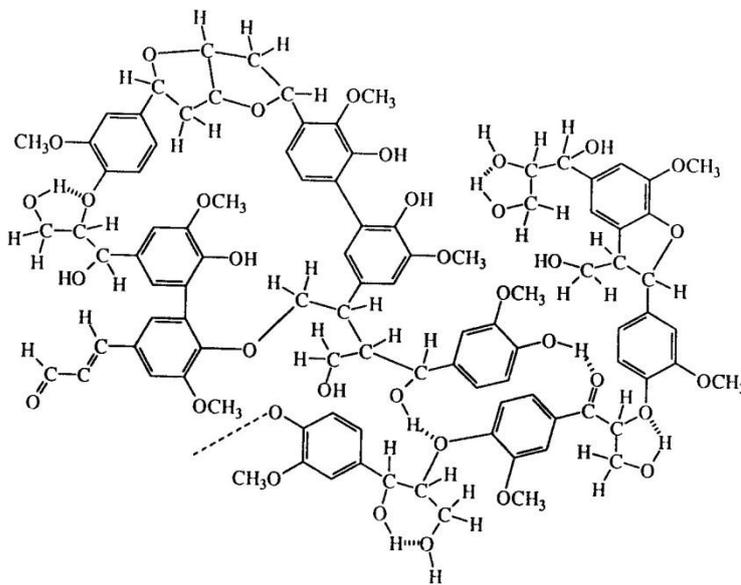


Figura 3. Representação das estruturas químicas presentes na estrutura molecular da lignina (FENGEL; WEGENER, 1989).

As unidades estruturais presentes na lignina estão ligadas entre si através de vários tipos de ligações, onde as mais encontradas são do tipo éter ou carbono-carbono.

A celulose devido ao seu alto grau de polimerização e orientação linear é a responsável pela resistência das fibras. A hemicelulose atua como matriz para a celulose e contribui para o aumento da densidade de empacotamento da parede da célula. A lignina não somente mantém as fibras unidas como também atua como agente enrijecedor para as moléculas de celulose dentro da parede da fibra (ROWELL, 1984).

Desta forma, as fibras vegetais podem ser utilizadas como reforço em materiais de matriz polimérica devido ao seu baixo custo, disponibilidade e por serem obtidas de fonte renovável (ZÁRATE, 1999).

2.2.1. Sisal

O sisal (*agave sisalana* família Agavaceae), representado na Figura 4, é uma planta originária do México que se espalhou rapidamente para outras regiões do mundo, como África, Europa, e Ásia. O sisal é constituído basicamente por celulose (67%–78%), hemicelulose (10%-14%) e lignina (8%-11%) (MOHANTY, 2000). Esses constituintes contribuem diferentemente entre si para a resistência mecânica da fibra de sisal.

O sisal por ser resistente ao clima seco e ao sol intenso é bastante cultivado em regiões tropicais e subtropicais, sendo que o plantio é mais comum no nordeste brasileiro, principalmente nos estados da Paraíba e da Bahia, os principais produtores de sisal do mundo (AQUINO, 2012).



Figura 4. Foto de uma plantação de sisal (COSIBRA, 2014).

As fibras representam apenas 3% a 5% da massa bruta da folha de sisal. Os 95% a 97% restantes constituem os chamados resíduos do beneficiamento, que são utilizados como adubo orgânico e ração animal (MEDEIROS, 2006). As folhas são cortadas em um período de 6 em 6 meses durante toda vida útil da planta, que é de 6 a 7 anos. A retirada da fibra é obtida através da descarnação, esmagamento e raspagem do cerne das folhas em conjunto com um jato de água, seguida de secagem do ar. Estes procedimentos podem ser realizados utilizando equipamentos mecânicos ou artesanais (PICANÇO, 2005). Após a fibra ser industrializada ela é convertida em fios, barbantes, cordas, tapetes, sacos, bolsas, chapéus e artesanato, podendo também ser utilizada na fabricação de pasta celulósica, empregada na confecção do papel Kraft e de outros tipos de papéis finos (BECKWITH, 2003).

As fibras de sisal apresentam muitas vantagens, tais como: baixo custo, baixa densidade, alta resistência e módulo de elasticidade, além de não gerar risco a saúde, ser renovável e biodegradável (LI, 2000) (SANGTHONG, 2009). Por apresentar estas vantagens, houve um aumento no interesse da utilização das fibras como reforço em compósitos devido à busca crescente por materiais de baixo custo, provenientes de fontes renováveis que não causem danos ao meio ambiente e que possam competir com os compósitos reforçados com fibras sintéticas (SILVA, 2003).

Segundo Angrizani *et al.*, 2006, o custo da fibra de sisal é aproximadamente dez vezes menor que o da fibra de vidro e ainda não causa abrasão aos equipamentos e moldes na fabricação, ao contrário da fibra de vidro, fazendo com que o valor agregado do sisal aumente na fabricação de compósitos.

Na indústria de construção civil, fibras de sisal têm sido utilizadas como reforço de concreto, conforme estudado por Soto *et al.*, 2013, avaliando o comportamento pós-fissuração de blocos, prismas e pequenas paredes pelo ensaio de compressão. Os compostos com adição de sisal mostraram aumento de deformação e rompimento dúctil em relação às amostras sem adição da fibra.

No ramo de construção civil os compósitos reforçados com fibras vegetais têm sido utilizados também na substituição dos produtos de madeira. O baixo custo associado à utilização das fibras vegetais faz com que este tipo de material seja muito utilizado principalmente em países em desenvolvimento. Exemplos dos elementos fabricados para utilização na construção são: molduras de portas e janelas, persianas, painéis divisórios, telhas, estruturas “sandwich” para portas e paredes, cercas e placas para isolamento térmico e acústico (MOHANTY, 2005).

Atualmente a aplicação das fibras de sisal está em crescimento no mercado industrial, principalmente no setor automobilístico. Para as montadoras de automóveis, o uso de fibras vegetais significa carros menos pesados e custos menores na transformação dos materiais, como redução do consumo de energia. Os resíduos gerados durante o processo podem ser transformados em adubo ou reaproveitados pela própria montadora (POLZER, 2005).

2.3. Polietileno

Polietileno é um polímero olefínico obtido através da polimerização do gás etileno (FELDMAN, 1996) onde a polimerização ocorre na presença de catalisadores sob determinadas condições de pressão e temperatura.

O polietileno é um polímero semicristalino, cuja parte cristalina é constituída por moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas. Estas lamelas são interconectadas por moléculas que constituem as regiões amorfas (FRIED, 1995). Os polietilenos existentes são denominados como (LILGE, 2001):

Polietileno de baixa densidade (PEBD);

Polietileno de alta densidade (PEAD);

Polietileno linear de baixa densidade (PELBD);

Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM);

Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD).

Eles variam entre si pela quantidade e tamanho das ramificações além da distribuição de peso molecular. Estes fatores interferem diretamente na cristalinidade do material e conseqüentemente em seu comportamento físico. Já as propriedades elétricas são pouco influenciadas pela densidade e pelo peso molecular do polímero. As propriedades mecânicas, no entanto, sofrem influência do peso molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação das cadeias durante o processamento.

Os polietilenos selecionados para serem utilizados como matriz polimérica nos compósitos no desenvolvimento deste trabalho foram o PEAD e o PEBD.

2.3.1. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O polietileno de baixa densidade é obtido por processo de polimerização em massa, via radical livre, com iniciador de peróxido em temperatura e pressão elevadas. Este processo é altamente exotérmico e assim uma das principais dificuldades é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade

de ramificações de cadeia, como representado na Figura 5, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero (DOAK, 1986).

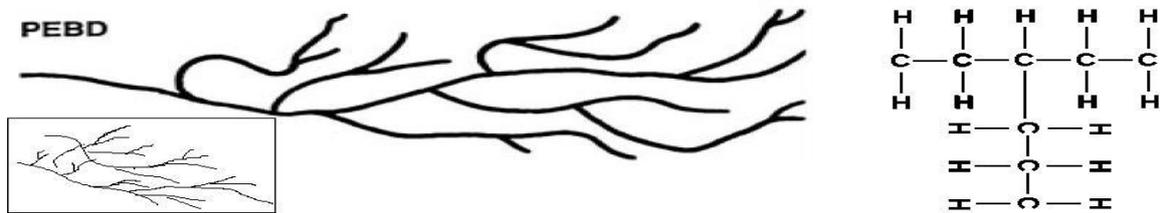


Figura 5. Estrutura do PEBD

O PEBD apresenta alta resistência ao impacto, alta flexibilidade e boa processabilidade. Pode ser processado por extrusão, moldagem, por sopro e moldagem por injeção. Logo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, embalagens para produtos alimentícios, hospitalares, entre outros (HADJICHRISTIDIS, 2000).

2.3.2. Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O polietileno de alta densidade é um polímero olefínico produzido através da polimerização do gás etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Ele apresenta em sua estrutura molecular baixo número de ramificações, o que lhe confere maior cristalinidade e densidade. Sua estrutura molecular está representada na Figura 6.

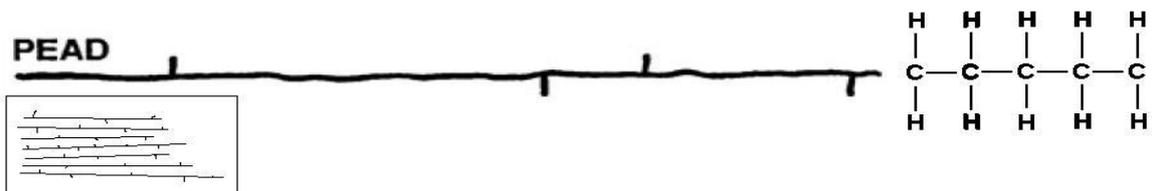


Figura 6. Estrutura do PEAD.

Ao comparar o PEAD com o PEBD, o que os diferencia é o número e principalmente o tamanho das ramificações fazendo que o PEAD apresente maior cristalinidade em comparação ao PEBD, logo, o PEAD é mais rígido que o polietileno de baixa densidade, entretanto, é mais propenso ao empenamento (FELDMAN , 1996).

Possui ainda resistência à tração de duas a três vezes superiores quando comparado ao PEBD, porém, a cristalinidade inferior deste último garante uma melhor processabilidade e resistência ao impacto. As regiões amorfas, ramificadas, são oxidadas mais rapidamente em relação às regiões cristalinas do PEAD devido à duas razões: maior reatividade do polietileno em pontos ramificados e maior difusão de oxigênio nos domínios amorfos (KLYOSOV, 2007).

Desta forma, o PEAD é um material de grande aplicação devido a seu baixo custo, facilidade de processamento e rigidez além de apresentar excelentes propriedades de isolamento elétrico e resistência química (BRYDSON, 1999).

2.4. Nanosílica silanizada

O compatibilizante é empregado em compósitos para melhorar a adesão entre a matriz polimérica e o reforço de fibra de sisal, pois o seu uso melhora as propriedades mecânica do compósito. Dentro deste contexto foi utilizado um novo compatibilizante, a nanosílica silanizada. A nanosílica de elevado grau de pureza é obtida através do tratamento da sílica com hexametildissilazano. O tratamento substitui muitos dos grupos hidroxila na superfície da sílica coloidal pirogenada por grupos trimetilsilano, tornando a sílica extremamente hidrofóbica, o que facilita ainda mais a adesão entre a matriz polimérica e o reforço.

O tamanho do compatibilizante também influencia nas propriedades dos compósitos. Desta forma Fu *et al.*,2008, estudou o efeito do tamanho e fração das partículas, adesão das partículas na matriz, rigidez e tenacidade de partículas em

escala nano e micro sobre as propriedades de compósitos. Observou-se que todos os fatores influenciavam nas propriedades dos compósitos, principalmente a adesão matriz/partícula. No entanto a rigidez do material depende significativamente do tamanho das partículas adicionadas, e não da adesão partícula/matriz. Um aumento significativo da rigidez foi obtido com a adição de partículas em tamanho nano métrico, isto devido ao efeito causado pela área superficial das nano partículas (FU, 2008).

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo geral

Obter compósitos utilizando como matriz polietileno de alta e baixa densidade reforçados com fibra de sisal utilizando nanosílica silanizada como compatibilizante.

3.2. Objetivos específicos

- Avaliar a influência da adição da nanosílica silanizada nas propriedades mecânicas, térmicas e de absorção em água dos materiais compósitos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

- Nanosílica silanizada TS-530 da CAB-O-SIL®;
- Hidróxido de sódio (NaOH) P.A 97% em massa (Fmaia, Brasil);
- Peróxido de Hidrogênio 35% (Anidrol, Brasil);
- Ácido Clorídrico 37% P.A (Fmaia, Brasil);

- Polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD) gentilmente cedidos pela Gaplast Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos, localizada em Maringá.
- Fibras de sisal (fornecidas pela Embrapa Algodão, Campina Grande - Paraíba).

4.2. Tratamento químico das fibras

4.2.1. Lavagem da fibra de sisal

As fibras de sisal foram cortadas em um moinho de facas rotativo Rohne em comprimentos médios variando entre 0,5 e 1,0 cm. 10,0 gramas das fibras foram lavadas em solução de hidróxido de sódio 4% por 2 horas sob agitação mecânica. As fibras foram filtradas e lavadas com água destilada.

4.2.2. Branqueamento da fibra de sisal

As fibras de sisal passaram por um processo de branqueamento no qual se utilizou para cada 10,0 g de fibra de sisal cortada e lavada, uma mistura contendo 200 mL de solução de hidróxido de sódio 4% e 200 mL de peróxido de hidrogênio 35%. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica vigorosa por 2 horas à temperatura ambiente. As fibras foram filtradas e lavadas com água destilada até obtenção de pH neutro.

4.2.3. Hidrólise ácida das fibras

Após as etapas de lavagem e branqueamento das fibras, adicionou-se cerca de 5,0 gramas de fibra para cada 150 mL de ácido clorídrico 37%, e esta suspensão

foi mantida sob agitação mecânica vigorosa por 40 minutos, a 45^oC. Em seguida, a suspensão foi diluída com 150 mL de água destilada e posteriormente centrifugada, o sobrenadante fortemente ácido foi descartado e o precipitado lavado com água.

A solução resultante contendo as fibras foi submetida a um processo de diálise até a remoção do ácido. Esta solução foi mantida sob refrigeração e levada para liofilização.

4.3. Tratamento mecânico intensivo

As fibras de sisal branqueadas ou acidificadas e 1% de nanosílica silanizada (m/m) foram misturadas com o auxílio de um moinho Pulverisette (planetário) da marca Fritsch utilizando 12 esferas de 28 mm de diâmetro por 10 minutos sob agitação de 400 rpm.

4.4. Preparação dos Compósitos

4.4.1. Extrusão

Diferentes composições de fibras de sisal branqueadas, acidificadas, branqueadas modificadas com nanosílica silanizada e acidificadas modificadas com nanosílica silanizada, misturadas com a matriz polimérica PEBD e PEAD, conforme indicado na Tabela 1, foram analisadas. Estas diferentes composições foram preparadas através do processo de extrusão, utilizando uma extrusora MiniLab II HAAKE Rheomex CTW5, equipada com dupla rosca, perfil de saída com formato retangular e dimensões de 3,90X1,35 mm, utilizando temperatura de molde de 180^oC para os compósitos contendo PEBD e 210^oC para os compósitos contendo PEAD. Rotação de 40 rpm.

Tabela 1. Composição dos compósitos.

Amostra	PEBD(%)	PEAD (%)	Fibra de sisal branqueada ou acidificada (%)	Fibra de sisal branqueada ou acidificada contendo 1% de sílica silanizada (%)(m/m)
PEBD	100	-	-	-
95PEB 5F	95	-	5	-
95PEB 5FA				
95PEB 5FM	95	-	-	5
95PEB 5FAM				
90PEB 10F	90	-	10	-
90PEB 10FA				
90PEB 10FM	90	-	-	10
90PEB 10FAM				
85PEB 15F	85	-	15	-
85PEB 15FA				
85PEB 15FM	85	-	-	15
85PEB 15FAM				
80PEB 20F	80	-	20	-
80PEB 20FA				
80PEB 20FM	80	-	-	20
80PEB/20FAM				
PEAD	-	100	-	-
95PEA 5F	-	95	5	-
95PEA 5FA				
95PEA 5FM	-	95	-	5
95PEA 5FAM				
90PEA 10F	-	90	10	-
90PEA 10FA				

90PEA 10FM	-	90	-	10
90PEA 10FAM				
85PEA 15F	-	85	15	-
85PEA 15FA				
85PEA 15FM	-	85	-	15
85PEA 15FAM				
80PEA 20F	-	80	20	-
80PEA 20FA				
80PEA 20FM	-	80	-	20
80PEA 20FAM				

F: fibra de sisal branqueada; FM: fibra de sisal branqueada contendo 1% de nanosílica silanizada; FA: fibra de sisal acidificada e FAM: fibra de sisal acidificada contendo 1% de nanosílica silanizada; PEB: polietileno de baixa densidade; PEA: polietileno de alta densidade.

4.4.2. Injeção

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram obtidos utilizando uma máquina injetora ThermoScientific, modelo Mini Jet D638. A pressão de injeção foi de 550 bar durante 20 segundos em temperatura de 180°C para os compósitos contendo PEBD e 210°C para compósitos contendo PEAD. A pressão de recalque foi de 300 bar durante 15 segundos para todos os compósitos.

4.5. Técnicas de caracterização

4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das fibras de sisal *in natura*, branqueadas, acidificadas, branqueadas e acidificadas modificadas com nanosílica silanizada foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento marca Shimadzu, modelo SS-550. A superfície de fratura dos compósitos também foi avaliada por MEV. Os compósitos foram fraturados em nitrogênio líquido e posteriormente recobertos por uma fina camada de ouro.

4.5.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi obtida através de um microscópio eletrônico JOEL modelo JEM 1400. A amostra do material em forma de pó foi dispersa em álcool isopropílico e posteriormente depositada em uma grade de cobre de 3mm a qual se encontrava previamente coberta com um filme de carbono amorfo.

4.5.3. Análise de FTIR-ATR

As fibras de sisal *in-natura*, lavadas, branqueadas, acidificadas e modificadas com nanosílica silanizada foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho utilizando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo Nicolet Iz10, Thermo Fisher Scientific, utilizando como acessório o SMART-ITR-ATR ZnSc and HP CLAMP, Thermo Fischer Scientific e operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.5.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos foi realizada em um equipamento TA instrumens, operando com uma taxa de aquecimento de

10°C/min na faixa de temperatura de 25-600°C, com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min.

4.5.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise térmica pela técnica de DSC foi realizada nos compósitos utilizando o equipamento TA instruments. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 25–300°C.

4.5.6. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em uma faixa de varredura de $2\Theta = 5-47^\circ\text{C}$, em uma velocidade de varredura de 2°min^{-1} utilizando-se o equipamento Difratômetro de raios-X D8 Advance da Bruker, com radiação $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV e 35 mA, com filtro de Ni. Com os dados adquiridos, foi traçado um gráfico Intensidade x Ângulo de Espalhamento.

A cristalinidade do polímero foi calculada através da Equação [1]:

$$\%C = \frac{I_c}{(I_c + K \cdot I_a)} \times 100 \quad [1]$$

Onde:

%C é a fração cristalina, I_c é o resultado da integração dos picos cristalinos, I_a é o resultado da integração do halo amorfo e K é uma constante de proporcionalidade para determinação de cristalinidade, característica do polímero. Logo $K=1,23$ (FARROW, 1961).

A Figura 7 demonstra uma difração genérica para o polietileno (PE) com seus respectivos planos de difração. O cálculo da cristalinidade consistiu na integração da

área abaixo da curva vermelha, que é característica de regiões cristalinas. A região abaixo da curva azul é característica de regiões amorfas.

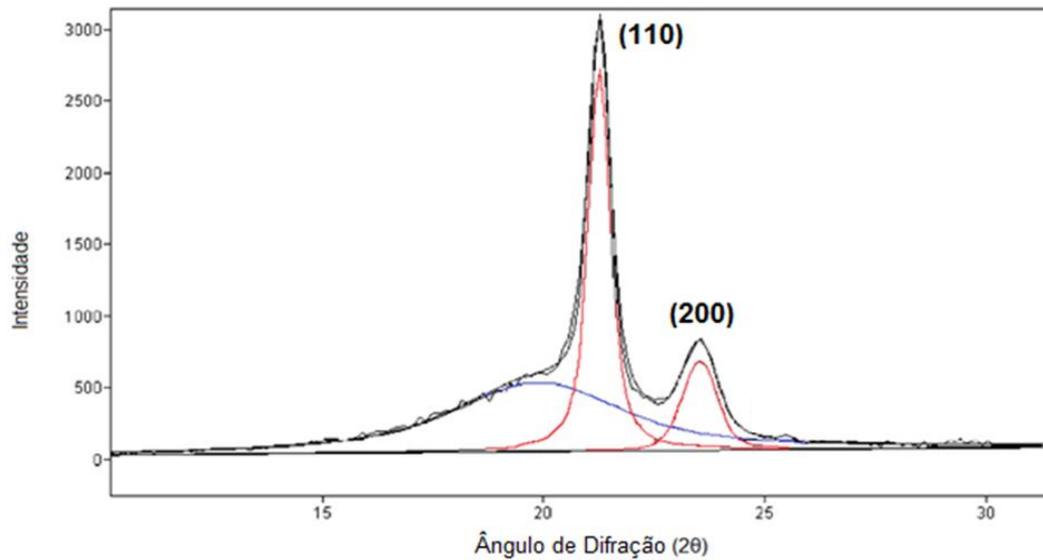


Figura 7. Difração de Raios-X de alto ângulo para o PE. A região abaixo da curva azul consiste no espalhamento amorfo enquanto que a região abaixo da curva vermelha consiste no espalhamento cristalino. Adaptado de(LAGARÓN, 2000).

4.5.7. Análise de Resistência à tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D 638 em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 10000 com uma célula de carga de 5000 N, velocidade de ensaio de 50 mm/min. Foram feitos 8 ensaios para cada formulação.

4.5.8. Resistência à flexão

Para o ensaio de flexão seguiu-se a norma ASTM D-790-00, método A, utilizando um equipamento LLOYD modelo LR 10K plus, uma célula de carga de

10000 N, com distância entre os suportes de 40 mm e velocidade de ensaio de 20 mm/min. Foram feitos 8 ensaios para cada formulação.

4.5.9. Resistência ao impacto IZOD

Os ensaios de impacto foram efetuados seguindo a norma ASTM D 256-00, método utilizando um equipamento CEAST, modelo Resil Impactor Junior. O pêndulo usado foi de 2,7 J.

4.5.10. Ensaio de absorção de água

O ensaio de absorção de água dos compósitos foi realizado de acordo com a norma ASTM D 570. Os corpos de prova permaneceram em dessecador até obter massa constante. Logo em seguida foram pesados e imersos em água destilada, à temperatura de 25°C utilizando um banho termostatizado modelo TE-184 da marca TECNAL. Em intervalos de tempo pré-determinados, foram retirados da água, pesados em uma balança de precisão e novamente recolocados no banho termostatizado. Este procedimento foi realizado no tempo de 24, 48, 72 e de 96 horas.

A porcentagem de absorção de água nos compósitos foi calculada a partir da Equação [2]:

$$\Delta M (\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad [2]$$

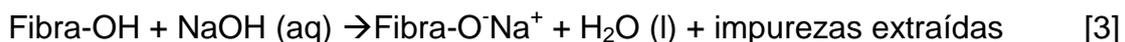
Onde:

ΔM é absorção de água, M_i e M_f correspondem as massas das amostras antes e após a imersão em água.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise morfológica das fibras de sisal

A lavagem e o branqueamento das fibras são de aspecto preparatório, pois tem como finalidade a retirada de impurezas e também de lignina e hemicelulose, para assim expor a celulose que é empregada como agente de reforço nos compósitos. Como pode ser observado na micrografia, obtida pela técnica de MEV, da fibra de sisal natural (Figura 8A), a superfície da fibra apresenta impurezas e células do parênquima envolvendo a fibra. Estas células são resíduos oriundos da etapa de desfibramento, no processo de beneficiamento das fibras (SILVA, 1999). Na superfície de fratura da fibra de sisal (Figura 8B) pode ser observado que o sisal é formado por um feixe de fibrilas. De acordo com a literatura estas fibrilas são envolvidas por uma substância intercelular constituída principalmente de lignina (BLEDZKI, 1999). Após a lavagem e o primeiro processo de branqueamento ocorre a retirada da lignina e também da hemicelulose, bem como a remoção de impurezas, substâncias graxas e das células do parênquima (Figuras 9 e 10), de acordo com a Equação [3] (CHALK, 1965) (SUSLICK, 1986).



Na Figura 11 estão apresentadas as micrografias do sisal após o processo de hidrólise ácida, observa-se que foi obtida uma mistura de micro e nanofibras de celulose. Na Figura 12 observa-se a presença de nanosílica silanizada em toda a superfície da fibra de sisal branqueada (Figura 12A) e acidificada (Figura 12B), indicando que a mistura mecânica, utilizando moinho de alta energia, foi efetiva, para a modificação da superfície da fibra.

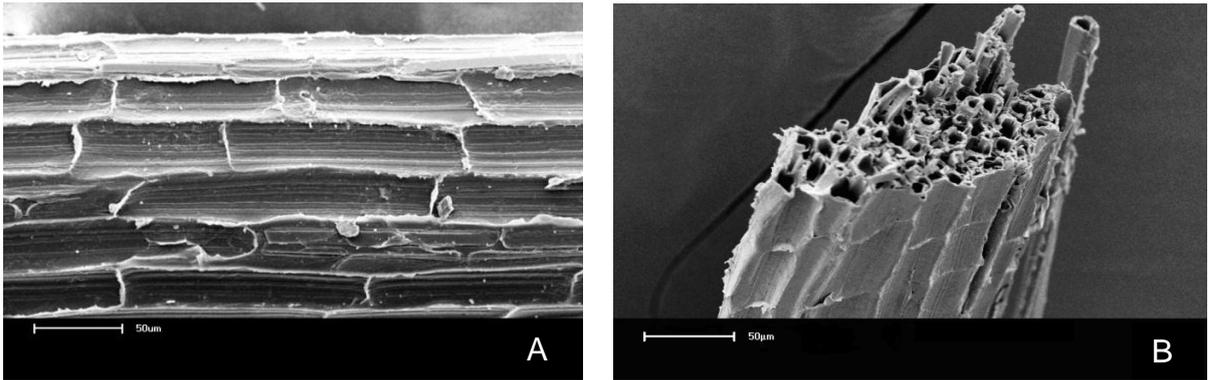


Figura 8. Micrografias (MEV) da fibra de sisal (A) e superfície de fratura (B).

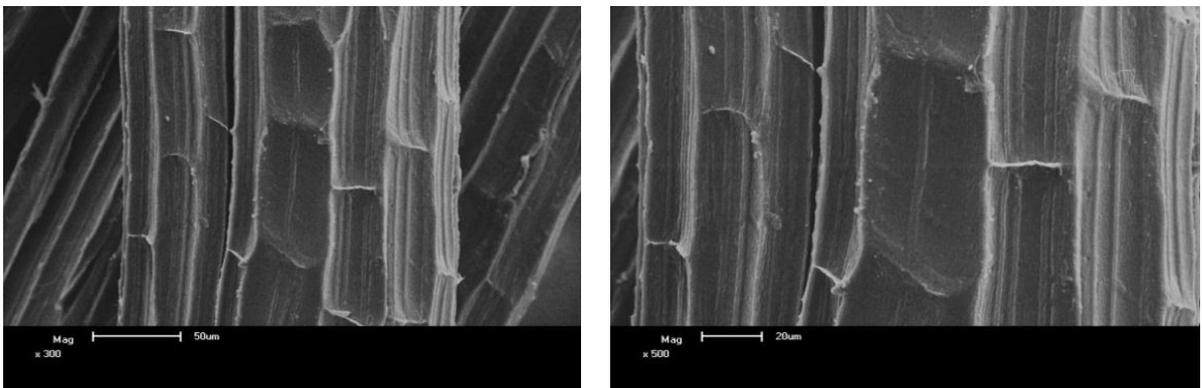


Figura 9. Micrografias (MEV) da fibra de sisal lavada, em diferentes ampliações.

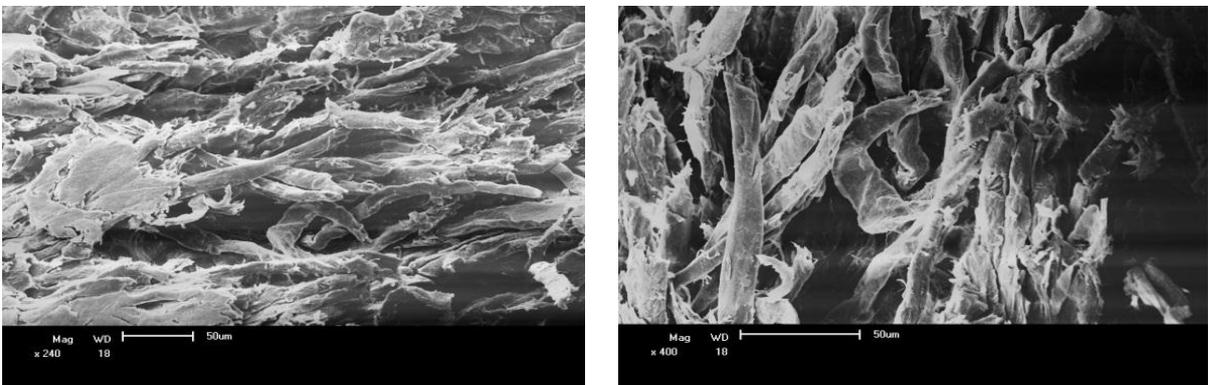


Figura 10. Micrografias (MEV) da fibra de sisal branqueada em diferentes ampliações.

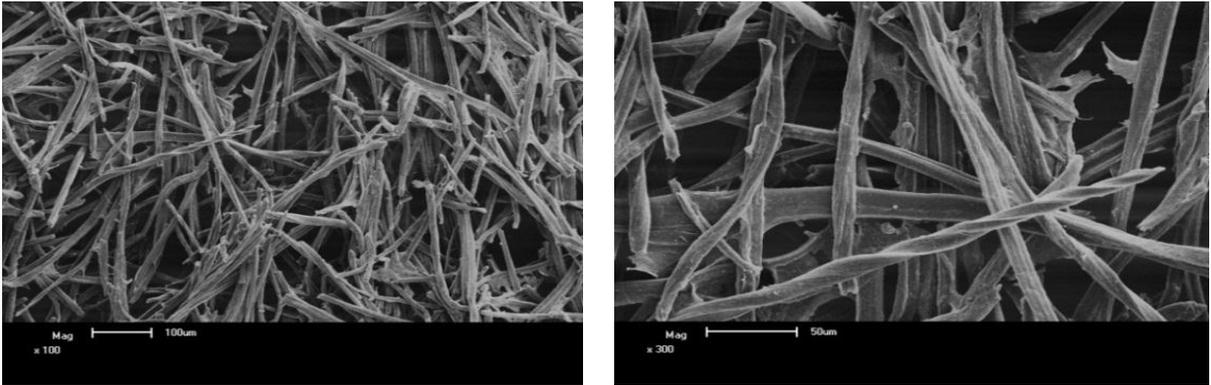


Figura 11. Micrografias (MEV) das microfibras de sisal obtidas via hidrólise ácida.

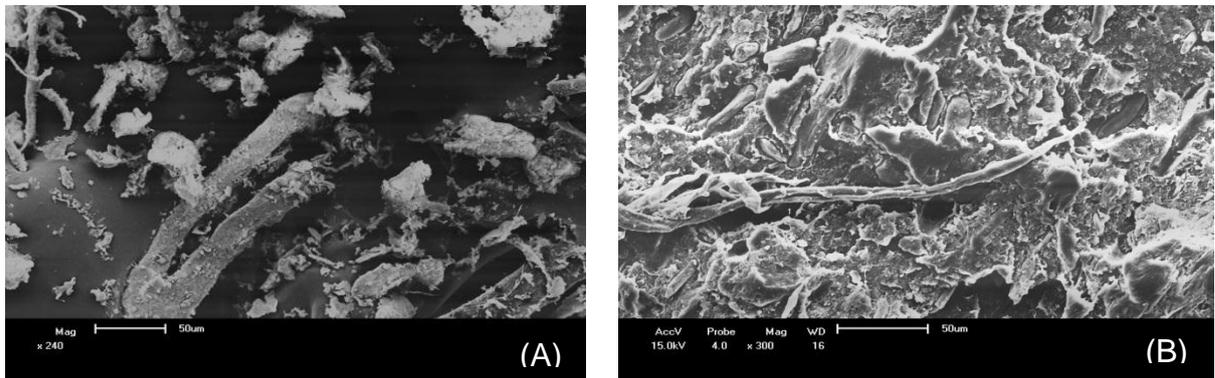


Figura 12. Micrografias (MEV) da fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada (A) e fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada (B).

5.2. Análise de microscopia eletrônica de transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão consiste em determinar o tamanho e a forma de estruturas cristalinas e amorfas. A figura 13 apresenta a microscopia eletrônica de transmissão para a partícula de sílica silanizada que apresentou um aglomerado de partículas de tamanho menor que 100nm, confirmando assim que a sílica silanizada é uma nanopartícula. Através da microscopia não foi possível determinar o diâmetro crítico das partículas de sílica silanizada, pois o que se vê são partículas aglomeradas e com pouca heterogeneidade no formato e no tamanho.

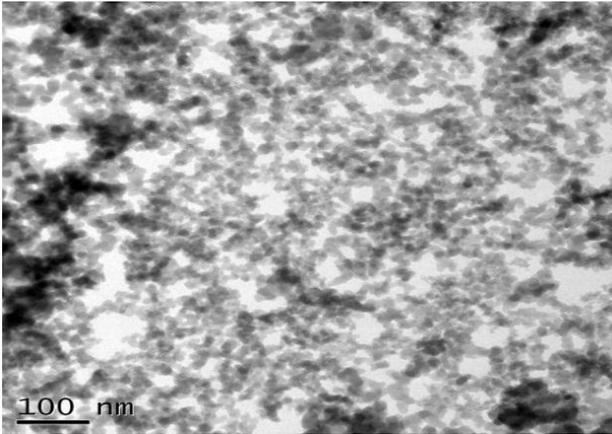


Figura 13. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da sílica silanizada.

5.3. ANÁLISES DE FTIR DAS FIBRAS DE SISAL

A análise dos espectros de FTIR das fibras de sisal, Figura 14, possibilitou observar a modificação química da superfície das fibras. As bandas entre $1353\text{-}1154\text{ cm}^{-1}$ correspondem às deformações das ligações C-OH, C-H e C-O-C presentes na celulose e hemicelulose. A comparação do espectro das fibras tratadas com NaOH/H₂O₂ e HCl com os espectros das fibras sem tratamento revelou que houve no espectro das fibras tratadas o desaparecimento das bandas em 1750 e 1250 cm^{-1} atribuídas principalmente a modos de vibração de grupamentos C=O e C-O presentes na lignina e na hemicelulose, que foram removidos durante os processos de branqueamento (BARKAKATY, 1979, EL-NAGGAR, 1992). Observa-se também nos espectros uma banda na região entre $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, o que segundo Lopes *et al.*, 2010, ocorre devido ao estiramento características das hidroxilas, OH.

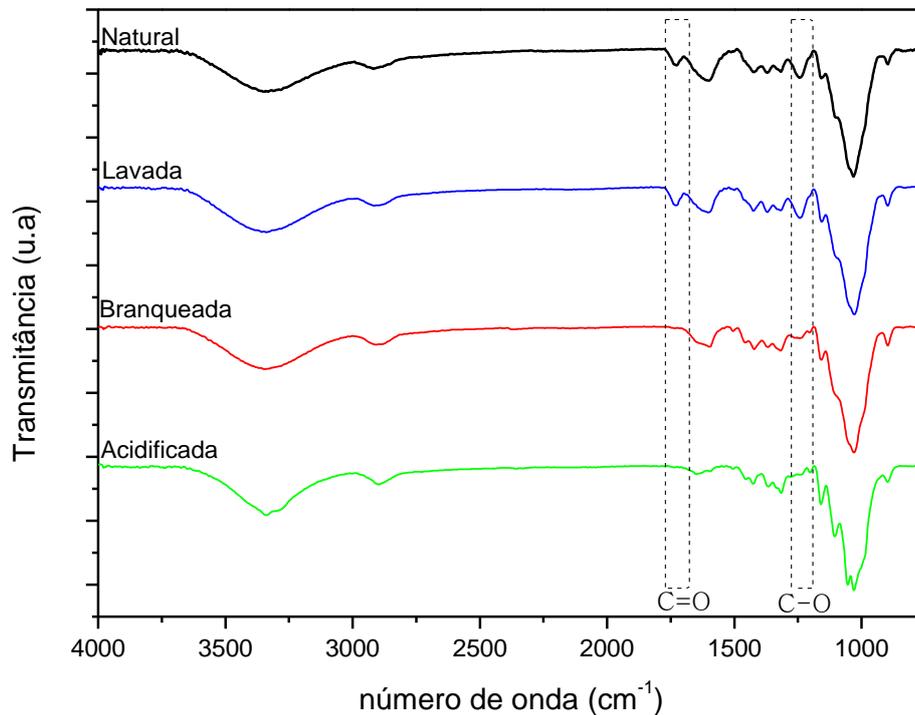


Figura 14. Espectros de FTIR-ATR para o sisal natural, lavado, branqueado e acidificado.

Na figura 15 estão apresentados os espectros de FTIR de nanosílica silanizada, fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada e fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada, respectivamente. Denota-se que as bandas entre 3682 e 3055 cm^{-1} são características da vibração dos grupamentos OH presentes nas moléculas de celulose. A banda presente em 2902 cm^{-1} representa o alongamento alifático de grupos metila C-H. A banda entre 1778 e 1582 cm^{-1} é referente ao alongamento de grupos carbonilas C=O encontrados na hemicelulose. Como pode ser observado nos espectros de fibra de sisal acidificada e branqueada ambas modificadas com nanosílica silanizada, as bandas típicas de sílica são detectáveis em regiões próximas a 803 e 1101 cm^{-1} as quais são atribuídas à vibração de alongamento de Si-O-Si e Si-O-C, respectivamente (Naghsh 2012, Lu 2013). Vibrações de estiramento do grupo C-H são identificados em 2905

cm^{-1} . Além desses, há ainda entre 1275 a 902 cm^{-1} vibrações de estiramento nos grupos Si-N-Si e angulares nos grupamentos Si-NH-Si. Assim, a presença destas bandas sugere que a ligação química entre celulose e sílica foi formada durante a modificação superficial (Nassar 2007, Machado 2011, Shi 2013).

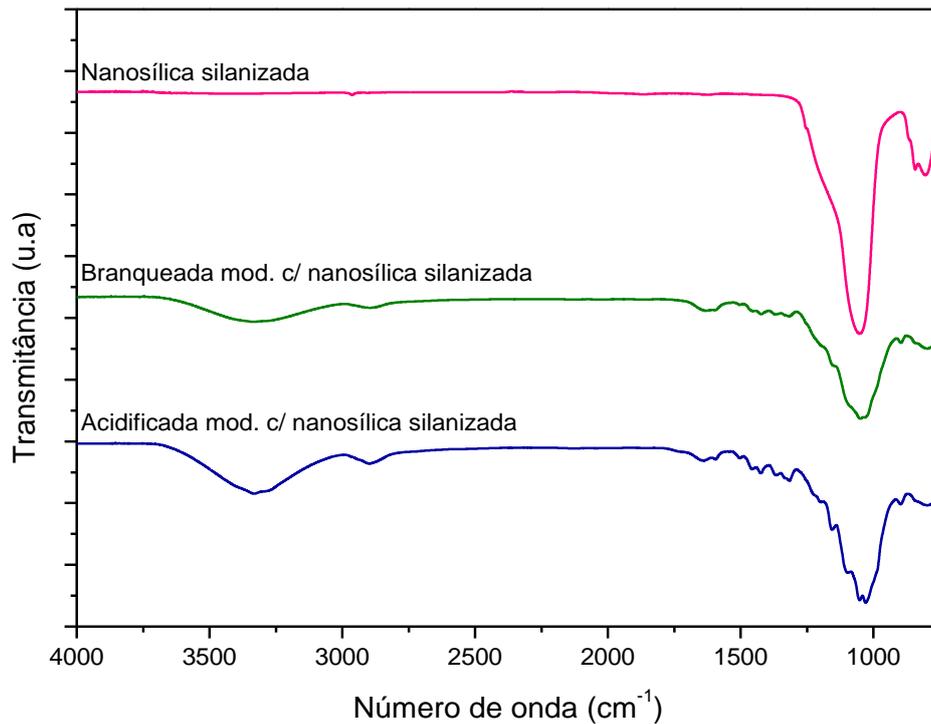


Figura 15. Espectros de FTIR-ATR para nanosílica silanizada, fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada e fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada, respectivamente.

5.4. Caracterização dos compósitos

5.4.1. Análise morfológica dos compósitos injetados

A técnica de microscopia eletrônica de varredura possibilitou analisar a dispersão do reforço na matriz pela superfície da região de fratura dos compostos injetados. As Figuras 16 e 17 apresentam as micrografias para os compósitos preparados com PEBD. Para os compósitos reforçados com fibras somente branqueadas, Figura 16A ou reforçados com fibras somente acidificadas, Figura 16B, foi possível observar que não houve adesão entre o sisal e a matriz de polietileno, a baixa adesão entre a fibra e a matriz, é ocasionada pela pouca compatibilidade da fibra que possui caráter hidrofílico e o polímero que possui caráter hidrofóbico. Uma maior compatibilidade, como consequente maior adesão entre as fases, ocorre nos compósitos preparados com a adição de nanosílica, como pode ser observado na Figura 17A (compósito reforçado com fibra de sisal branqueada) e Figura 17B (compósito reforçado com fibra de sisal acidificada).

As Figuras 18 e 19 apresentam as micrografias dos compósitos preparados com PEAD. Estes materiais apresentaram comportamento similar aos compósitos de PEBD, ou seja, para os materiais preparados sem a adição de nanosílica silanizada, somente reforçados com fibras de sisal branqueadas (Figura 18A) ou fibras de sisal acidificadas (Figura 18B), pouca adesão entre a matriz e o reforço foi observada. Já para o compósito contendo nanosílica silanizada, Figuras 19A e 19B, constatou-se uma aderência maior entre as fibras de sisal e a matriz de polietileno. Observa-se nas micrografias (Figuras 19A e 19B) uma região fibrosa da superfície de fratura, característica de fratura dúctil resultante de tração uniaxial, onde o material absorve grande quantidade de energia e exibindo uma deformação plástica substancial antes da fratura. Enquanto as formulações contendo fibras somente branqueadas ou acidificadas (Figuras 18A e 18B) a superfície de fratura é mais lisa, característica de fratura frágil, ou seja, o material fraturou com pouca deformação plástica e com uma baixa absorção de energia.

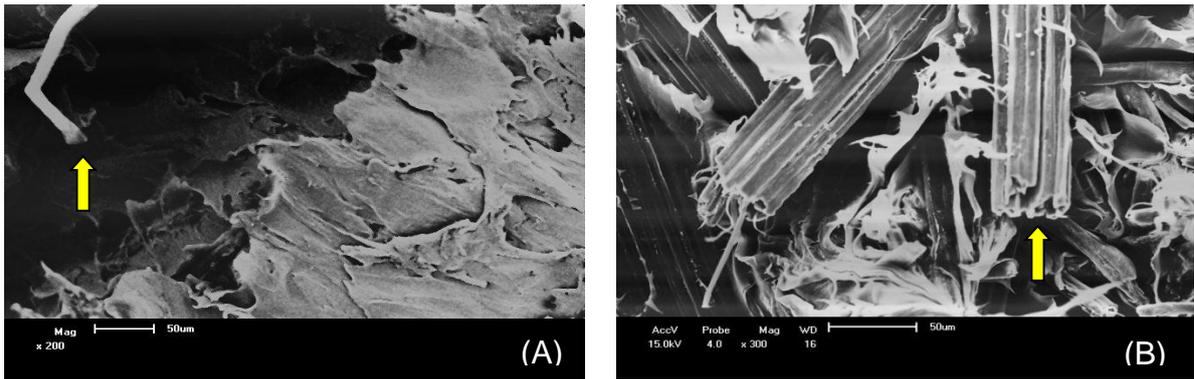


Figura 16. Micrografias (MEV) do compósito PEBD/ fibra de sisal branqueada (A) e compósito PEBD/ fibra de sisal acidificada (B).

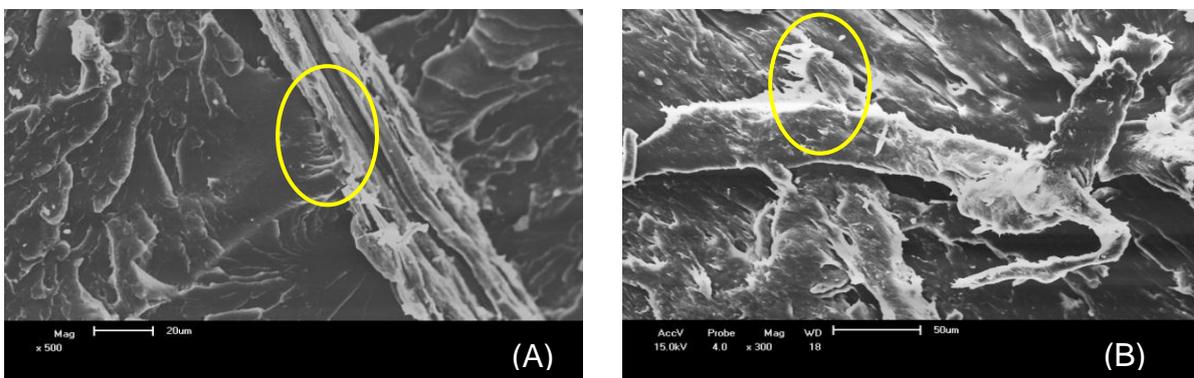


Figura 17. Micrografias (MEV) do compósito de PEBD/ fibra de sisal branqueada com nanosílica silanizada (A) e do compósito de PEBD/ fibra de sisal acidificada com nanosílica silanizada (B).

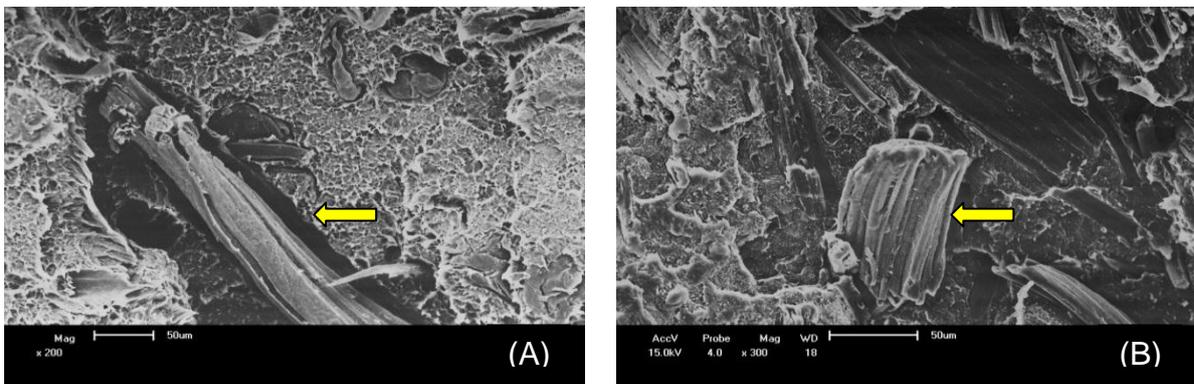


Figura 18. Micrografias (MEV) do compósito de PEAD/ fibra de sisal branqueada (A) e do compósito de PEAD/ fibra de sisal acidificada (B).

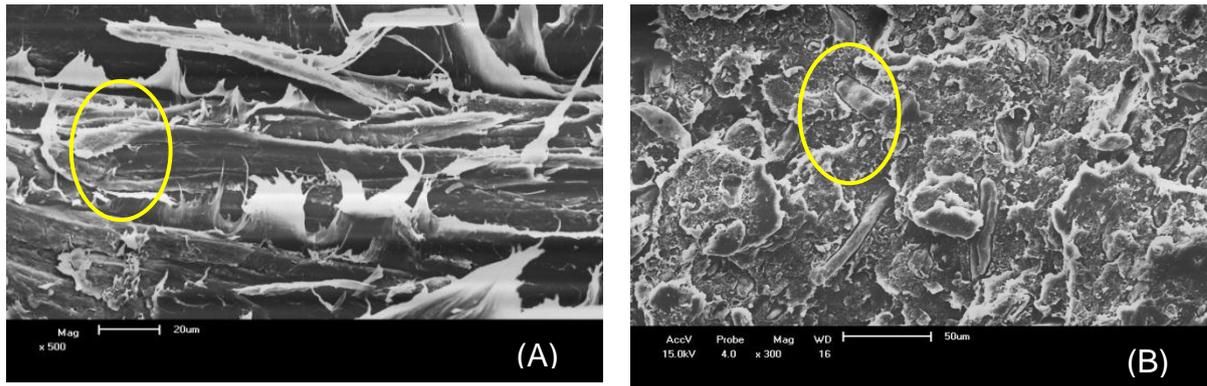


Figura 19. Micrografias (MEV) do compósito de PEAD/ fibra de sisal branqueada com nanosílica silanizada (A) e do compósito de PEAD/ fibra de sisal acidificada com nanosílica silanizada (B).

5.4.2. Análise térmica

5.4.2.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria (TGA) foi utilizada para verificar a estabilidade térmica e degradação dos compósitos. Nas Figuras 20 e 21 a curva do compósito contendo fibra de sisal branqueada e do compósito contendo fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada apresentam dois estágios de degradação, onde o primeiro estágio corresponde à degradação térmica das fibras entre 275 e 375°C (MARTIN, 2001) (Figura 20) e entre 250 e 350°C (FAIRBIDGE, 1978) (Figura 21) e o segundo estágio ocorreu entre 400 e 600°C (Figuras 20 e 21) referente à decomposição completa dos compósitos. Para as curvas de PEBD (Figura 20) e PEAD (Figura 21) a degradação térmica ocorreu em apenas um estágio.

Observando a Figura 20, para os compósitos de PEBD reforçados com fibras de sisal branqueadas modificadas com nanosílica silanizada ocorre um aumento da estabilidade térmica em relação ao compósito de PEBD reforçado com fibra de sisal branqueada não modificada, provavelmente devido à presença da nanosílica silanizada que pode alterar o grau de cristalinidade da matriz polimérica, alterando assim o seu processo de degradação. Na Figura 21, nota-se que para o compósito

de PEAD contendo nanosílica silanizada ocorre também um aumento da estabilidade térmica em relação ao PEAD contendo somente fibra de sisal branqueada, o que pode ser observado a partir de 350°C. Nesse caso, devido à alta cristalinidade do PEAD, as fibras modificadas com nanosílica silanizada aumentam a adesão fibra/matriz ocasionando o aumento da estabilidade.

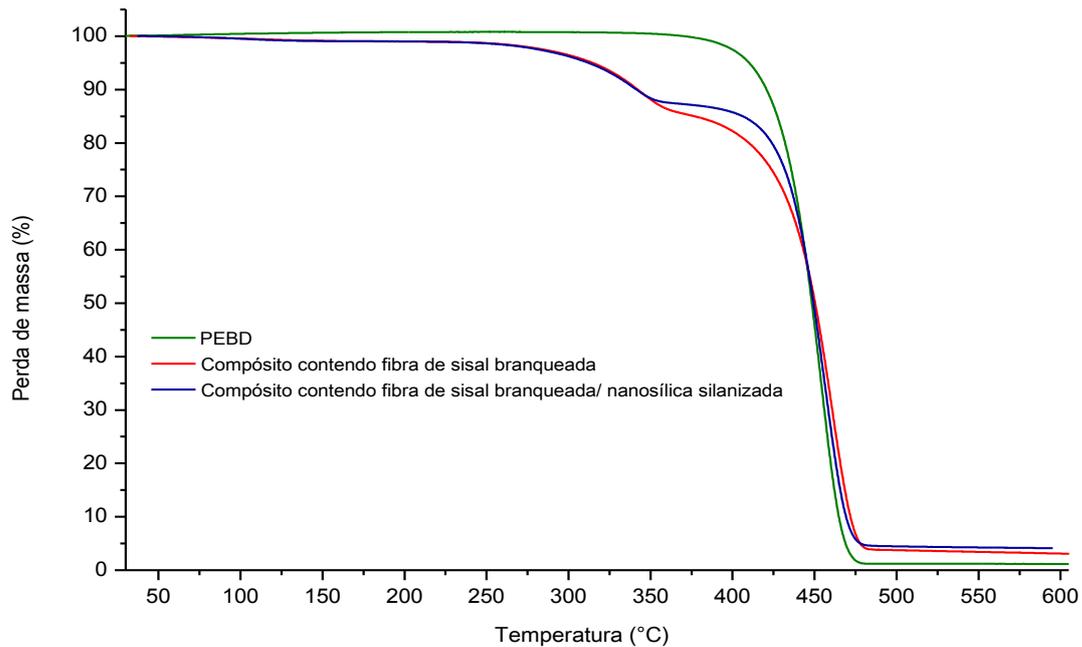


Figura 20. Curva de TGA para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada/ nanosílica silanizada.

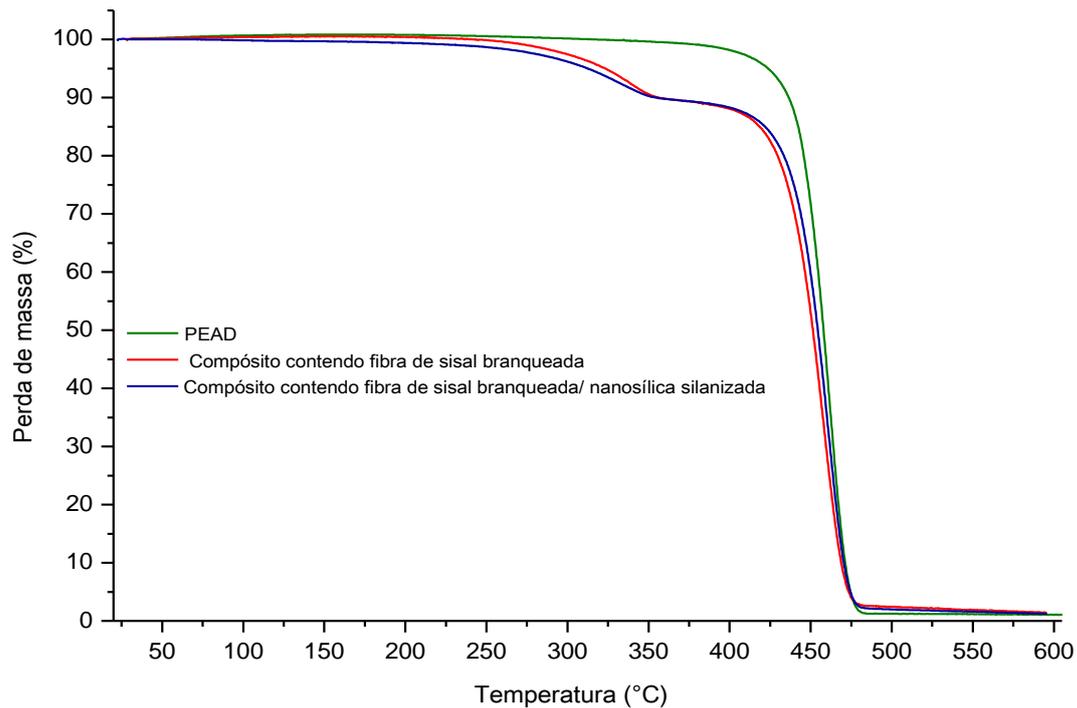


Figura 21. Curva de TGA para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada/ nanosílica silanizada.

5.4.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura permite determinar as transições térmicas que ocorrem nos compósitos durante o seu aquecimento, dentre elas mudanças no grau de cristalinidade dos polímeros nos compósitos. Nas Figuras 22 e 23 foi observada a presença de picos endotérmicos em 104°C e 131°C, referentes ao processo de fusão do PEBD e PEAD, respectivamente (DOAK, 1986). A presença da fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada altera a temperatura de fusão do polietileno nos compósitos, sendo menor no PEBD (103°C) e também no PEAD (129°C), comparada aos polímeros puros. A presença das cargas, tanto as fibras, quanto a sílica nanoparticulada, podem atuar no processo de cristalização do polímero.

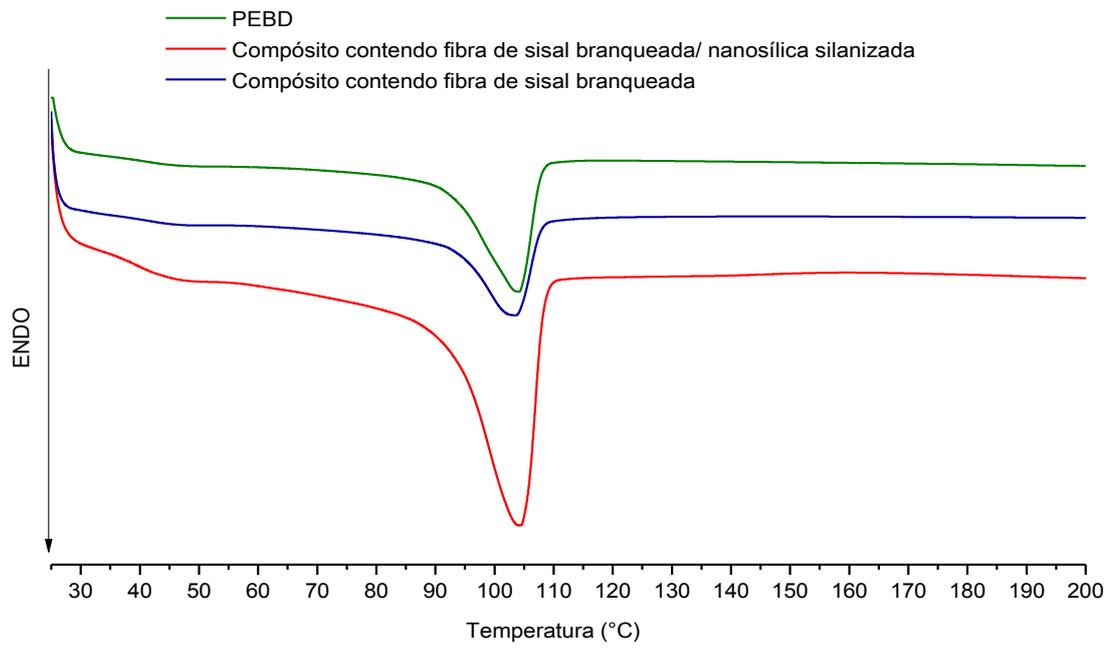


Figura 22. Curva de DSC para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada.

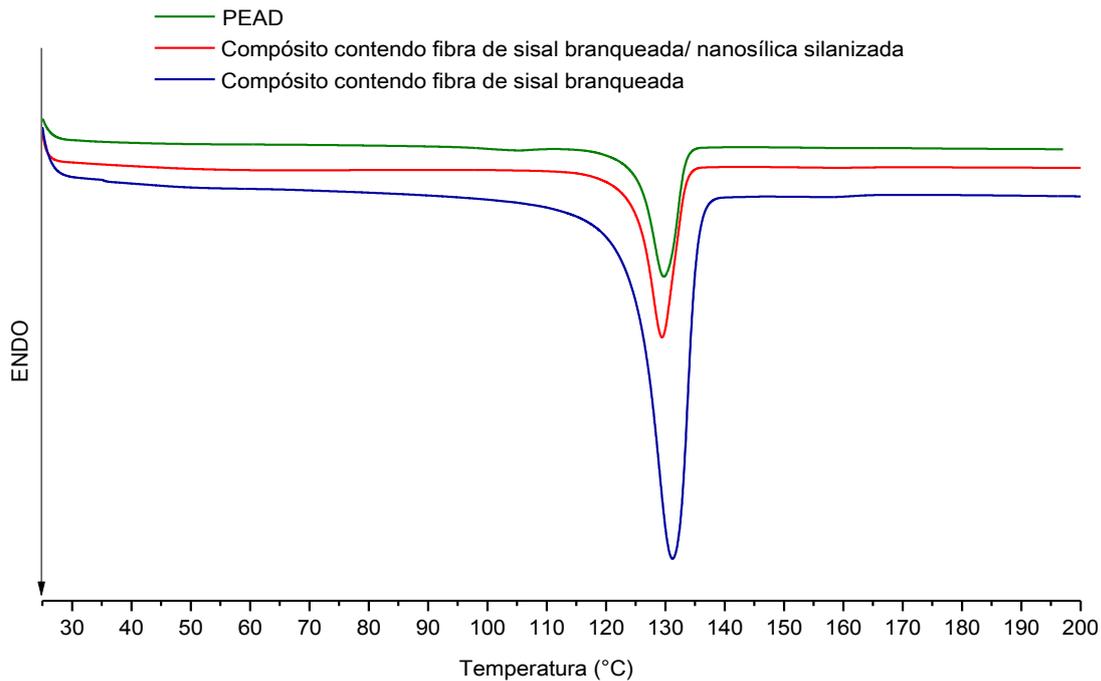


Figura 23. Curva de DSC para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada.

5.4.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

Segundo Coutinho *et al.*, 2003, as numerosas ramificações presentes na estrutura do PEBD reduzem seu grau de cristalinidade. Já o PEAD por possuir natureza linear, faz com que a orientação e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes e com isso as forças intermoleculares -Van der Waals- interagem mais intensamente, fazendo com que sua cristalinidade seja maior do que a cristalinidade do PEBD.

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios-X dos polímeros puros PEAD e PEBD.

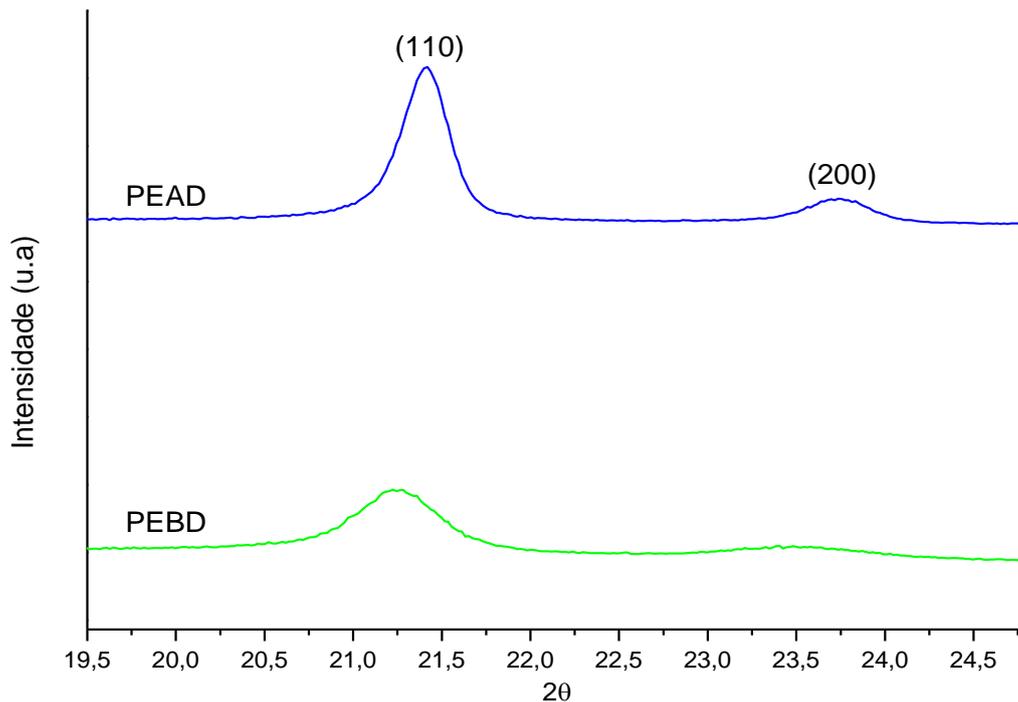


Figura 24. Difratogramas de raios-X para o PEAD e PEBD.

Os picos localizados entre $2\theta = 21,4^\circ$ e $23,7^\circ$ são correspondentes aos planos cristalinos (110) e (200), respectivamente. Observa-se que os picos do PEAD são mais estreitos que os picos do PEBD, o que evidencia a maior cristalinidade e organização espacial do PEAD. De acordo com a literatura, o grau de cristalinidade do PEBD se encontra na faixa de 45-74% e do PEAD se encontra na faixa de 65-95% (RUDIN ALFRED, 2015).

Através da Equação [1] calculou-se o valor do grau de cristalinidade dos polímeros puros e dos compósitos. O grau de cristalinidade encontrado para o PEBD e o PEAD foram 63,7% e 90,5%, respectivamente, os quais se encontram condizentes com a literatura.

As Figuras 25 e 26 apresentam os difratogramas de raios-X para os compósitos de matriz polimérica PEBD reforçados com fibras de sisal branqueadas ou fibras de sisal acidificadas e reforçados com fibras de sisal branqueadas ou acidificadas ambas modificadas com nanosílica silanizada, respectivamente.

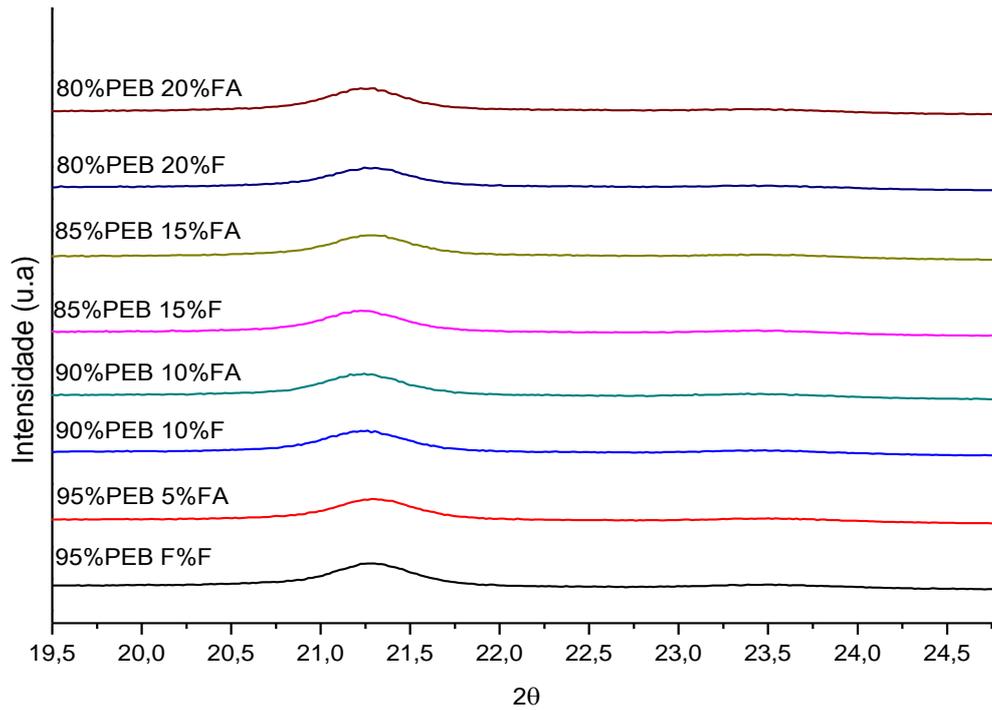


Figura 25. Difratomogramas de raios-X para os compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEBD/ fibra de sisal acidificada.

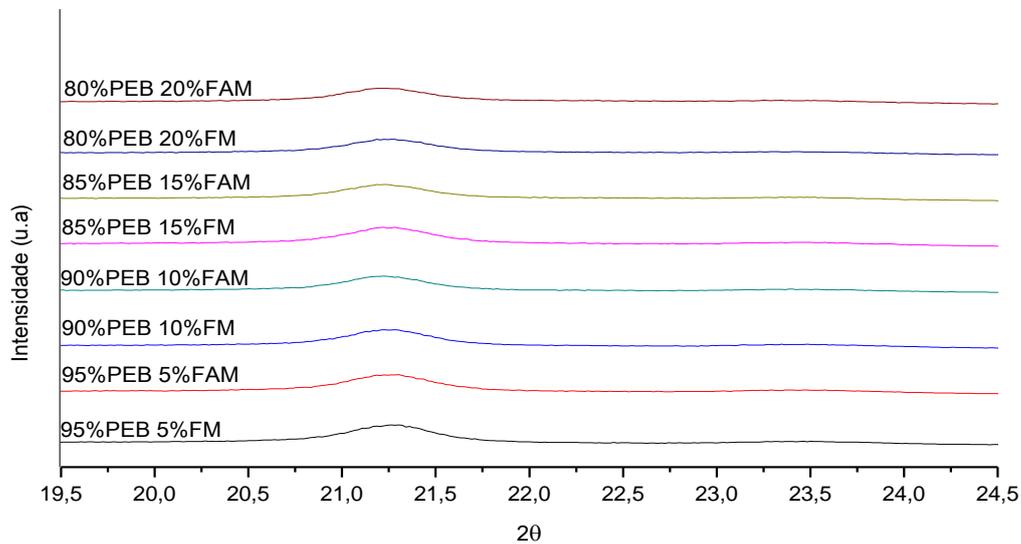


Figura 26. Difratoformas de raios-X para os compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada com nanosílca silanizada e compósitos de PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada com nanosílca silanizada.

As Tabelas 2 e 3 fornecem os valores do grau de cristalinidade do polímero nos compósitos calculados a partir dos difratogramas das Figuras 25 e 26.

Tabela 2. Valores do grau de cristalinidade do polímero PEBD nos compósitos reforçados com fibras de sisal branqueadas ou fibras de sisal acidificadas.

AMOSTRA	%C
PEBD	65,7
95PEB 5F	65,3
95PEB 5FA	62,9
90PEB 10F	63,4
90PEB 10FA	62,6
85PEB 15F	63,4
85PEB 15FA	61,6
80PEB 20F	62,0
80PEB 20FA	61,6

Tabela 3. Valores do grau de cristalinidade do polímero PEBD nos compósitos reforçados com fibras de sisal branqueadas modificadas com nanosílica silanizada ou fibras de sisal acidificadas modificadas com nanosílica silanizada.

AMOSTRA	%C
PEBD	65,7
95PEB 5FM	64,7
95PEB 5FAM	62,8
90PEB 10FM	64,5
90PEB 10FAM	64,0
85PEB 15FM	62,4
85PEB 15FAM	61,7
80PEB 20FM	62,0
80PEB 20FAM	60,6

Os valores do grau de cristalinidade apresentados nas Tabelas 3 e 4 indicam que com o aumento da adição de reforço nos compósitos há uma diminuição do grau de cristalinidade quando comparados ao polímero puro, sendo que esta diminuição foi maior para os compósitos reforçados com fibras de sisal acidificadas modificadas ou não. Isso pode ocorrer pela distribuição não homogênea do reforço na matriz polimérica e também pela dificuldade de cristalização do PEBD.

Os difratogramas de raios-X para com os compósitos de matriz polimérica PEAD reforçados com fibras de sisal branqueadas e fibras de sisal acidificadas estão apresentados na Figura 27. Já os difratogramas dos compósitos preparados com a adição de nanosílica estão dispostos na Figura 28. Os valores do grau de cristalinidade calculado para estes compósitos de matriz de PEAD estão expostos nas Tabelas 4 e 5.

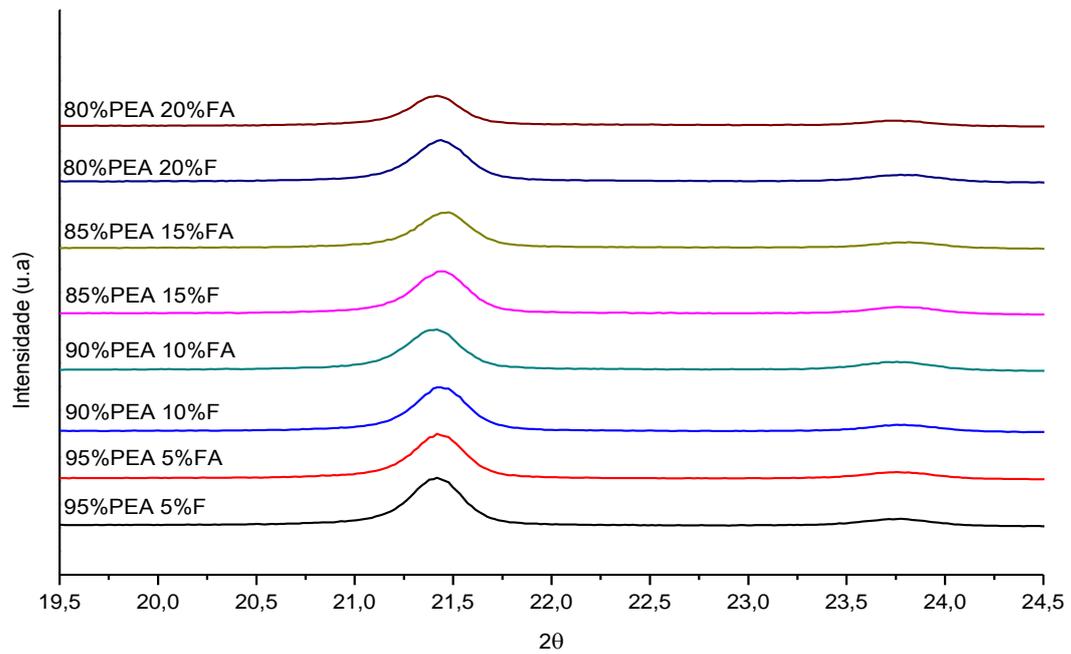


Figura 27. Difratoigramas de raios-X para os compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada e compósitos de PEAD/ fibra de sisal acidificada.

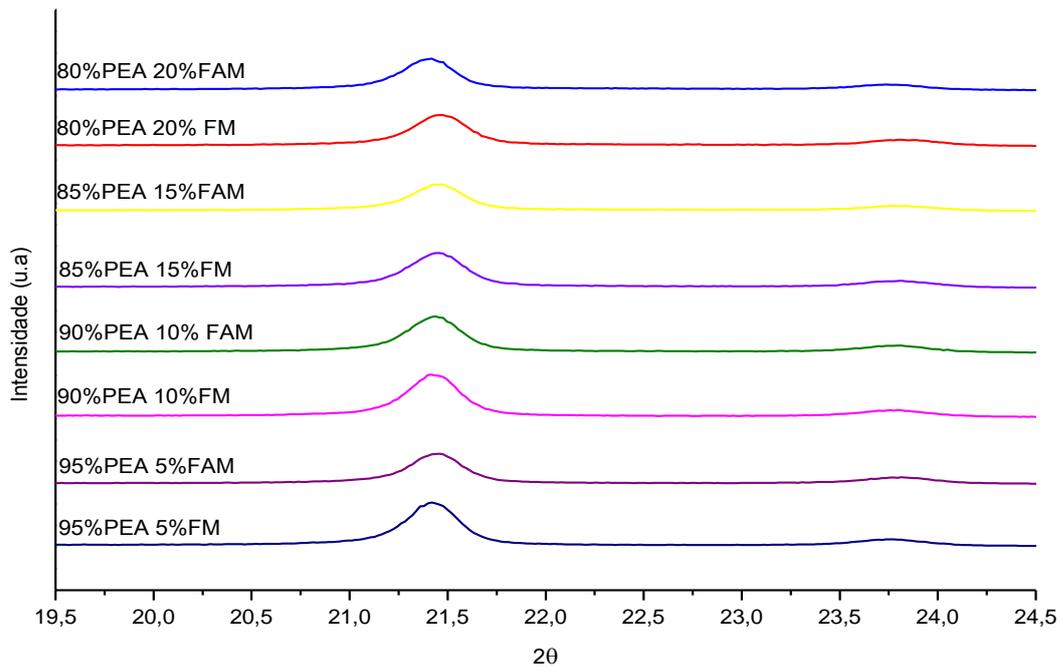


Figura 28. Difratoogramas de raios-X para os compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada e compósitos de PEAD/ fibra de sisal acidificada com nanosílica silanizada.

Tabela 4. Valores do grau de cristalinidade do polímero PEAD nos compósitos reforçados com fibras de sisal branqueadas ou fibras de sisal acidificadas.

AMOSTRA	%C
PEAD	90,5
95PEA 5F	91,6
95PEA 5FA	90,6
90PEA 10F	91,0
90PEA 10FA	89,2
85PEA 15F	90,5
85PEA 15FA	90,8
80PEA 20F	90,3
80PEA 20FA	89,0

Tabela 5. Valores do grau de cristalinidade do polímero PEAD nos compósitos reforçados com fibras de sisal branqueadas modificadas com nanosílica silanizada ou fibras de sisal acidificadas modificadas com nanosílica silanizada.

AMOSTRA	%C
PEAD	90,5
95PEA 5FM	91,9
95PEA 5FAM	90,7
90PEA 10FM	90,9
90PEA 10FAM	90,0
85PEA 15FM	89,8
85PEA 15FAM	89,0
80PEA 20FM	89,6
80PEB 20FAM	89,3

Analisando os valores de grau de cristalinidade apresentados nas Tabelas 4 e 5, observa-se que com a adição de reforço não há alteração significativa no valor do grau de cristalinidade quando comparado ao polímero puro. No entanto, os compósitos reforçados com fibras de sisal branqueadas ou fibras de sisal acidificadas ambas modificadas com nanosílica silanizada apresentaram de modo geral, valores de grau de cristalinidade pouco maiores quando comparados com os compósitos reforçados com fibra de sisal não modificados e estes resultados ocorrem provavelmente devido à presença da nanosílica, que age como nucleante para a cristalização do polímero.

5.4.3. Análise Mecânica

5.4.3.1. Resistência à tração

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de resistência à tração estão apresentados nas Figuras 29, 30 e 31, onde tem-se os valores para a tensão na

força máxima, alongamento de ruptura e módulo de elasticidade, respectivamente, para os compósitos de matriz de PEBD com reforço de fibra de sisal branqueada, fibra de sisal acidificada, fibra de sisal branqueada modificada e fibra de sisal acidificada modificada.

Hajnalka *et. al.*, 2008, constatou em seus experimentos que os valores da tensão máxima e do alongamento de ruptura tendiam a diminuir com o aumento do teor de fibras adicionadas como reforço na matriz polimérica. O mesmo foi observado em nosso trabalho, pois, para os compósitos com matriz de PEBD (Figura 29) o valor da tensão na força máxima tende a diminuir com a adição de fibras, e esta diminuição é mais acentuada para as formulações contendo nanosílica e para as formulações reforçadas com fibras de sisal acidificadas. Nos resultados obtidos para a variação do alongamento de ruptura (Figura 30) o mesmo comportamento pode ser observado. A adição do reforço, tanto fibra branqueada ou fibra acidificada modificada ou não, faz com que haja um aumento na rigidez dos compósitos comparativamente ao polímero puro. Isso ocorre porque a matriz transfere de maneira homogênea os esforços aplicados para a fibra, onde o compósito consegue suportar tal esforço para sua maior rigidez. Como consequência deste resultado, os valores de módulo de elasticidade (Figura 31) têm aumento significativo para os compósitos quando comparado com a matriz pura. Um maior valor de módulo de elasticidade (aumento de 22%) é encontrado para o compósito com 20% de fibra de sisal branqueada contendo nanosílica silanizada. Para os compósitos reforçados com fibras de sisal acidificadas ou fibras de sisal acidificadas modificadas com nanosílica silanizada este aumento também foi observado quando comparado a matriz pura, uma vez que o tratamento das fibras com ácido provoca alterações na estrutura molecular e na morfologia das fibras, fazendo com que o reforço passe a atuar mais conjuntamente com a matriz contribuindo para um melhor incremento na rigidez. Assim, pode-se inferir que tanto a quantidade de fibras quanto a adição de nanosílica silanizada contribuem no aumento do valor do módulo de elasticidade, pois a superfície da nanosílica silanizada em contato com a superfície do reforço

interage através de forças de Van der Waals causando uma melhor interação entre a fibra de sisal branqueada ou acidificada e a matriz.

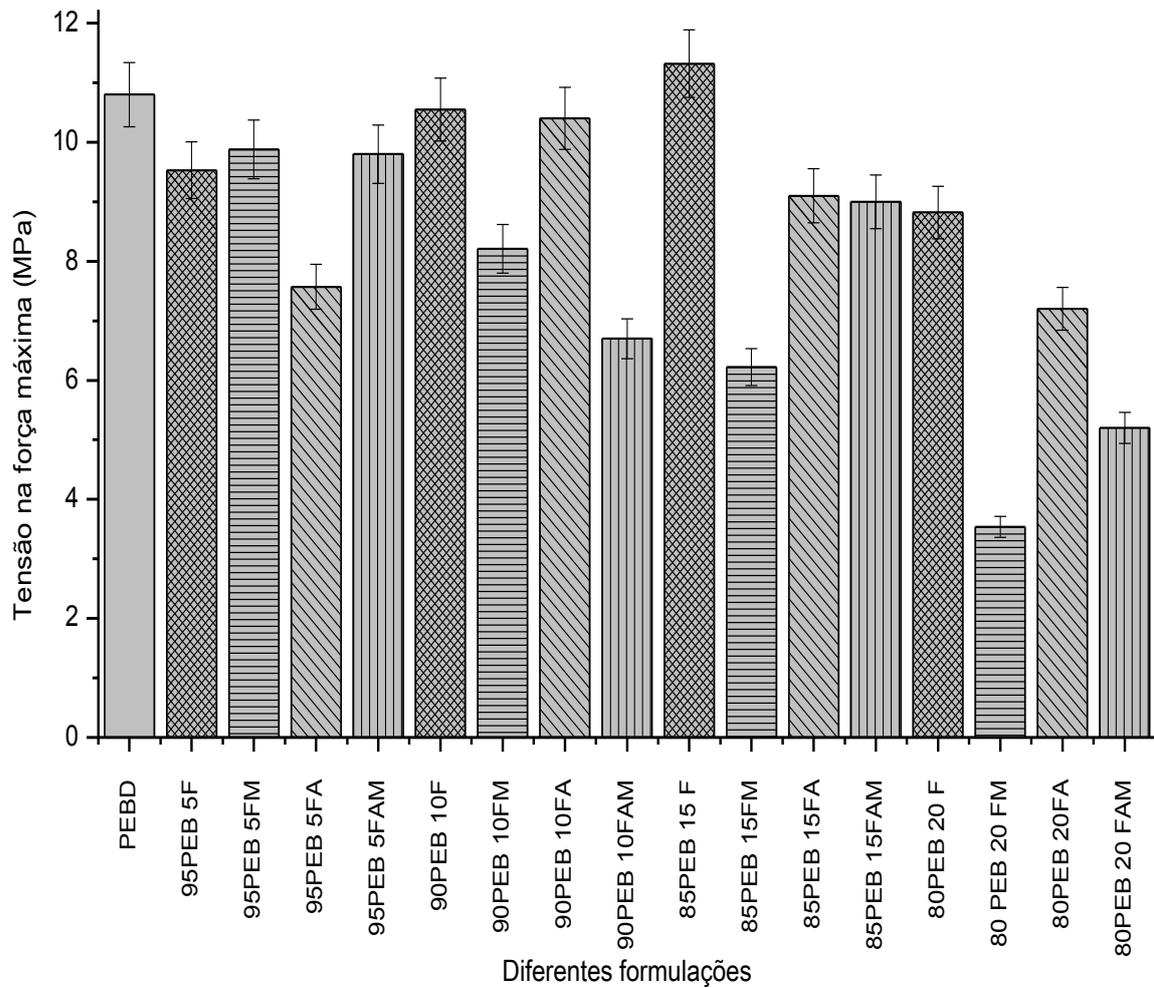


Figura 29. Tensão na força máxima para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEBD/ fibra de sisal acidificada e PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada.

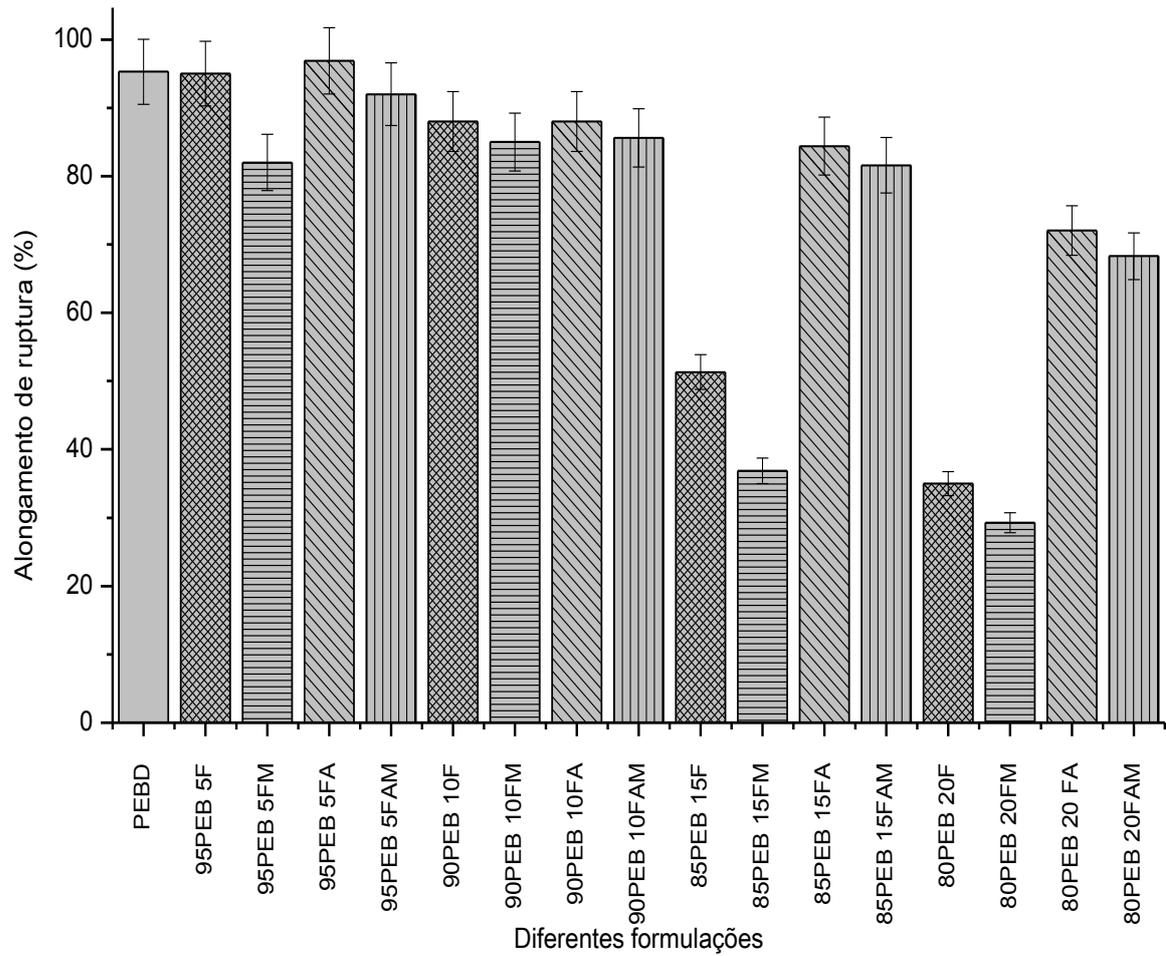


Figura 30. Alongamento na ruptura para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal acidificada e PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada.

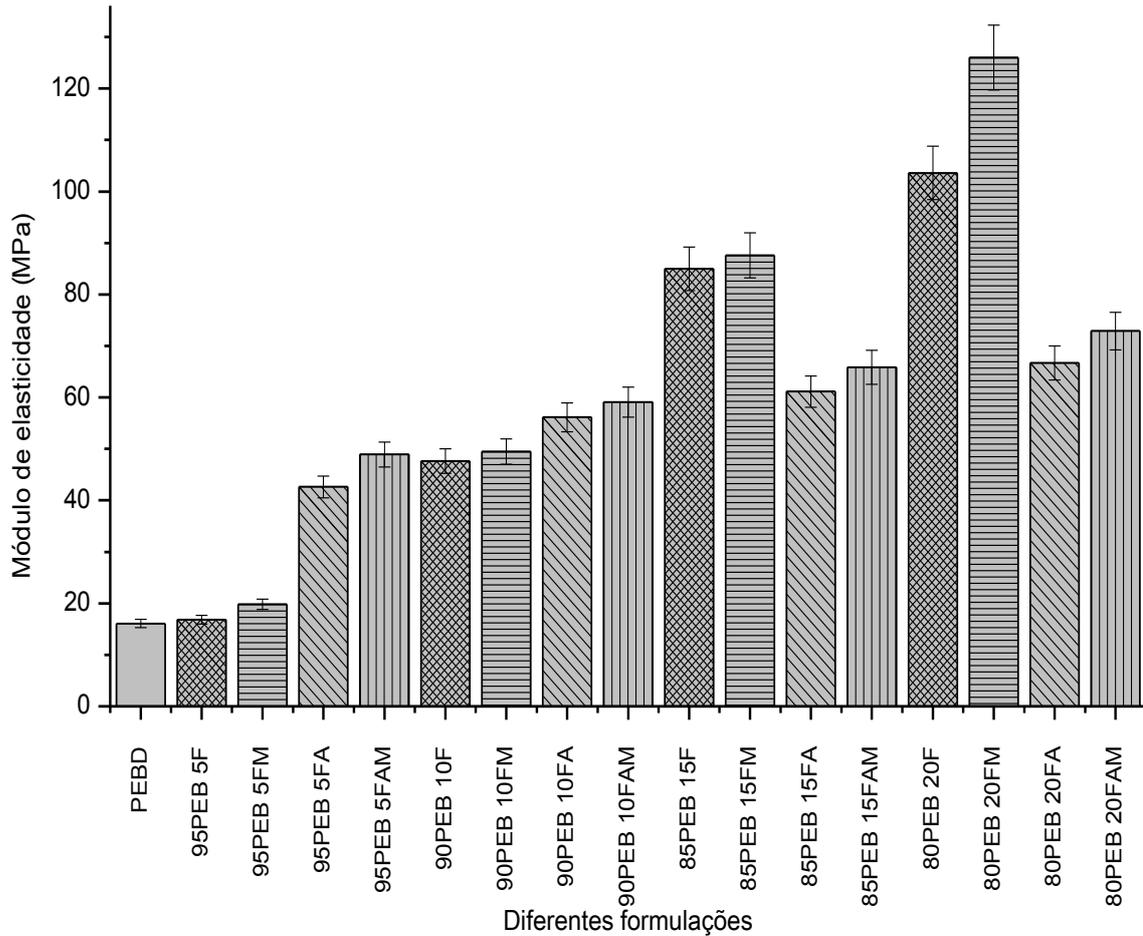


Figura 31. Módulo de elasticidade para o PEBD, compósitos PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada, compósitos de PEBD/ fibra de sisal acidificada e PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada.

Nas Figuras 32, 33 e 34 estão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de resistência à tração para os materiais compósitos com matriz de PEAD.

Na Figura 32 tem-se os valores para a tensão na força máxima. Um decréscimo destes valores ocorre com a adição de 5% de fibras sisal branqueadas e fibras de sisal branqueadas contendo nanosílica e esse decréscimo é mais evidente para a formulação sem adição de nanosílica silanizada. No entanto, com o aumento da quantidade de reforço na matriz ocorre uma melhora na resistência à tração dos materiais compósitos quando comparados a matriz pura, os melhores resultados foram obtidos para os compósitos 80PEA20FM e 80PEA20FAM, ou seja, os tratamentos químicos de mercerização, branqueamento e hidrólise aliados à adição

de nanosílica, contribuem de maneira efetiva e sinérgica para aumentar a resistência do material. Liu *et al.*, 2009, avaliaram os efeitos de diferentes modificações como mercerização e agente de acoplamento na superfície das fibras. Os resultados experimentais indicaram que as alterações na superfície das fibras aumentaram os valores da resistência à tração e módulo de elasticidade nos compósitos, porém diminuiu o alongamento de ruptura. Ma *et al.*, 2005, constataram em seus experimentos que o valor do alongamento de ruptura diminuía com o aumento de carga das fibras. Assim, nos resultados obtidos para a variação do alongamento de ruptura (Figura 33) ocorre uma diminuição nos valores com a adição do reforço, a adição dos materiais fibrosos faz com que haja um aumento na rigidez dos compósitos comparativamente ao polímero puro. Conseqüentemente os valores de módulo de elasticidade (Figura 34) aumentam para os compósitos quando comparado com o PEAD puro e esse aumento é mais significativo para os materiais que contém nanosílica silanizada ou reforçados com fibras de sisal acidificadas, pois como o polímero é cristalino, o reforço interage com regiões cristalinas, impedindo que a fase amorfa entre essas fibrilas modificadas com nanosílica silanizada estique, aumentando assim a resistência do material.

Embora o PEAD e o PEBD apresentem a mesma unidade monomérica, suas propriedades mecânicas são muito distintas e por consequência os compósitos preparados a partir dos dois polímeros possuem características diferentes. Este comportamento pode ser justificado pela diferença de cristalinidade entre o PEAD e o PEBD. O PEAD apresenta porcentagem de cristalinidade entre 65-95% e o PEBD apresenta porcentagem de cristalinidade entre 45-74% (RUDIN ALFRED, 2015). O grau de cristalinidade encontrado para o PEBD e o PEAD foram 63,7% e 90,5%, respectivamente, os quais se encontram dentro do relatado na literatura. O PEAD por possuir maior porcentagem de grau de cristalinidade em comparação ao PEBD apresenta maior rigidez. Conseqüentemente, o PEBD é mais flexível, pois a fase amorfa estira mais facilmente. Desta forma, para os compósitos de matriz PEBD o grau de cristalinidade tende a diminuir com a adição de reforço devido à dificuldade de cristalização do PEBD. Já para os compósitos de matriz PEAD, reforçados com

fibras de sisal branqueadas ou acidificadas ambas modificadas com nanosílica silanizada apresentam maiores valores de grau de cristalinidade quando comparados a matriz pura por causa da nanosílica que pode agir como nucleante para a cristalização do polímero. Assim, nos materiais compósitos o reforço de fibras pode aderir às regiões cristalinas presentes em grande volume no PEAD, dificultando que a fase amorfa presente entre os cristalitos estire. A presença das fibras de sisal e das nanopartículas de sílica pode também alterar a porcentagem de cristalinidade nos compósitos. Esses dois fatores podem explicar as melhores propriedades mecânicas obtidas pelos compósitos com matriz de PEAD quando comparadas ao polímero puro.

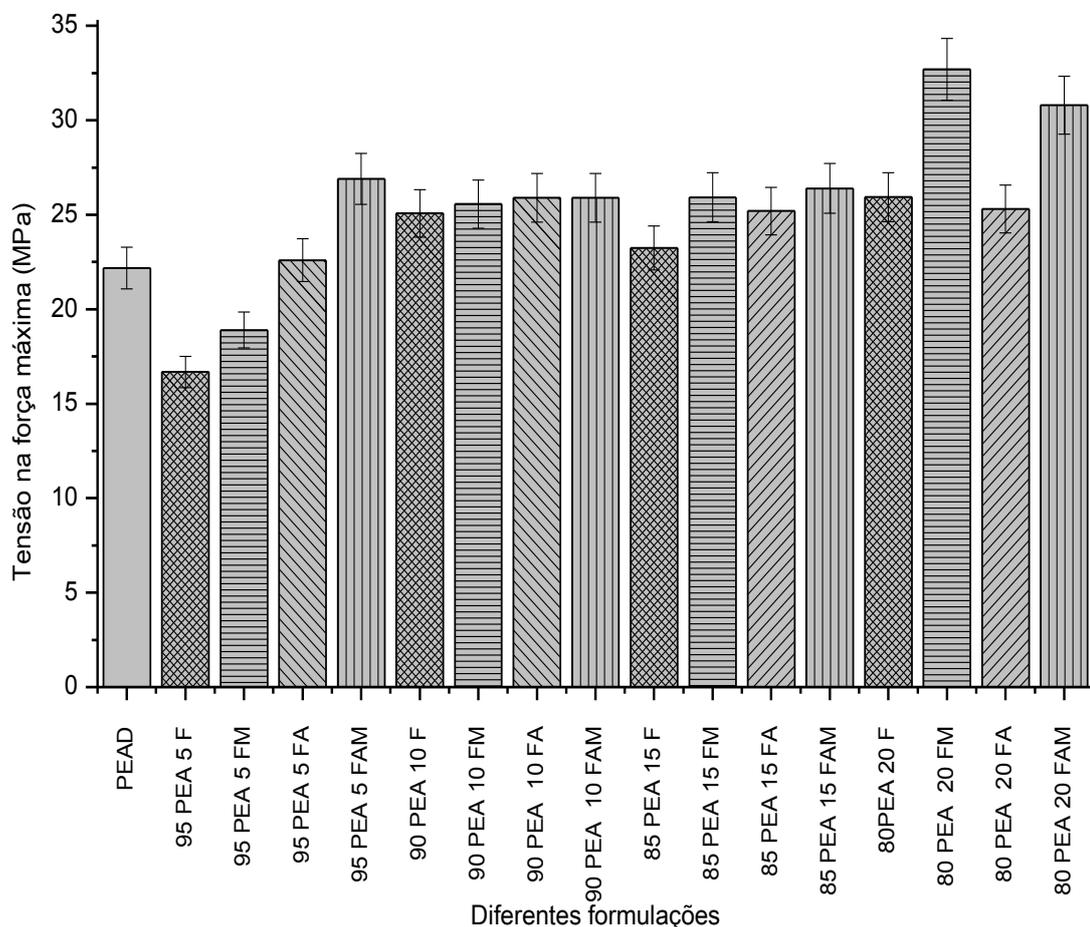


Figura 32. Tensão na força máxima para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada, PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEAD/ fibra de sisal acidificada e PEAD/ fibra de sisal acidificada modificada.

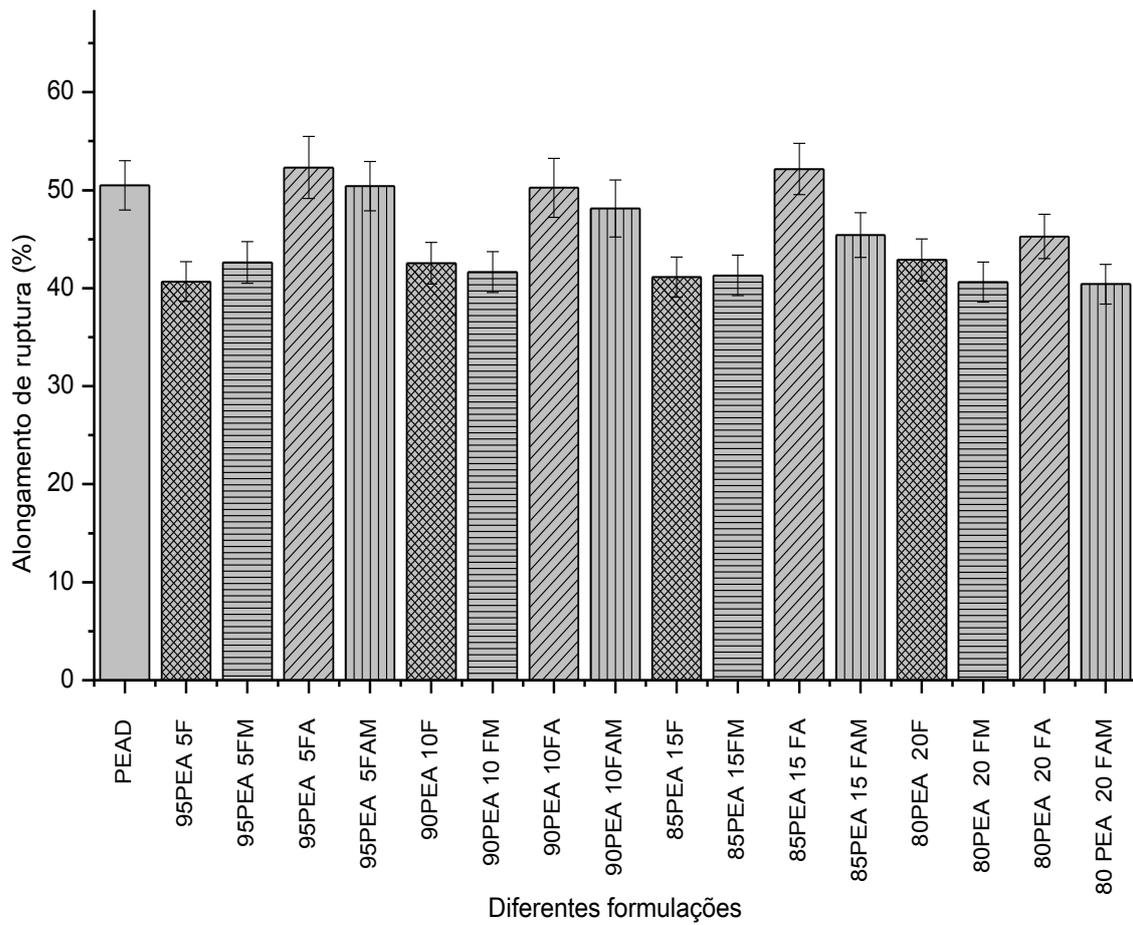


Figura 33. Alongamento na ruptura para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada, PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEAD/ fibra de sisal acidificada e PEAD/ fibra de sisal acidificada modificada.

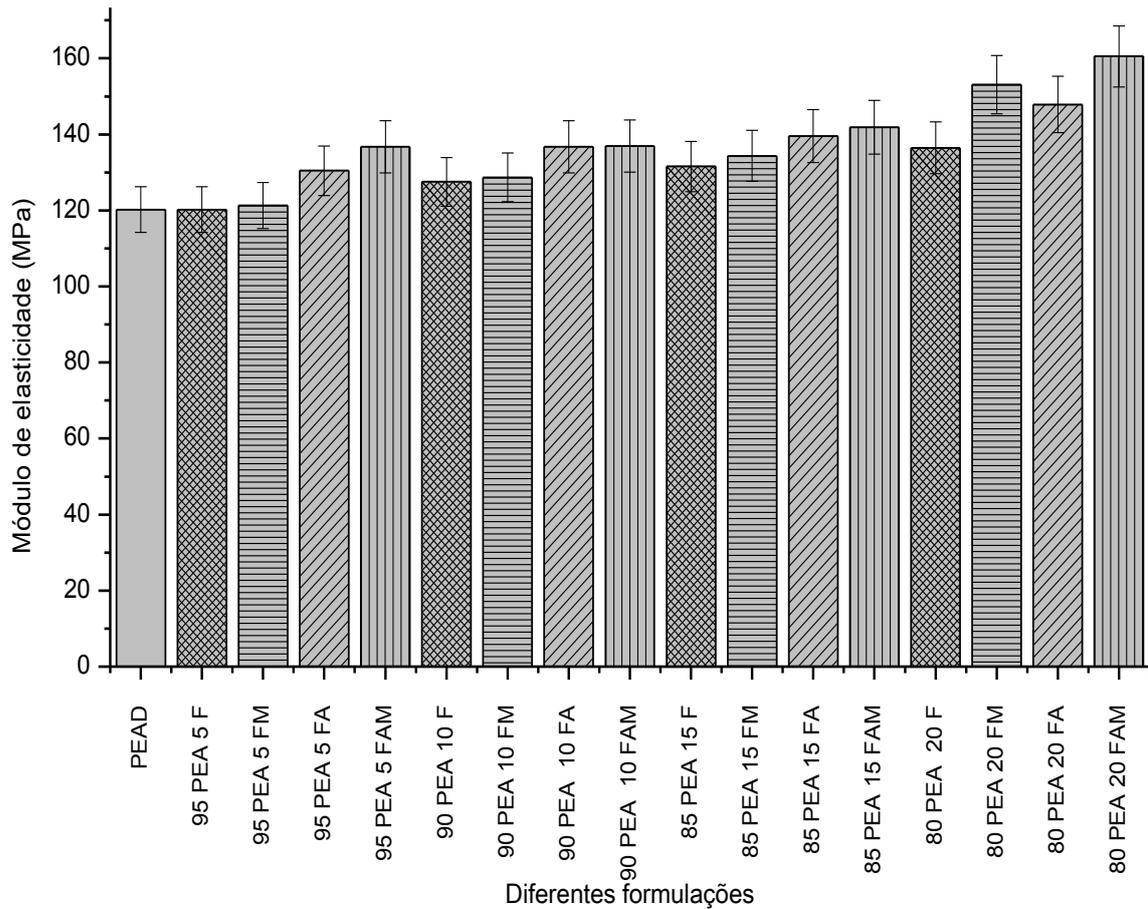


Figura 34. Módulo de elasticidade para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada, PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEAD/ fibra de sisal acidificada e PEAD/ fibra de sisal acidificada modificada.

5.4.3.2. Resistência à flexão

A resistência à flexão permitiu avaliar o comportamento do material de resistir à força de dobramento aplicada perpendicularmente ao seu eixo longitudinal, uma vez que a força de tensão induzida pela carga de flexão é uma combinação de forças de compressão e tensão, as propriedades de flexão dos compósitos são influenciadas pela quantidade de reforço inserida na matriz. Os resultados obtidos a

partir dos ensaios de resistência a flexão para os compósitos com matriz de PEBD e PEAD estão apresentados nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

Na Figura 35 observa-se que com a adição de 5% de fibra de sisal branqueada na matriz de PEBD não houve mudança significativa nos valores de tensão na força máxima. No entanto, a partir da adição de 10% de fibras de sisal branqueadas e acidificadas modificadas com nanosílica silanizada, materiais com maiores resistência à flexão foram obtidos. Isso ocorre devido ao uso de compatibilizante que permite uma melhor adesão entre a fibra e a matriz, desta forma, as partículas de nanosílica silanizada são diretamente agregadas sobre a superfície das fibras de sisal permitindo aumentar a rugosidade da superfície das fibras e sua adesão com a matriz (CAO, 2006). O tratamento das fibras por mercerização e acidificação também promoveu um aumento nos valores de tensão na força máxima, indicando uma melhoria na aderência interfacial do compósito (SREEKUMAR, 2009).

Os compósitos preparados a partir de PEAD também apresentaram maior resistência à flexão quando comparados a matriz pura. Na Figura 36, o maior valor de tensão máxima na flexão é encontrado para a amostra 80PEA20FAM, inferindo que tanto a quantidade de fibras como a adição de nanosílica contribuem para o aumento da resistência à flexão. A matriz também contribui para este aumento, pois, ela distribuiu homogeneamente os esforços para o reforço, aumentando assim a resistência mecânica. Ao adicionar nanosílica silanizada, que é hidrofóbica, aos compósitos, houve um aumento no valor da tensão máxima de flexão, uma vez que a compatibilização entre a fibra hidrofílica e o polímero hidrofóbico melhorou devido ao aumento na adesão fibra/matriz ocasionado pela nanosílica silanizada que permite aumentar a rugosidade da superfície das fibras. Os compósitos reforçados com fibra de sisal acidificada também apresentaram aumento do valor de tensão máxima de flexão quando comparados a matriz pura devido ao tratamento ácido ao qual a fibra de sisal foi exposta, pois segundo Alvarez *et. al.*, 2006, o tratamento com ácido provoca alterações na morfologia das fibras, fazendo com que o reforço interaja mais fortemente com a matriz contribuindo para o aumento do valor de

tensão na força máxima. Este tratamento contribui para melhorar a aderência interfacial do compósito, uma vez que ocorre alterações na morfologia das fibras, aumentando assim, sua rigidez. Este aumento foi mais significado para os compósitos reforçados com fibras de sisal acidificadas modificadas com nanosílica silanizada quando comparados aos compósitos reforçados com fibras de sisal acidificadas, pois a nanosílica silanizada contribui ainda mais para a boa adesão entre a fibra de sisal acidificada e a matriz polimérica.

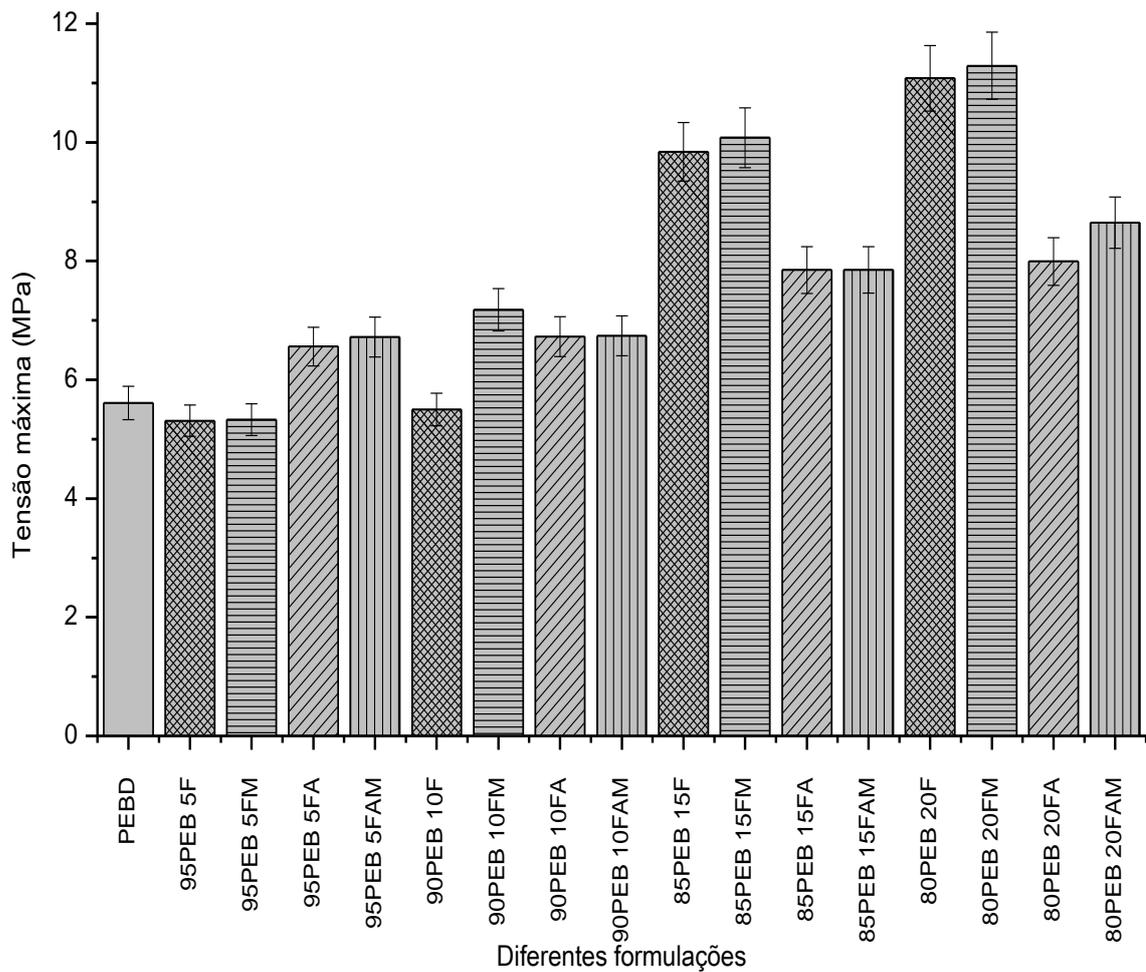


Figura 35. Tensão máxima na flexão para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEBD/ fibra de sisal acidificada e PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada.

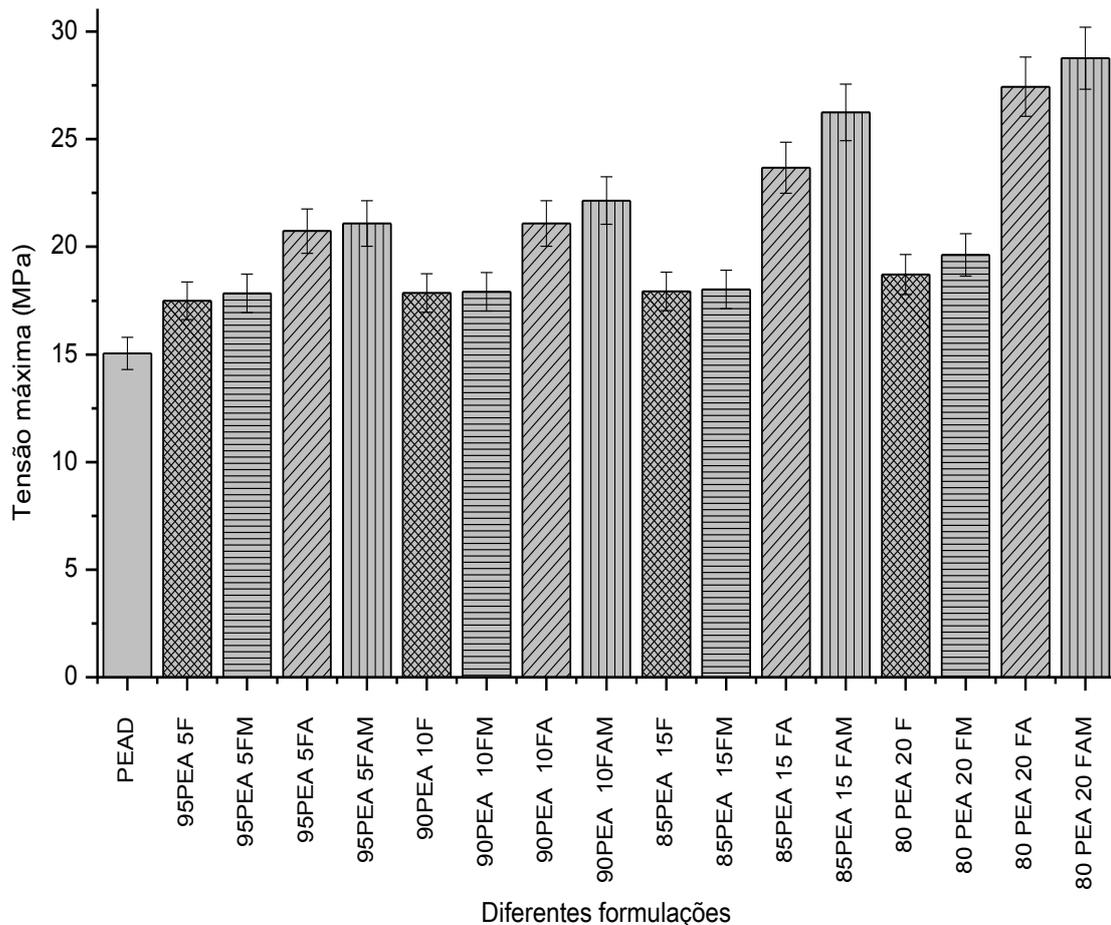


Figura 36. Tensão máxima na flexão para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada, PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEAD/ fibra de sisal acidificada e PEAD/ fibra de sisal acidificada modificada.

5.4.3.3. Resistência ao impacto

Os resultados obtidos através do ensaio de resistência ao impacto estão apresentados nas Figuras 37 e 38, para os compósitos com matriz de PEBD e PEAD, respectivamente. Na Figura 37 observa-se uma diminuição da resistência ao impacto dos materiais compósitos quando comparado a matriz pura. Os compósitos reforçados com fibra de sisal branqueada ou fibra de sisal acidificada apresentaram um decréscimo nas propriedades de impacto devido ao favorecimento do contato fibra/fibra que ocorreu durante o processo de impregnação fibra/matriz. (KURUVILLA

1996). Na Figura 38, observa-se que para os compósitos não modificados com nanosílica silanizada, a adição das fibras aumentou o valor da resistência ao impacto quando comparados a matriz pura. A adição do compatibilizante reduz o valor da resistência ao impacto nos compósitos, pois permite uma melhor adesão entre as fibras e as regiões cristalinas do polímero que impede que a parte amorfa do polímero se deforme, uma vez que, a parte amorfa por poder se deformar absorve a energia de impacto e estando impedida ocorre à diminuição da absorção da energia de impacto, conseqüentemente aumenta a rigidez dos compósitos (RONG, 2002). E, ainda, de acordo com Naglis e d' Almeida *et al.*, 2008, a energia absorvida no ensaio de resistência ao impacto de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras, varia inversamente com o módulo de elasticidade das fibras. O mesmo comportamento foi observado neste trabalho, os compósitos com fibras tratadas com ácido modificadas com nanosílica silanizada, os quais apresentaram maior módulo de elasticidade, exibiram menor resistência ao impacto quando comparados com a matriz pura de PEAD.

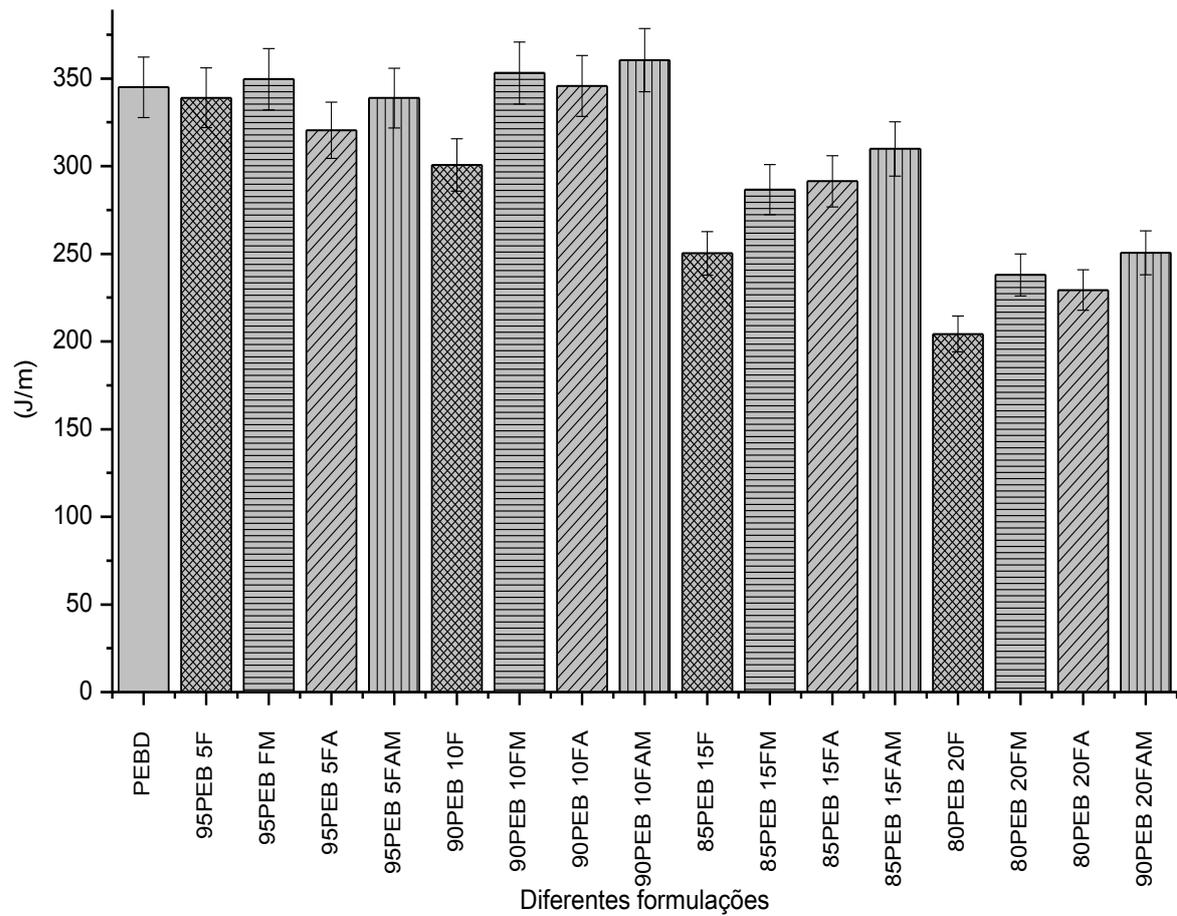


Figura 37. Resistência ao impacto para o PEBD, compósitos de PEBD/ fibra de sisal branqueada, PEBD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEBD/ fibra de sisal acidificada e PEBD/ fibra de sisal acidificada modificada.

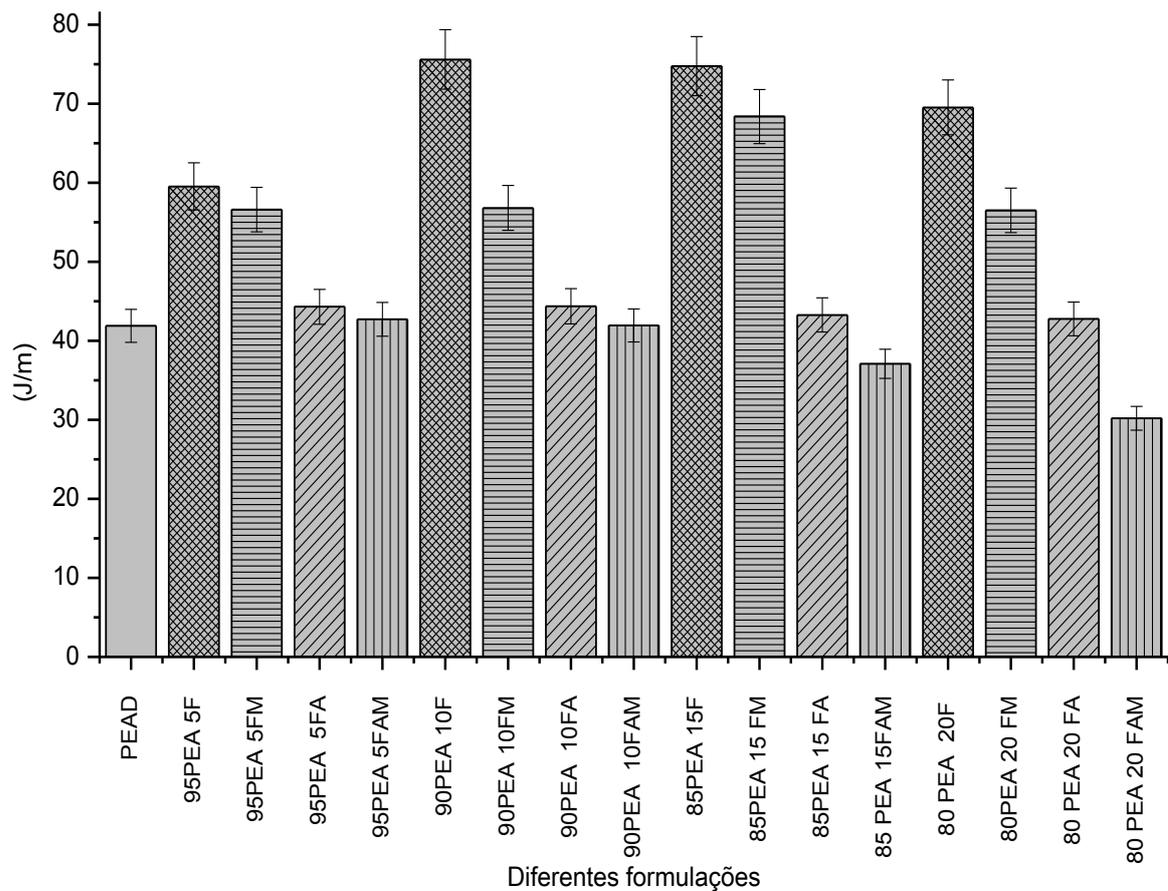


Figura 38. Resistência ao impacto para o PEAD, compósitos de PEAD/ fibra de sisal branqueada, PEAD/ fibra de sisal branqueada modificada, PEAD/ fibra de sisal acidificada e PEAD/ fibra de sisal acidificada modificada.

5.4.3.4. Ensaio de absorção de água

Fibras vegetais por serem hidrofílicas, mudam de dimensão quando absorvem água, pois a parede celular contém grupos hidroxila que interagem com a água por meio de ligações de hidrogênio. Logo, ao analisar os resultados apresentados na Tabela 6, observa-se que ao comparar os compósitos reforçados com fibra de sisal branqueada modificada com nanosílica silanizada e fibra de sisal acidificada modificada com nanosílica silanizada com os compósitos sem a adição de nanosílica, ocorre uma diminuição na absorção de água, pois a hidrofobicidade das

fibras diminuí já que a nanosílica silanizada e a matriz polimérica apresentam carácter hidrofóbico, reduzindo a interação dos grupos hidroxilas presentes na fibra com as moléculas de água, resultando em uma melhor interação entre a fibra e a matriz. Como por exemplo, para o compósito 80PEB 20FM o valor de absorção de água para 24, 48, 72 e 96 horas foi de 1,058, 1,124, 1,115 e 0,984, respectivamente. Para o composto 80PEB 20 FAM o valor de absorção de água para 24, 48, 72 e 96 horas foi de 0,590, 0,548, 0,450 e 0,365, respectivamente. Observa-se que ocorre uma diminuição no valor de absorção de água nos compósitos reforçados com fibras modificadas com nanosílica silanizada.

Portanto, através deste ensaio foi possível constatar que a modificação das fibras de sisal com nanosílica silanizada é eficiente na diminuição da hidrofiliabilidade das fibras.

Tabela 6. Ensaio de absorção de água dos compósitos.

Amostra	24 horas	48 horas	72 horas	96 horas
$\Delta M(\%)$				
PEBD	0,719±0,023	0,709±0,023	0,696±0,024	0,693±0,023
95PEB 5F	0,427±0,033	0,507±0,034	0,617±0,033	0,629±0,032
95PEB 5FA	0,197±0,027	0,226±0,027	0,353±0,027	0,398±0,027
95PEB 5FM	0,699±0,023	0,591±0,022	0,583±0,019	0,511±0,022
95PEB 5 FAM	0,370±0,026	0,313±0,026	0,268±0,027	0,208±0,026
90PEB 10F	0,305±0,021	0,949±0,022	1,171±0,021	1,416±0,022
90PEB 10FA	0,250±0,034	0,270±0,035	0,443±0,038	0,541±0,035
90PEB 10FM	0,836±0,015	0,771±0,015	0,742±0,017	0,714±0,017
90PEB 10FAM	0,363±0,026	0,308±0,027	0,259±0,026	0,258±0,026
85PEB 15F	0,744±0,033	0,775±0,033	0,824±0,032	0,846±0,032
85PEB 15 FA	0,422±0,038	0,525±0,035	0,610±0,038	0,717±0,036
85PEB 15FM	1,249±0,011	1,099±0,019	1,074±0,010	0,922±0,010
85PEB 15FAM	0,731±0,028	0,607±0,026	0,579±0,026	0,384±0,025

80PEB 20F	1,032±0,023	1,074±0,023	1,099±0,023	1,141±0,024
80PEB 20FA	0,745±0,031	0,744±0,028	0,749±0,028	0,761±0,029
80PEB 20FM	1,058±0,026	1,124±0,028	1,115±0,027	0,984±0,026
80PEB 20FAM	0,590±0,031	0,548±0,031	0,450±0,031	0,365±0,031
PEAD	0,392±0,042	0,377±0,041	0,350±0,042	0,368±0,040
95PEA 5F	0,350±0,009	0,354±0,009	0,484±0,008	0,519±0,008
95PEA FA	0,122±0,018	0,244±0,019	0,259±0,017	0,315±0,019
95PEA 5FM	0,676±0,019	0,651±0,021	0,614±0,019	0,566±0,019
95PEA 5FAM	0,315±0,043	0,303±0,043	0,273±0,045	0,227±0,044
90PEA 10F	0,723±0,079	0,903±0,071	0,960±0,089	1,041±0,084
90PEA 10FA	0,303±0,014	0,402±0,013	0,423±0,013	0,522±0,016
90PEA 10FM	1,010±0,015	0,898±0,016	0,683±0,015	0,678±0,016
90PEA 10FAM	0,395±0,034	0,367±0,035	0,344±0,034	0,328±0,036
85PEA 15F	0,867±0,009	1,191±0,011	1,231±0,008	1,236±0,010
85PEA 15FA	0,295±0,005	0,353±0,005	0,356±0,044	0,442±0,040
85PEA 15FM	0,943±0,018	0,835±0,015	0,704±0,016	0,626±0,017
85PEA 15 FAM	0,635±0,021	0,520±0,019	0,346±0,021	0,216±0,018
80PEA 20F	0,907±0,036	1,051±0,036	1,080±0,035	1,098±0,038
80PEA 20FA	0,586±0,037	0,674±0,038	0,762±0,039	0,922±0,045
80PEA 20FM	0,728±0,173	0,714±0,144	0,626±0,178	0,623±0,181
80PEA 20 FAM	0,424±0,018	0,342±0,018	0,329±0,017	0,289±0,016

6. CONCLUSÕES

Através da análise morfológica obtida pela técnica de MEV foi possível comprovar que os compósitos reforçados com fibras de sisal não apresentaram boa adesão entre a fibra e a matriz por causa do caráter hidrofílico da fibra e do caráter hidrofóbico da matriz. Já os compósitos reforçados com fibras de sisal modificadas

com nanosílica silanizada apresentaram boa adesão entre a fibra e a matriz, pois a nanosílica silanizada interagiu com a fibra por força de Van der Waals fazendo com que a superfície da fibra se tornasse hidrofóbica, o que aumentou sua compatibilidade com os polímeros hidrofóbicos.

Ao observar os resultados encontrados para as análises morfológicas, mecânicas, térmicas e ensaio de absorção de água, conclui-se que o uso de nanosílica silanizada como compatibilizante nos compósitos de matriz PEAD e PEBD foi efetivo, promovendo uma boa adesão entre a fibra branqueada tanto quanto acidificada principalmente quando a matriz polimérica foi o PEAD.

Assim sendo, os compósitos obtidos podem ser utilizados na indústria automotiva na forma de painéis internos, para-choques, interiores de portas e na construção de veículos de corrida. E, também, os compósitos podem ser aplicados na área de construção civil como suportes de lâmpadas, reforços em vigas de madeira e reforços de estruturas.

7. REFERÊNCIAS

Alfred, R., & Phillip, C. Ciência e engenharia de polímeros. *Elsivier*, v.3, p.125, 2015.

Anglizani, C. A, Vieira, C. A. B., Zattera, A. J., Freire, E., Santana, R. M. C., & Amico, S. C. Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos com poliéster. In *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais* (pp.1-11). Foz do Iguaçu-PR, 2009.

Aquino, D. Fibra de Sisal: proposta de preço mínimo 2012/2013. Conab (pp.1-18), 2012.

Araújo, C.R. *Cinética de Decomposição Térmica de Compósitos Poliméricos com Fibras de Curuá* (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2003.

Araújo, J. R., Naldman, W. R., & Depaoli, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibers coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability*, v.93, p.1170-1175, 2008.

Asha, K, Cintil, J., Rohith, K. R. K., & George, E. Sisal nanofibril reinforced polypropylene/ polystyrene blends: morphology, mechanical, dynamic mechanical and water transmission studies. *Industrial Crops and Products*, v.71, p.173-184, 2015.

Barkakaty, B. C. Polymer Deposition in Sisal Fibers: A Structural Investigation. *Journal of Applied Polymer Science*, v.24, p.269-283, 1979.

Barkakaty, B. C. Some Structural Aspects of Sisal Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.20, p.2921-2940, 1976.

Beckwith, S. W. Natural fiber reinforcement materials: lower cost technology for composites applications. *American Composites Manufacturers Association*, p.12-16, 2003.

Bledzky, A. K., & Gassan, I. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Progress Polymer Science*, v.24, p.221-274, 1999.

Brydson, J. A. *Plastic Materials*. Oxford: Butterworth Heinemann. 1999.

Cao, Y., & Cameron, J. Flexural and Shear Properties of Silica Particle Modified Glass Fiber Reinforced Epoxy Composite. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v.25, p.347–359, 2006.

CHALK, A. J., & Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes. *J.Am. chem. Soc*, v.87, p.16-21, 1965.

Christof, P., & Rafael, H. Fibras naturais usadas para fabricar carros. DW notícias, 2005.

Cincotto, M. A., Agopyan, V., & John, V. M. Optimization of rice husk ash production. In: *International Symposium on Vegetable Plants and their Fibers as Building Materials* (pp.334-342). Londres, 1990.

Clemons, C. Wood-Plastic Composites in the United States. *Forest Products Journal*, v.52, p.10-18, 2002.

Colom, X., Carrasco, F., Pagès, P., & Cañavate, J. Effects of diferente treatments on the interface of HDPE/ lignocellulosic fiber composites. *Composites Science and Technology*, v.63, p.161-169, 2003.

Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., & Santa, M. L. C. Polietileno: Principais tipo, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.1, p.1-13, 2003.

Doan, T., Gao, S., & Mader, E. I. Polypropylene Composites: Effect of matriz modification. *Compos. Sci. Tech*, v.66, p.952-963, 2006.

El-Naggar, A. M., El-Hosamy, M. B., Zahran, A. H., & Zohdy, M. H. Surface Morphology/ Mechanical/ Dylability Properties of Radiation- Graft Sisal Fibers. *American Dyestuff Report*, v.81, p.4044, 1992.

Fairbridge, C., & Ross, R. A. A kinetic and surface study of the thermal decomposition of cellulose powder in inert and oxidizing atmospheres. *J. Appl. Polym. Sci*, v.22, p.497, 1978.

Fengel, D., & Wegener, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions*. New York: Walter de Gruyter. 1989.

Forte, M. C., Miranda, M. S. L., & Dupondt, J. Novas Resinas Produzidas com Catalisadores Metalocênicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.7, p.49-60, 1996.

Finkler, M., Scapini, P., Freire, E., Zattera, A. J., & Zeni, M. Compósitos de HDPE com resíduos de fibras têxteis. Parte II: Caracterização mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, p.171-175, 2005.

Fu, S. Y., Feng, X. Q., Lauke, B., & Mai, Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, v.39, p.933-961, 2008.

Griffin, M. S. Using vegetable raw materials to produce building materials. In: *International Congress on Energy Environment and Technological Innovation* (p.473-478). Caracas, 1995.

Guerrini, L. M., Paulin, P. I., Bretas, R. E. S., & Bernardi, A. Correlação entre as Propriedades Reológicas Óticas e a Morfologia de Filmes Soprados de PELBD/PEBD. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, n.1, p.38-45, 2004.

Hajnalka, H., Racz, I., & Anandhiwala, R. D. Development of HEMP fibre reinforced polypropylene composites. *J Thermoplast Compos Mater*, v.21, p.165-174, 2008.

Pracella, J. M., Chionna, D., Angiullesi, I., Kulinski, Z., & Piorkwaka, E. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fiber. *Compos. Sci. Technol*, v.66, p.3306-3315, 2006.

Joseph, K. Compósitos de matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p.133-141, 1999.

Lagarón, J. M., López, Q. S., Rodriguez, C. J. C., Merino, J. C., & Pastor, J. M. Comparative study of the crystalline morphology present in isotropic and uniaxially stretched “conventional” and metallocene polyethylenes. *Polymer*, v.41, p.2999-3010, 2000.

Leão, A. L., Rowell, R., & Tavares, N. Application of natural fibers in automotive industry in Brazil. In *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials* (p. 755-761). Nova York, 1998.

Li, Y. M. Y. W., & Ye, E. L. Sisal fiber and its composites: a review of recent developments. *Composites Science and Technology*, v.60, p.2037-2055, 2000.

Liu, L., Yu, J., Cheng, L., & Qu, W. Mechanical properties of poly (butylenes succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. *Composites Part A*, v.40, p.669–674, 2009.

Lopes, F. F. M. Estudo dos efeitos de acetilação em fibras de sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, p.783-788, 2010.

Lu, T., Jiang, M., Jiang, Z., Hui, D., Wang, Z., & Zhou, Z. Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites. *Composites: Part B*, v.51, p.28-34. 2013.

Jawaid, M., & Abdul, K. H. P. S. *Carbohydr. Polym*, v.86, p.1-18, 2011.

Machado, J.K.F.B., Marçal, A.L., Lima, O.J., Ciuffi, K.J., Nassar, E. J., & Calefi, P.S. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (ormosil) obtidos por sol-gel com potencial uso como filtro solar. *Química Nova*, v.34, p.945-949, 2011.

Maglio, G., & Palumbo, R. The role of interfacial agents in polymer blends. *Polymer Blends, Processing, Morphology and Properties*. Plenum Press, v.2, p.41, 1984.

Manikandan, N.K.C., Diwan, Z.S.M., & Thomas, S. Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites. *Journal of Applied polymer Science*, v.60, p.1483-1497, 1996.

Margem, J. I., & Margem, F. M. S. Spectruscopy analysis of malva fibers. In *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais*. Joenville, 2012.

Mark, H. M., Bikales, N. M., Overberg, C. G., & Menges, G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, v.6, p.839, 1986.

Martin, A. R. *Caracterização e modificação de fibras de sisal por plasma a frio visando aplicação em compósitos poliméricos* (tese de doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

Medeiros, M. A. R. *Propriedades Mecânicas de Compósitos de PVC Reciclado Reforçados com Fibras de Sisal e de Nylon 6* (dissertação de mestrado). Escola Politécnica UFBA, Bahia, 2006.

Medina, J. C. *O Sisal*. São Paulo: Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo. 1954.

Mohanty, A. K. M. M., & Drzal, L. T. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Flórida: Taylor & Francis Group. 2005.

Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichesen, G. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: na overview. *Macromol mater Eng*, v.276-277, p.1-24, 2000.

Morassi, J. O. Fibras naturais: Aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística. *Embrapa*, p.1259-1262, 1994.

Mothéc, G., & Araújo, C. R. Properties of polyurethane elastomers and composites by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, v.357-358, p.321-325, 2000.

Naglis, M. M., & D'Almeida, J. R. M. Avaliação dos Modos de Falha sob Impacto de Compósitos de Matriz Polimérica Reforçados por Fibras. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.8, p.54-60, 1998.

Nassar, E.J., Ávila, L.R., Perreira, P.F.S., Nassar, E.C.O., Cestari, A., Ciuffi, K.J., & Calefi, P.S. Fenilsilicato dopado com Eu III obtido pelo método sol-gel. *Química Nova*, v.30, p.1567-1572. 2007.

Nothenberg, M. Cresce o interesse pelo uso de Fibras Naturais. *Plástico Moderno*, v.263, p.6-15, 1996.

Paiva, J. M. F. *Compósito lignocelulósicos: Matrizes poliméricas de resina fenólicas reforçadas com fibra de bagaço de cana-de-açúcar* (dissertação de mestrado). Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

Panthapulakkal, S., & Sain, M. Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties. *Compos. Part A*, v.38, p.1445-1454, 2007.

Paoli, A. M. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Artliber. 2009.

PICANÇO, M.S. *Compósitos cimentícios reforçados com fibra de curuá* (dissertação de mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

Rabello, M. *Aditivização de Polímeros*. São Paulo: Artiber. 2000.

Razera, I. A. T. F. Composite based of jute fibers and phenolics matrices: properties of fibers and composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.91, p.1077-1085, 2004.

Rong, M., Zhang, M., & Liu, Y. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal- reinforced epoxy composites. *Composites Science and Tecnology*, v.61, p.1437-1447, 2001.

Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Liu, Y., Yan, H. M., Yang, G. U. I. C., & Zeng, H. M. Interfacial interaction in Sisal/Epoxy composites and Its Influence on Impact Performance. *Polymer Composites*, v.23, p.182–192, 2002.

Rosamaria, C., Daniel ,V. O., Renato, S. O., Paulo, B. L., & Raul, F. Mechanical performance of natural fiber-reinforced composites for the strengthening of masonry. *Composites Part B*, v.77, p.74-83, 2015.

Rowell, R. M., Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., & Jacobson, R. E. Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. In: *Lignocellulosic- Plastics Composites* (p.23-51). São Paulo, 2000.

Samir, M. A. S. A., Alloin, F., & Dufresne, A. High performance nanocomposite polymer electrolytes. *Composite Interfaces*, v.13, p. 545–559, 2006.

Savangthong, S., Ponpgrayoon, T., & Yanumet, N. Mechanical property improvement of insaturated polyester composite reinforced with admicellar treated sisal fibers. *Composites Part A*, v.40, p.687-694, 2009.

Savastano, H. J. *Materiais à base de cimento reforçado com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo* (tese de doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

Sgriccia, N., Hawley, M.C & Misra, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Composites Part A*, v.39, p.1632, 2008.

Shi, J., Lu, L., Guo. W., Zhang, J., & Cao, Y. Heat insulation performance mechanics and hydrophobic modification of cellulose- SiO₂ composite aerogels. *Carbohydrate Polymers*, v.98, p.282-289. 2013.

Silva, O. R. R .F., & Beltrão, N. E. Agronegócio do sisal no Brasil. In: Embrapa-SPI/Embrapa-CNPA (p.205). Brasília, 1999.

Silva, R. V. *Compósito de resina poliuretana derivada de óleo de mamona e fibras vegetais* (tese de doutorado). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

Souza, L. M. M., & Borsali, R. R. Cellulose Microcrystals: Structure, properties, and Applications. *Macromol, Rapid Commum*, v.25, p.771-787, 2004.

Soto, I. I., Ramalho, M. A., & Izaquierdo, O. S. Post-cracking behavior of blocks, prisms, and small concrete walls reinforced with plant fiber. *Bracon de Estruturas e Materiais*, vol.6, p-598-612, 2013.

Sreekumar, P.A., Thomas, S.P., Saiter, J.M., Joseph, K., Unnikrishnan, G., & Thomas, S. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water

absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. *Composites: Part A*, v.40, p.1777–1784, 2009.

Suslick, K. S., Hammerton, D. A., & Clinc, R. E. The sonochemical hot-spot. *Journal of the American Chemical Society*, v.108, p.5641-5642, 1986.

Sreekumar, P.A., Thomas, S.P., Saiter, J.M., Joseph, K., Unnikrishnan, G., & Thomas, S. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/ polyester composites fabricated by resin transfer molding. *Composites: Part A*, v.40, p.1777-84, 2009.

Trindade, W. G., Razera, I. A. T., Leão, A. L., & Frollini, E. A. Influência do tratamento do ar ionizado e álcali na resistência ao impacto de compósitos fenólicos e lignofenólicos reforçados com juta de curuá. In: *Congresso Brasileiro de Polímeros*, (p.6). São Paulo, 2001.

Varghese, S., Kuriakose, B., Thomas, S., & Joseph, K. Effect of adhesion on the equilibrium swelling of short sisal fiber reinforced natural rubber composites. *Rubber Chemistry and Technology*, v.68, p.01-13, 1995.

Ma, X., & Yu, J. F. Kennedy Studies on the propertied of natural fibres-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydr Polym*, v.62, p.19–24, 2005.

Xinliang, Y., Kaiyou, Z., Ning, T., Aimico, Q., Lei, L., Rui, D., & Chun, W. Biomass carbon derived from sisal fiber as anode material for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, v.142, p.193-196, 2015.

Xu, X., Jayaraman, K., Morin, C., & Pecqueux, N. Life cycle assessment of wood-fiber-reionforced polypropylene composites. *Journal of Materials Processing Technology*, v.198, p.168-177, 2008.

Xuefeng, Z., Robert, K. Y., & Li, S. L. B. Mechanical properties of sisal fiber reinforced high density polyethylene composites: Effect of fiber content, interfacial compatibilization and manufacturing process. *Composites Part A: Applied Science and manufacturing*, v.65, p.169-174, 2014.

Zah, R., Hischer, R., Leão, A. L., & Braun, I. Curuá fibers in the auto mobile industry- a sustainability assessment. *Journal of Clear Production*, v.15, p.1031-1040, 2007.

Zárate, E. N., Aranguren, M. I., & Reboredo, M. M. Resol/ Vegetable fibers composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.25, p.1354-1362, 1999.

Kiener, T. J., Stuart, R. K., & Brown, T. K. Maleated coupling agents for natural fiber composites. *Compos. Part A*, v.35, p. 357-362, 2002.

Kim, S.J., Moon, J.B., Kim, G.H., & Sik, C. Mechanical properties of polypropylene/ natural fiber composites: comparison of wood fiber and cotton fiber. *Polymer Testing*, v.27, p.801-806, 2008.

Klyosov, A. A. *Wood-Plastic Composites*. Canada: Wiley. 2007.

Koenig, K. M., & Sypkens, C. W. Wood-plastic composites vie for Market share. *Wood and Wood Products*, v.107, p.49-58, 2002.

Koronis, G. Green Composites: A Review of Adequate Materials for automotive applications. *Composites: Part B*, v.44, p. 120-127, Lisboa, Portugal, 1999.

Kuruvilla, J., Varghese, S., Kalaprasad, G., Thomas, S., Prasannakumari, G., Koshy, P., & Pavithram, J. Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behaviour of short sisal fiber reinforced polymer composites. *European Polymer Journal*, v.32, p.1243-1250, 1996.

Winandy, J. E., & Rowel, R. M. The chemistry of wood strength. *Advances in the Chemistry Series*, v.207, p.311-655, 1984.