

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas
baseadas em lignina, tanino e glioxal
reforçadas com fibras naturais

Elaine Cristina Ramires

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Doutor
em Ciências (Físico-Química)

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Elisabete Frollini

São Carlos
2010

*Aos meus pais, Nilton e Joana,
e meu irmão, João Carlos,
por serem tudo na minha vida
e por mostrarem ao mundo
o verdadeiro significado das palavras
amor e família*

Agradecimentos

A Deus, por tudo;

À minha orientadora Pr^a Dr^a Elisabete Frollini, pela efetiva orientação, dedicação, confiança e oportunidade de desenvolver este trabalho;

Ao meu noivo André, pelo amor, carinho, atenção e dedicação. Pelos momentos divertidos e inesquecíveis. Por acompanhar meu trabalho e estar comigo em todos os momentos, não importando a distância;

À minha avó Doraci e minha tia Neusa pelo amor, carinho e por sempre estarem ao meu lado e me incentivarem desde o início da minha caminhada;

À minha irmã-cunhada Fernanda, por ser parte da minha família, pelo imenso amor, carinho e incentivo sempre;

Ao meu tio Nilson e todos os meus tios, tias, primos e primas, pelo carinho e incentivo;

À minha afilhada Isabela e sua pequena irmã Isadora, por encherem de alegria a minha vida;

À minha amiga Andréa Júlia pela amizade, carinho e apoio;

À minha amiga Cristina, companheira desde o início do trabalho e aos meus queridos amigos do Grupo de Físico-Química Orgânica: Bianca, Fernando, Daniele, Jorge, Talita, Érika, Bruno, Daiane e Rômulo;

Ao professor Alain Castellan pela orientação, apoio e oportunidade de realização do estágio na *Université de Bordeaux I*;

Ao professor Christian Gardrat e principalmente ao Jackson pela intensa colaboração e amizade durante a realização do estágio na *Université de Bordeaux I*;

À Adeline e especialmente à Dani (Daniella) pela amizade e por estarem ao meu lado durante todo o tempo feliz em Bordeaux;

Aos técnicos do grupo, Márcia e Luiz, pela atenção e pelas análises de SEC e análises térmicas e ao Luisão pela ajuda no laboratório no início do trabalho;

Aos companheiros do Grupo de Físico-Química Orgânica que seguiram novos caminhos e deixaram saudade: Ilce, Maurício, Marcinha, Jackson, Franciéli, Vilmar, Juliana, Alexandre, Rejane e Wanderson;

A todos meus amigos do IQSC, de São Carlos, de Bordeaux e de São João da Boa Vista;

Às funcionárias da Pós-graduação Silvia e Andréia, por toda assistência;

Ao Romano pela amizade, atenção e auxílio nas prestações de conta, e também a Silvia, Vanessa e João pela colaboração;

Aos funcionários das oficinas mecânica e eletrônica: Ednelson, Alex, Élvio, Milton e Toninho, pelo trabalho que resultou em suporte fundamental para realização dos experimentos;

Aos técnicos do CAQI: Sylvana, Carlinhos, Márcio, Mauro, Thiago e Paulo pela atenção e pelas análises de RMN, MEV e IV.

Ao Prof. Dr. Elias Hage Junior. (DEMa - UFSCar) por permitir a realização dos ensaios de impacto;

Às bibliotecárias Eliana e Lia (Clelia) pela revisão das referências bibliográficas;

Ao Instituto de Química de São Carlos, pelo apoio institucional e infraestrutura;

À Dedini, Tanac, Lwarcel e Valdequímica, pelo gentil fornecimento da lignina, tanino, fibras de sisal, celulose isolada de sisal e celulose microcristalina;

À FAPESP, à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo

O presente estudo visou o desenvolvimento de biocompósitos a partir de matrizes poliméricas e reforços, com a maior proporção possível de componentes oriundos de fontes naturais. As resinas fenólicas são amplamente conhecidas e utilizadas devido à suas excelentes propriedades como estabilidade térmica e dimensional, resistência à chama e resistência química, porém, a matéria-prima utilizada na preparação desta resina (basicamente fenol e formaldeído) é obtida de fonte não-renovável. Assim, a substituição desses reagentes por equivalentes naturais corresponde a uma alternativa que vem ao encontro das preocupações atuais relacionadas com o meio ambiente, assim como pode ser vantajosa do ponto de vista econômico. Visando o aproveitamento de tanino e lignina, foi considerado o uso destas macromoléculas de origem vegetal como substitutas do fenol na preparação de resinas fenólicas do tipo resol: lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído), lignina-formaldeído e taninofenólica. Além disso, o glioxal, um aldeído que pode ser obtido de fontes naturais, foi utilizado em substituição ao formaldeído em resinas glioxal-fenol do tipo resol e novolaca. As resinas preparadas foram caracterizadas usando espectroscopia na região de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C RMN), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Estas resinas foram posteriormente utilizadas na preparação de termorrígidos, caracterizados por cromatografia gasosa inversa (IGC), e compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal, com celulose isolada de sisal e celulose microcristalina, sendo os reforços caracterizados quanto à composição, cristalinidade, resistência à tração, IV, microscopia eletrônica de varredura (MEV), IGC, TG e DSC. Assim, compósitos com elevada proporção de materiais provenientes de fontes renováveis foram obtidos. Os compósitos foram caracterizados por várias técnicas, tais como, ensaio resistência ao impacto Izod, MEV, ensaio de absorção de água, análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), além de TG e DSC. Os resultados obtidos indicaram que a lignina e o tanino podem substituir com sucesso o fenol na preparação das matrizes fenólicas, sem que ocorra prejuízo para a resistência ao impacto, que corresponde a uma propriedade muito importante para compósitos. A absorção de água aumentou quando tanino e lignina estavam presentes na matriz, porém a variação observada não foi muito significativa, não inviabilizando o uso dos materiais obtidos em ambiente exposto à umidade. A utilização da fibra lignocelulósica de sisal e de celulose como agentes de reforço nas matrizes resultou na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos, aumentando a resistência ao impacto e a rigidez dos mesmos, relativamente ao termorrígido. Os compósitos reforçados com fibra lignocelulósica de sisal foram os que apresentaram maiores valores de resistência ao impacto, provavelmente devido ao comprimento destas fibras, o que contribui para a distribuição eficiente de tensões ao longo da matriz. Além disso, os resultados mostraram que a celulose de sisal e a microcristalina também podem ser consideradas como um bom material de reforço, pois apesar de não terem aumentado a resistência ao impacto de

forma tão significativa, os compósitos reforçados com estes materiais absorveram menor quantidade de água, com relação àqueles reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal. Entre os compósitos de matriz taninofenólica o reforçado com 50% de fibra de sisal foi o que apresentou a maior resistência ao impacto (416 J m^{-1}), elevada rigidez e o menor módulo de perda, confirmando a boa interação na interface fibra/matriz deste compósito. O compósito lignofenólico reforçado com 30% de fibra lignocelulósica de sisal apresentou excelentes propriedades, como elevada resistência ao impacto (459 J m^{-1}). Os parâmetros obtidos via IGC indicaram que as interações entre a matriz lignofenólica e a fibra de sisal devem ocorrer principalmente através de interações favoráveis entre os sítios ácidos e os sítios básicos destes materiais, possibilitando o estabelecimento de ligações hidrogênio na interface fibra/matriz. Adicionalmente, a presença de estruturas típicas de lignina na resina e nas fibras deve intensificar a afinidade entre ambas aumentando a “molhabilidade” da fibra durante a etapa de impregnação, intensificando a adesão fibra/matriz. As boas propriedades do compósito de matriz lignofenólica incentivaram o desenvolvimento de uma matriz em que o fenol foi totalmente substituído pela lignina, a matriz lignina-formaldeído. O compósito de matriz lignina-formaldeído reforçado com 40% de fibra de sisal foi o que apresentou a maior resistência ao impacto (512 J m^{-1}) entre todos os compósitos preparados no presente estudo, sendo o mais indicado no caso de aplicações em que a resistência ao impacto seja um fator determinante. As imagens de MEV deste compósito revelaram uma excelente interação na interface fibra/matriz. Adicionalmente, o compósito de matriz lignina-formaldeído reforçado com 70% de fibra de sisal foi o compósito preparado com maior proporção de matérias-primas de fontes renováveis. Este compósito apresentou elevada resistência ao impacto (406 J m^{-1}) e absorção de água comparável ao dos compósitos reforçados com menores proporções de fibras. Os compósitos reforçados com celulose de sisal e celulose microcristalina foram os que apresentaram o maior módulo de armazenamento e, portanto, maior rigidez, como consequência de a celulose ser um material de alta cristalinidade que pode agir como entrecruzador físico, aumentando a rigidez dos materiais. Os compósitos de matriz glioxal-fenol novolaca foram os compósitos que apresentaram a menor absorção de água, muito inferior à apresentada pelo compósito de matriz fenólica que é tradicionalmente usado. O compósito glioxal-fenol novolaca reforçado com celulose microcristalina apresentou absorção de água comparável à do termorrígido fenólico, com a vantagem de ser preparado com elevada proporção de materiais provenientes de fontes renováveis. No geral os compósitos, que foram preparados com elevada proporção de materiais obtidos de fontes renováveis, apresentaram excelentes propriedades, comparáveis ou até superiores aos materiais produzidos com matérias-primas provenientes de fontes não-renováveis. Estes compósitos apresentam potencial para diversas aplicações, como em partes internas de automóveis e aeronaves.

Abstract

The present study aimed at developing biocomposites combining polymeric matrices and reinforcement agents, employing the highest possible proportion of materials obtained from natural sources. Phenolic resins are widely known and used due to their excellent properties, such as dimensional and thermal stability, flame resistance and chemical resistance. However, raw materials used in the production of phenolic resins, namely phenol and formaldehyde, are obtained on a large-scale from non-renewable sources. Hence, the replacement of these reagents by equivalent ones obtained from non-fossil sources is interesting from both the environmental and economical perspectives. In this study, lignin and tannin, two macromolecules obtained from natural sources, were employed as substitutes of phenol in the preparation of resol-type phenolic resins: lignophenolic (lignin-phenol-formaldehyde), lignin-formaldehyde and tannin-phenolic. Also, the glyoxal, an aldehyde that can be obtained from natural sources, was used as a substitute for the formaldehyde in the preparation of resol and novolac-type glyoxal-phenol resin. The resulting resins were analyzed using infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C NMR), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and size exclusion chromatography (SEC). These resins were later used in the preparation of thermosets and composites reinforced with natural materials: lignocellulosic sisal fiber, cellulose isolated from sisal and microcrystalline cellulose. As a result, new composites with high proportion of materials obtained from renewable sources were developed. These composites were analyzed by Izod impact strength test, SEM, water absorption test, dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA), TG and DSC. Thermosets were analyzed by all the tests applied to composites and also inverse gas chromatography (IGC). Reinforcements were analyzed by X ray diffraction, tensile strength test, scanning electron microscopy (MEV), IGC, IV, TG and DSC. Results indicated that lignin and tannin can successfully replace the phenol in the preparation of phenolic thermoset matrices, resulting in materials with equivalent properties, especially that of the impact strength, which represents an important property for a composite. The use of lignocellulosic sisal fiber and the celluloses as a reinforcement agent in the matrices resulted in composites with improved mechanical properties compared to the thermosets, including higher impact strength and higher stiffness. The composites reinforced with lignocellulosic sisal fibers presented the highest values of impact strength, probably due to the length of these fibers, which contributes to an efficient distribution of the tension along the matrix. Results also revealed that sisal and microcrystalline celluloses are good reinforcement agents. Although they led to a relatively lower impact strength increase, the composites reinforced with these celluloses absorbed less water than those reinforced with lignocellulosic sisal fibers. Among the composites of tannin-phenolic matrix, the composite reinforced with 50% of lignocellulosic sisal fibers presented the highest impact strength, the lowest loss modulus,

and yet a high stiffness, confirming its good interaction in the fiber/matrix interface. The lignophenolic composite reinforced with 30% of lignocellulosic sisal fiber presented excellent properties such as a high impact strength. The parameters obtained by IGC indicated that the interactions between the lignophenolic matrix and the sisal fiber occur mainly by means of favorable interactions between the acid sites and basic sites of these materials. These interactions allow the establishment of hydrogen bonds in the fiber/matrix interface. In addition, the presence of typical structures of lignin in both resin and fibers improves the affinity between these two components, increasing the “wettability” of the fibers during the impregnation step and, consequently, increasing the fiber/matrix adhesion. The good properties of the lignophenolic composite encouraged the development of a matrix in which the phenol was totally replaced by lignin: the lignin-formaldehyde matrix. The lignin-formaldehyde composite reinforced with 40% of sisal fiber presented the highest impact strength compared to all other composites prepared in this study. Hence, this composite is the most suitable for applications where the impact strength is a crucial factor. The SEM images of this composite revealed an excellent interaction in the fiber/matrix interface. In addition, the lignin-formaldehyde composite reinforced with 70% of sisal fibers, which is the composite prepared with the highest proportion of natural materials, also presented excellent properties, such as high impact strength and low water absorption equivalent to that of composites reinforced with smaller proportion of fibers. The composites reinforced with sisal and microcrystalline cellulose presented the highest storage moduli and, therefore, the highest stiffness. This occurs mainly because cellulose is a material of high-crystallinity that can act as a physical cross-linker, increasing the stiffness of the materials. The composites of novolac glyoxal-phenol matrix presented the lowest water absorption. Actually, much lower than that of phenolic (phenol-formaldehyde) composite that is worldwide used. The novolac glyoxal-phenol composite reinforced with microcrystalline cellulose presented water absorption comparable to that of phenolic thermoset, with the advantage of having high proportion of materials from renewable sources in its composition. In summary, the composites prepared with high proportions of materials obtained from renewable sources, presented excellent properties, comparable or superior to those of materials derived from non-renewable sources. Results indicate that these new composites are feasible and interesting alternatives for a range of applications, including the manufacturing of automobile and aircraft internal parts.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	MOTIVAÇÃO	27
1.2	COMPÓSITOS.....	28
1.3	COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA	30
1.4	RESINAS FENÓLICAS.....	31
1.4.1	<i>Resina fenólica do tipo novolaca obtida em meio ácido</i>	32
1.4.2	<i>Resina fenólica do tipo resol</i>	35
1.5	SUBSTITUIÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS OBTIDAS DE FONTES FÓSSEIS NA PRODUÇÃO DE RESINAS DO TIPO FENÓLICA	40
1.5.1	<i>Lignina</i>	41
1.5.2	<i>Tanino</i>	44
1.5.3	<i>Glioxal</i>	47
1.6	COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS.....	48
1.7	FIBRAS DE SISAL.....	52
1.8	CELULOSE	58
2	OBJETIVOS	61
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	63
3.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS NATURAIS.....	63
3.1.1	<i>Difração de raios X</i>	63
3.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	63
3.1.3	<i>Cromatografia Gasosa Inversa (Inverse Gas Chromatography – IGC)</i>	64
3.1.3.1	Determinação da componente dispersiva, γ_s^d	67
3.1.3.2	Determinação das Propriedades Ácido-Base.....	69
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-POLÍMEROS.....	71
3.2.1	<i>Cromatografia de Exclusão por Tamanho (Size Exclusion Chromatography - SEC)</i>	71
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS TERMORRÍGIDOS E COMPÓSITOS	72
3.3.1	<i>Ensaio de Resistência ao Impacto Izod</i>	72
3.3.2	<i>Absorção de Água</i>	74

3.3.3	<i>Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)</i>	77
4	MATERIAIS E MÉTODOS	81
4.1	MATERIAIS.....	81
4.2	SÍNTESE DOS PRÉ-POLÍMEROS.....	82
4.2.1	<i>Síntese dos pré-polímeros em meio básico</i>	83
4.2.1.1	Síntese do pré-polímero fenólico do tipo resol	83
4.2.1.2	Síntese do pré-polímero taninofenólico (tanino-fenol-formaldeído)	83
4.2.1.3	Síntese do pré-polímero lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído).....	83
4.2.1.4	Síntese do pré-polímero lignina-formaldeído	84
4.2.1.5	Síntese do pré-polímero glioxal-fenol.....	84
4.2.2	<i>Síntese dos pré-polímeros em meio ácido</i>	84
4.2.2.1	Síntese do pré-polímero fenólico do tipo novolaca	84
4.2.2.2	Síntese do pré-polímero glioxal-fenol novolaca	85
4.2.2.2.1	Síntese do pré-polímero glioxal-fenol novolaca com proporção 0,23:1 ..	85
4.2.2.2.2	Síntese do pré-polímero glioxal-fenol novolaca com proporção 0,5:1	85
4.3	ELIMINAÇÃO DA ÁGUA NOS PRÉ-POLÍMEROS	85
4.4	PREPARAÇÃO DOS TERMORRÍGIDOS E COMPÓSITOS.....	86
4.4.1	<i>Adição do agente acelerador de cura ou agente de entrecruzamento</i>	86
4.4.2	<i>Mistura do agente de reforço</i>	86
4.4.3	<i>Moldagem dos termorrígidos e compósitos</i>	88
4.5	CARACTERIZAÇÕES.....	93
4.5.1	<i>Lignina, Tanino e Pré-polímero</i>	93
4.5.1.1	Acetilação da lignina.....	93
4.5.1.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	93
4.5.1.3	Espectroscopia na região de Infravermelho (IV)	94
4.5.1.4	Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)	95
4.5.1.5	Termogravimetria (TG).....	95
4.5.1.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	95
4.5.2	<i>Fibras Naturais</i>	96
4.5.2.1	Determinação do teor de umidade	96
4.5.2.2	Determinação do teor de cinzas	96
4.5.2.3	Determinação do teor de lignina	96
4.5.2.3.1	Determinação do teor de lignina Klason insolúvel em meio ácido.....	97
4.5.2.3.2	Determinação do teor de lignina Klason solúvel em meio ácido.....	97
4.5.2.4	Determinação do teor de holocelulose (celulose + hemicelulose).....	97

4.5.2.5	Determinação do teor de α -celulose.....	98
4.5.2.6	Determinação do índice de cristalinidade (Ic).....	99
4.5.2.7	Ensaio de Resistência à Tração	99
4.5.2.8	Espectroscopia na região de Infravermelho (IV).....	100
4.5.2.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	100
4.5.2.10	Cromatografia Gasosa Inversa (IGC).....	100
4.5.2.11	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)...	102
4.5.3	<i>Termorrígidos e Compósitos</i>	102
4.5.3.1	Ensaio de Impacto Izod	102
4.5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	102
4.5.3.3	Ensaio de Absorção de Água.....	102
4.5.3.4	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	103
4.5.3.5	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)...	103
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS NATURAIS.....	105
5.1.1	<i>Caracterização Química</i>	105
5.1.2	<i>Determinação do Índice de Cristalinidade por Difração de Raios X</i>	106
5.1.3	<i>Ensaio de Tração</i>	107
5.1.4	<i>Espectroscopia na Região de Infravermelho (IV)</i>	109
5.1.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	110
5.1.6	<i>Termogravimetria</i>	112
5.1.7	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	115
5.1.8	<i>Cromatografia Gasosa Inversa (IGC)</i>	116
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA, TANINO E PRÉ-POLÍMEROS	121
5.2.1	<i>Espectroscopia na Região de Infravermelho (IV)</i>	121
5.2.1.1	Resina Fenólica	121
5.2.1.2	Lignina e Resina Lignofenólica.....	122
5.2.1.3	Tanino e Resina Taninofenólica	125
5.2.1.4	Resina Glioxal-Fenol.....	126
5.2.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	127
5.2.2.1	Lignina.....	127
5.2.2.2	Tanino.....	132
5.2.2.3	Resina Fenólica	134
5.2.2.4	Resina Lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído).....	137
5.2.2.5	Resina Lignina-Formaldeído	139

5.2.2.6	Resina Taninofenólica.....	140
5.2.2.7	Resina Glioxal-Fenol	142
5.2.3	<i>Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i>	<i>147</i>
5.2.3.1	Resina Fenólica	147
5.2.3.2	Lignina e Resina Lignofenólica	148
5.2.3.3	Tanino e Resina Taninofenólica	150
5.2.3.4	Resina Glioxal-Fenol	151
5.2.4	<i>Determinação de Massa Molar por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)</i>	<i>152</i>
5.2.4.1	Lignina e Resina Lignofenólica	152
5.2.4.2	Tanino e Resina Taninofenólica	154
5.2.4.3	Resina Fenólica e Resina Glioxal-Fenol	156
5.2.4.4	Resinas Glioxal-Fenol Novolaca (obtida em meio ácido)	157
5.3	CROMATOGRAFIA GASOSA INVERSA (IGC) DOS TERMORRÍGIDOS.....	158
5.4	COMPÓSITOS DE MATRIZ TERMORRÍGIDA FENÓLICA DO TIPO RESOL – PROPRIEDADES	161
5.4.1	<i>Compósitos Fenólico, Lignofenólico (Lignina-Fenol-Formaldeído) e Taninofenólico (Tanino-Fenol-Formaldeído) reforçados com 30% de Fibra de Sisal. 161</i>	
5.4.1.1	Ensaio de resistência ao impacto Izod	161
5.4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	164
5.4.1.3	Absorção de água	167
5.4.1.4	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica	172
5.4.1.5	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..	175
5.4.2	<i>Compósitos Fenólico, Lignofenólico (Lignina-Fenol-Formaldeído) e Taninofenólico (Tanino-Fenol-Formaldeído) reforçados com 30% e 60% de Celulose de Sisal e Celulose Microcristalina.....</i>	<i>179</i>
5.4.2.1	Ensaio de resistência ao impacto Izod	180
5.4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	181
5.4.2.3	Absorção de água	184
5.4.2.4	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica	187
5.4.2.5	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..	189
5.4.3	<i>Comparação entre os compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal, celulose de sisal e celulose microcristalina.....</i>	<i>190</i>
5.4.4	<i>Compósitos taninofenólicos reforçados com diferentes proporções de fibras lignocelulósicas de sisal</i>	<i>193</i>
5.4.4.1	Ensaio de resistência ao impacto Izod	193

5.4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	195
5.4.4.3	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica	197
5.4.4.4	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)...	199
5.4.4.5	Absorção de água	199
5.4.5	<i>Compósitos lignina-formaldeído reforçados com diferentes proporções de fibras lignocelulósicas de sisal</i>	202
5.4.5.1	Ensaio de resistência ao impacto Izod	202
5.4.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	204
5.4.5.3	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	207
5.4.5.4	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)...	209
5.4.5.5	Ensaio de Absorção de Água.....	209
5.5	COMPÓSITOS DE MATRIZ TERMORRÍGIDA FENÓLICA DO TIPO RESOL COM SUBSTITUIÇÃO DO FORMALDEÍDO	212
5.5.1	<i>Compósitos Glioxal-fenol reforçados com 30% de fibra de sisal</i>	212
5.5.1.1	Resistência ao impacto Izod	212
5.5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	213
5.5.1.3	Absorção de água	214
5.5.1.4	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica	216
5.5.1.5	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)...	218
5.6	COMPÓSITOS DE MATRIZ TERMORRÍGIDA FENÓLICA DO TIPO NOVOLACA COM SUBSTITUIÇÃO DO FORMALDEÍDO	220
5.6.1	<i>Compósitos Fenólico Novolaca e Glioxal-Fenol Novolaca reforçados com 30% de fibra de sisal</i>	220
5.6.1.1	Ensaio de Resistência ao Impacto Izod	220
5.6.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	222
5.6.1.3	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	225
5.6.1.4	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)...	228
5.6.1.5	Ensaio de Absorção de Água.....	229
5.6.2	<i>Compósitos Glioxal-Fenol Novolaca reforçados com celulose microcristalina</i>	233
5.6.2.1	Ensaio de Resistência ao Impacto Izod	233
5.6.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	234
5.6.2.3	Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA).....	236
5.6.2.4	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)...	238
5.6.2.5	Ensaio de Absorção de Água.....	238
6	CONCLUSÕES	243

7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	247
ANEXO 1	263
ANEXO 2	265
ANEXO 3	271
ANEXO 4	273

Lista de Figuras

Figura 1 - Sistema de classificação de compósitos	28
Figura 2 - Formação do metileno glicol a partir de formaldeído.	33
Figura 3 - (a) Adição do metileno glicol protonado ao fenol; (b) Equilíbrio entre carbocátion benzílico e álcool benzílico.	33
Figura 4 - Mecanismo de condensação de resinas fenólicas novolaca.....	34
Figura 5 - Estrutura do polímero entrecruzado com a adição de HMTA.....	34
Figura 6 – (a) Formação do ânion fenolato; (b) Reação entre o ânion fenolato e o formaldeído produzindo hidroximetilfenóis.	36
Figura 7 - Formação de derivados dimetilol e trimetilol.....	37
Figura 8 - Reações de autocondensação dos hidroximetilfenóis.....	37
Figura 9 - Reações de entrecruzamento da resina fenólica.	38
Figura 10 - Unidades presentes na lignina:(a) <i>para</i> -hidroxifenila, (b)guaiacila e (c)siringila.	41
Figura 11 - Modelo estrutural da lignina de folhosa	42
Figura 12 - Representação esquemática da hidroximetilação dos anéis fenólicos presentes na macromolécula de lignina.....	44
Figura 13 - Representação de parte da estrutura química de taninos hidrolisáveis.....	45
Figura 14 - Representação de parte da estrutura química de taninos condensados.....	45
Figura 15 - Representação esquemática da reação do tanino com o formaldeído.....	46
Figura 16 - Planta de sisal	53
Figura 17 - Corte das folhas de sisal	54
Figura 18 - Secagem das fibras de sisal	54
Figura 19 - Fibra de sisal.....	54
Figura 20 - Estrutura esquemática de uma fibra lignocelulósica	55
Figura 21 - Representação das estruturas de unidades de monossacarídeos presentes na hemicelulose	56
Figura 22 - Representação das unidades presentes na cadeia de celulose.....	59
Figura 23 - Foto do equipamento utilizado no ensaio de impacto Izod	73
Figura 24 - Mecanismo de falha em compósitos: (1) “pull-out” ou arrancamento da fibra; (2) deslizamento (ou ancoramento) da fibra (“fiber briding”); (3) descolamento (“debonding”); (4) falha da fibra; e (5) falha da matriz	74
Figura 25 - Foto do sistema de síntese dos pré-polímeros: (1) manta de aquecimento; (2) balão de reação de três bocas; (3) condensador; (4) termômetro; (5) haste de agitação; (6) agitador mecânico.....	82

Figura 26 - Foto do misturador utilizado para impregnação das fibras com a matriz.	87
Figura 27 - Foto do molde metálico utilizado para a preparação dos termorrígidos e compósitos.	88
Figura 28 - Representação do sistema utilizado para a moldagem por compressão.....	89
Figura 29 - Acetilação da lignina.....	93
Figura 30 - Difrátogramas de raios X: (a) fibra lignocelulósica de sisal; (b) celulose extraída de sisal; (c) celulose microcristalina.	107
Figura 31 - Perfil de uma curva de resistência à tração das fibras lignocelulósicas de sisal.	108
Figura 32 - Espectro na região de infravermelho da (a) celulose extraída de sisal; (b) celulose microcristalina; (c) fibra lignocelulósica de sisal.	109
Figura 33 - Micrografias da (a) celulose extraída de sisal; (b) celulose microcristalina.	111
Figura 34 - Estrutura hierárquica da celulose.	111
Figura 35 - Micrografias da fibra lignocelulósica de sisal.....	111
Figura 36 - Curvas TG e dTG: (a) fibra lignocelulósica de sisal; (b) celulose extraída de sisal; (c) celulose microcristalina.	112
Figura 37 - Reações de eliminação de água na celulose durante decomposição térmica	114
Figura 38 - Curva DSC da fibra de sisal, celulose de sisal e celulose microcristalina	115
Figura 39 - Cromatogramas das sondas apolares referentes à coluna preenchida com fibra de sisal (C ₅ : pentano, C ₆ : hexano, C ₇ : heptano, C ₈ : octano, C ₉ : nonano, C ₁₀ : decano).	116
Figura 40 - Determinação da razão (η) e o tempo de retenção (t_r) para picos assimétricos .	117
Figura 41 - Dados da análise de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com fibra de sisal.	118
Figura 42 - Espectro na região de infravermelho da resina fenólica	121
Figura 43 - Espectro na região de infravermelho: (a) lignina organossolve; (b) resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído)	123
Figura 44 - Espectros na região de infravermelho: (a) tanino; (b) resina taninofenólica.	125
Figura 45 - Espectro na região de infravermelho de resina glioxal-fenol.....	126
Figura 46 - Espectro de ¹ H RMN da lignina organossolve acetilada	128
Figura 47 - Espectro de RMN de ¹³ C da lignina organossolve.....	129
Figura 48 – Elementos estruturais da lignina. (a) ácido p-ferúlico, (b) ácido p-cumárico, (c) cadeia n-propil, (d) cadeia alifática contendo grupo éster, (e) cadeia alifática contendo cetona conjugada, (f) ligação do tipo β -O-4.	130
Figura 49 - Fosforilação da lignina.	130
Figura 50 - Espectro de RMN de ³¹ P da lignina organossolve após a fosforilação com 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano.....	131
Figura 51 - Espectros de RMN do tanino condensado: (a) ¹ H; (b) ¹³ C	132

Figura 52 - Espectros de RMN da resina fenólica: (a) ^1H ; (b) ^{13}C	135
Figura 53 - Espectros de RMN da resina lignofenólica: (a) ^1H ; (b) ^{13}C	137
Figura 54 – Elemento estrutural da resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído).....	138
Figura 55 - Espectros de RMN da resina lignina-formaldeído: (a) ^1H ; (b) ^{13}C	139
Figura 56 - Parte da estrutura da resina taninofenólica.	140
Figura 57 - Espectros de RMN da resina taninofenólica: (a) ^1H ; (b) ^{13}C	141
Figura 58 - Espectros de RMN da resina glioxal-fenol: (a) ^1H ; (b) ^{13}C ; (c) DEPT; (d) ^{31}P após a fosforilação com 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano.	143
Figura 59 – (a) Reação de Cannizzaro do glioxal em solução aquosa alcalina; (b) Possíveis reações entre o ânion fenolato e o glioxal levando a resina glioxal-fenol.....	144
Figura 60 - Curvas (a) TG e dTG e (b) DSC da resina fenólica	147
Figura 61 - Curvas: (a) TG e dTG da lignina; (b) TG e dTG da resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído); (c) DSC da lignina; (d) DSC da resina lignofenólica.....	149
Figura 62 - Curvas: (a) TG e dTG do tanino; (b) TG e dTG da resina taninofenólica (tanino-fenol-formaldeído); (c) DSC do tanino; (d) DSC da resina taninofenólica.....	150
Figura 63 - Curvas (a) TG e dTG e (b) DSC da resina glioxal-fenol.....	151
Figura 64 - Cromatogramas de distribuição de massa molar obtidos por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). (a) lignina; (b) resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído); (c) resina lignina-formaldeído.	153
Figura 65 - Cromatogramas de distribuição de massa molar obtidos por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). (a) tanino; (b) resina taninofenólica	155
Figura 66 - Cromatogramas de distribuição de massa molar: (a) resina fenólica; (b) resina glioxal-fenol.	156
Figura 67 - Cromatogramas de distribuição de massa molar das resinas glioxal-fenol novolaca (GFN) com diferentes proporções molares de glioxal (proporção molar glioxal:fenol de 0,23:1 e 0,5:1).....	157
Figura 68 - Fotografia dos corpos-de-prova dos compósitos reforçados com 30% de fibra de sisal após ensaio de resistência ao impacto Izod (corpos-de-prova não entalhados). (a) fenólico; (b) lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído); (c) taninofenólico.	163
Figura 69 - Micrografias das superfícies fraturadas dos termorrígidos: (a) e (b) Fenólico; (c) e (d) Lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído); (e) e (f) Taninofenólico.....	165
Figura 70 - Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos reforçados com 30% de fibra de sisal: (a) e (b) Fenólico; (c) e (d) Lignofenólico; (e) e (f) Taninofenólico.	166
Figura 71 - Resultados do ensaio de absorção de água até a saturação dos termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal.	168

Figura 72 - Gráfico de $\log (M_t/M_\infty)$ versus $\log t$, para a determinação de n e k dos: (a) termorrígidos; e (b) compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal.	169
Figura 73 - Gráfico de M_t/M_∞ versus $t^{1/2}/L$, para a determinação do coeficiente de difusão, D , dos: (a) termorrígidos; (b) compósitos fenólico (CF), lignofenólico (CLF) e taninofenólico (CTF) reforçados com 30% de fibra de sisal.	170
Figura 74 - Curvas DMTA dos termorrígidos fenólico (TF), lignofenólico (TLF) e taninofenólico (TTF). (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.	172
Figura 75 - Curvas DMTA dos compósitos fenólico (CF), lignofenólico (CLF) e taninofenólico (CTF) reforçados com 30% de fibra de sisal. (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.	174
Figura 76 - Curvas TG e DSC dos termorrígidos fenólico, lignofenólico e taninofenólico.	176
Figura 77 - Curvas TG e DSC dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal.	178
Figura 78 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído) reforçados com 30% e 60% (em massa) de celulose extraída de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM) ...	180
Figura 79 - Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos reforçados com 30% de celulose extraída de sisal: (a) Fenólico; (b) Lignofenólico; (c) Taninofenólico.	181
Figura 80 - Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos reforçados com 30% de celulose microcristalina: (a) Fenólico; (b) Lignofenólico; (c) Taninofenólico.	182
Figura 81 - Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos reforçados com 60% de celulose extraída de sisal: (a) Fenólico; (b) Lignofenólico; (c) Taninofenólico.	183
Figura 82 - Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos reforçados com 60% de celulose microcristalina: (a) Fenólico; (b) Lignofenólico.	183
Figura 83 - Resultados do ensaio de absorção de água dos termorrígidos e compósitos reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM). (a) fenólico (CF); (b) lignofenólico (CLF); (c) taninofenólico (CTF).	184
Figura 84 - Curvas DMTA do termorrígido (TF) e compósitos fenólicos (CF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.	188
Figura 85 - Curvas (a) TG (b) dTG e (c) DSC dos compósitos fenólicos (CF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM).	189
Figura 86 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos fenólicos, lignofenólicos e taninofenólicos reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal (FS), celulose extraída de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM)	191

Figura 87 - Resultados do ensaio de absorção de água dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal (FS), celulose extraída de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM).	192
Figura 88 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod do termorrígido e compósitos taninofenólicos reforçados com 30% a 70% de fibra de sisal	193
Figura 89 - Imagens de MEV da superfície fraturada dos compósitos taninofenólicos reforçados com fibra de sisal. (a) e (b) 40% de fibras de sisal; (c) e (d) 50% de fibras de sisal; (e) e (f) 60% de fibras de sisal ; (g) e (h) 70% de fibras de sisal.	196
Figura 90 - Curvas DMTA dos compósitos taninofenólicos (CTF) reforçados com 30 a 70% de fibra de sisal (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.	198
Figura 91 - Resultados do ensaio de absorção de água dos compósitos taninofenólicos (CTF) reforçados de 30 a 70% de fibras de sisal.....	200
Figura 92 - Valores do coeficiente de difusão (D) do termorrígido e compósitos taninofenólicos reforçados com fibras de sisal.....	201
Figura 93 - Resistência ao impacto Izod dos compósitos lignina-formaldeído reforçados de 30% a 70% de fibra de sisal	203
Figura 94 - Resistência ao impacto Izod dos compósitos lignina-formaldeído/ 40% de fibra de sisal (CLFO), fenólico/ 30% de fibra de sisal (CF), lignofenólico/ 30% de fibra de sisal (CLF), taninofenólico/ 50% de fibra de sisal (CTF).	204
Figura 95 - Imagens de MEV da superfície fraturada do compósito lignina-formaldeído reforçado com fibras de sisal: (a) e (b) 30% de sisal; (c) e (d) 40% de sisal.....	205
Figura 96 - Imagens de MEV da superfície fraturada dos compósitos lignina-formaldeído reforçados com fibras de sisal. (a) e (b) 50% de sisal; (c) e (d) 60% de sisal; (e) 70% de sisal.	206
Figura 97 - Curvas DMTA dos compósitos lignina-formaldeído (CLFO) reforçados com 30 a 70% em massa de fibra de sisal (3 cm de comprimento e distribuição aleatória) (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.....	208
Figura 98 - Resultado do ensaio de absorção de água dos compósitos lignina-formaldeído (CLFO) reforçados com 30 a 70% de fibra de sisal.	210
Figura 99 - Valores do coeficiente de difusão (D) dos compósitos lignina-formaldeído reforçados com 30 a 70% de fibras de sisal.....	211
Figura 100 - Micrografias da superfície fraturada do compósito glioxal-fenol reforçado com 30% de fibras lignocelulósicas de sisal: (a) e (b) moldado com ciclo de cura 1; (c) e (d) moldado com ciclo de cura 2.....	214
Figura 101 - Resultado do ensaio de absorção de água dos compósitos glioxal-fenol (CGF) reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal obtidos a partir dos ciclos de cura 1 e 2.	215

Figura 102 - Curvas DMTA dos compósitos glioxal-fenol (CGF) reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.	217
Figura 103 - Curvas TG e derivada primeira dos compósitos glioxal-fenol reforçados com 30% de fibra de sisal; (a) ciclo de cura 1 e (b) ciclo de cura 2.	218
Figura 104 - Curvas DSC dos compósitos glioxal-fenol reforçados com 30% de fibra de sisal; (a) ciclo de cura 1 e (b) ciclo de cura 2.	219
Figura 105 - Imagens de MEV da superfície fraturada do compósito fenólico novolaca (CFN) reforçado com 30% de fibra de sisal.	222
Figura 106 - Imagens de MEV da superfície fraturada dos compósitos glioxal-fenol novolaca reforçado com 30% de fibra de sisal. (a) e (b) proporção glioxal:fenol de 0,23:1 (10%HMTA); (c) e (d) proporção glioxal:fenol de 0,23:1 (15%HMTA); (e) e (f) proporção glioxal:fenol de 0,5:1 (10%HMTA).	224
Figura 107 - Curvas DMTA dos compósitos glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibra de sisal (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura.	226
Figura 108 - Curvas (a) TG; (b) dTG e (c) DSC dos compósitos fenólico novolaca (CFN) e glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibras de sisal.	228
Figura 109 - Resultados do ensaio de absorção de água dos compósitos fenólico novolaca (CFN) e glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibra de sisal.	230
Figura 110 - Ensaio de absorção de água dos compósitos glioxal-fenol novolaca, fenólico tipo resol, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal.	231
Figura 111 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30, 50 e 70% de celulose microcristalina obtidos via método I e II.	234
Figura 112 - Imagens de MEV da superfície fraturada dos compósitos glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de celulose microcristalina. (a), (b) e (c) adicionada no início da reação (método I); (d), (e) e (f) adicionada antes da moldagem (método II)...	235
Figura 113 - Imagens de MEV da superfície fraturada dos compósitos glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçado com: (a) e (b) 50% de celulose microcristalina; (c) e (d) 70% de celulose microcristalina.	236
Figura 114 - Curvas DMTA dos compósitos glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30, 50 e 70% de celulose microcristalina obtidos via método I e II. (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.	237
Figura 115 - Resultado do ensaio de absorção de água do termorrígido (TGFN) e dos compósitos glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30%, 50% e 70% de celulose microcristalina.	239

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Ciclo de cura para a obtenção dos termorrígidos e compósitos de matriz fenólica do tipo resol	89
Tabela 2 - Ciclo de cura para a obtenção dos termorrígidos e compósitos lignofenólicos (lignina-fenol-formaldeído)	90
Tabela 3 - Ciclo de cura para a obtenção do termorrígido e compósitos taninofenólicos.....	90
Tabela 4 - Ciclo de cura para a obtenção dos compósitos lignina-formaldeído	91
Tabela 5 - Ciclo de cura 1 para a obtenção do compósito glioxal-fenol em meio básico	91
Tabela 6 - Ciclo de cura 2 para a obtenção do compósito glioxal-fenol em meio básico	92
Tabela 7 - Ciclo de cura para a obtenção dos compósitos fenólicos do tipo novolaca e glioxal-fenol em meio ácido	92
Tabela 8 - Parâmetros característicos das sondas utilizadas nas análises de Cromatografia Gasosa Inversa.....	101
Tabela 9 - Análise química da fibra lignocelulósica de sisal, da celulose extraída do sisal e da celulose microcristalina	105
Tabela 10 - Índice de cristalinidade da fibra lignocelulósica de sisal, da celulose extraída de sisal e da celulose microcristalina	107
Tabela 11 - Valores médios da resistência à tração e alongamento das fibras de sisal	108
Tabela 12 - Principais absorções observadas no espectro de infravermelho da fibra de sisal e seus respectivos modos vibracionais.	110
Tabela 13 - Componentes da energia dispersiva e caráter ácido/base da superfície da fibra de sisal, da celulose de sisal e da celulose microcristalina.....	119
Tabela 14 - Principais absorções observadas no espectro de infravermelho da resina fenólica e seus respectivos modos vibracionais.	122
Tabela 15 - Bandas de absorção na região de infravermelho características da lignina.....	124
Tabela 16 - Principais absorções observadas no espectro de infravermelho da resina lignofenólica.....	125
Tabela 17 - Picos presentes no espectro de RMN de prótons da lignina acetilada	128
Tabela 18 - Quantificação por RMN de ^{31}P dos grupos hidroxila da lignina organossolve..	131
Tabela 19 - Picos presentes nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do tanino	133
Tabela 20 - Picos presentes no espectro de RMN de ^1H e ^{13}C da resina fenólica.....	136
Tabela 21 - Deslocamento químico (ppm) e atribuição dos picos presentes nos espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{31}P da resina glioxal-fenol	146

Tabela 22 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) da lignina, resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído) e resina lignina-formaldeído	154
Tabela 23 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) do tanino e da resina taninofenólica.....	155
Tabela 24 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) da resina fenólica e resina glioxal-fenol	156
Tabela 25 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) das resinas glioxal-fenol novolaca.....	158
Tabela 26 - Componentes da energia dispersiva e caráter ácido/base da superfície dos termorrígidos fenólico, lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído) e taninofenólico	159
Tabela 27 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído) e taninofenólico e reforçados com 30% em massa de fibra de sisal (corpos-de-prova não entalhados).....	162
Tabela 28 - Valores de k obtidos para os termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído) e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal, calculados a partir da curva de $\log (M_t/M_\infty)$ versus $\log t$	169
Tabela 29 - Valores do coeficiente de difusão, D , obtidos para os termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído) e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal, calculados a partir da curva de M_t/M_∞ versus $t^{1/2}/L$	171
Tabela 30 - Valores de k e D dos compósitos fenólicos, lignofenólicos e taninofenólicos reforçados com 30% e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina, calculados a partir da curva de $\log (M_t/M_\infty)$ versus $\log t$ e M_t/M_∞ versus $t^{1/2}/L$, respectivamente.....	186
Tabela 31 - Resultado do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos glioxal-fenol (obtidos em meio básico) reforçados com 30% em massa de fibra de sisal preparados a partir dos ciclos de cura 1 e 2 (Tabela 5 e Tabela 6)	212
Tabela 32 - Valores de k e D obtidos para os compósitos glioxal-fenol reforçados com 30% de fibras lignocelulósicas de sisal preparados a partir dos ciclos de cura 1 e 2.....	216
Tabela 33 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos fenólico novolaca (CFN) e glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibras de sisal (3 cm de comprimento e distribuição aleatória na matriz)	220
Tabela 34 - Valores de k e D obtidos para os compósitos fenólico novolaca (CFN) e glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibra de sisal	232
Tabela 35 - Valores de k e do coeficiente de difusão, D , obtidos para o termorrígido (TGFN) e compósitos glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30%, 50% e 70% de celulose microcristalina, obtidos via métodos I e II.....	240

Lista de Abreviaturas e Siglas

AN_s	caráter ácido da superfície do sólido
CF	compósito fenólico
CFN	compósito fenólico novolaca
CGF	compósito glioxal-fenol do tipo resol
CGFN	compósito glioxal-fenol novolaca
CLF	compósito lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído)
CLFO	compósito lignina-formaldeído
CM	celulose microcristalina
CS	celulose isolada de sisal
CTF	compósito taninofenólico
D	coeficiente de difusão
DMSO-d₆	dimetilsulfóxido deuterado
DMTA	Análise térmica dinâmico-mecânica (<i>Dynamic Mechanical Thermoanalysis</i>)
DN_s	caráter básico da superfície do sólido
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
dTG	primeira derivada da curva termogravimétrica
E'	módulo de armazenamento
E''	módulo de perda
FS	fibra lignocelulósica de sisal
G	guaiacila, unidade básica da lignina
H	<i>para</i> -hidroximetila, unidade básica da lignina
HMTA	hexametilenotetramina
I_c	índice de cristalinidade
IGC	Cromatografia Gasosa Inversa (<i>Inverse Gas Chromatography</i>)
IV	espectroscopia na região de infravermelho
L	espessura do corpo-de-prova no teste de absorção de água
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M_n	massa molar numérica média
M_w	massa molar ponderal média
M_t	massa de água absorvida no instante t
M_∞	massa de água absorvida no ponto de saturação
n e k	constantes da Lei de difusão de Fick

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	siringila, unidade básica da lignina
SEC	Cromatografia de Exclusão por Tamanho (<i>Size Exclusion Chromatography</i>)
t	tempo
T	Temperatura
TF	termorrígido fenólico
Tg	temperatura de transição vítrea
TG	termogravimetria
TGFN	termorrígido glioxal-fenol novolaca
THF	tetraidrofurano
TLF	termorrígido lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído)
TTF	termorrígido taninofenólico
ton	toneladas
t_r	tempo de retenção
V_n	volume de retenção
γ_s^d	energia livre de superfície

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Atualmente, o desenvolvimento de compósitos baseados em constituintes de origem natural é considerado primordial, tanto pela potencial aplicação tecnológica destes, que podem ser considerados como biocompósitos¹, como pela diminuição dos impactos ambientais resultantes da aplicação destes materiais (HABIBI *et al.*, 2008; RAMIRES *et al.*, 2010). Materiais tradicionalmente utilizados já não apresentam todas as propriedades necessárias para determinadas aplicações, como no setor aeronáutico que necessita de materiais que sejam leves e ao mesmo tempo resistentes (WANG; WEI; ZHAO, 2005). As combinações e as faixas de propriedades dos materiais foram, e ainda estão sendo ampliadas através do desenvolvimento de compósitos (CALLISTER JUNIOR, 2002). Além disso, o uso de biocompósitos leva à diminuição da dependência de materiais obtidos a partir de fontes fósseis, e ainda à possível redução do acúmulo de material não-biodegradável nos aterros sanitários (CAO *et al.*, 2008; MARIANI *et al.*, 2009).

O presente estudo está inserido em um amplo projeto que visa a valorização das fibras vegetais, assim como da lignina e da celulose que podem ser obtidas a partir dessas fibras, e do tanino e glioxal também obtidos a partir de fontes renováveis (RAZERA, FROLLINI, 2004; TRINDADE, *et al.*, 2004; RAMOS; FROLLINI; HEINZE, 2005; PAIVA, FROLLINI, 2006; ASS; BELGACEM; FROLLINI, 2006; FROLLINI *et al.*, 2008; RAMIRES; FROLLINI, 2008; RAMIRES *et al.*, 2009, 2010; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2009).

No presente trabalho a lignina, o tanino e o glioxal foram utilizados como reagentes na preparação de matrizes, enquanto a fibra lignocelulósica de sisal, a celulose extraída de sisal e a celulose microcristalina foram utilizadas como reforço, obtendo-se assim biocompósitos com elevada proporção de matéria-prima obtida de fonte renovável.

Na área de compósitos reforçados com fibras de origem natural, pode-se considerar que a maior parte dos trabalhos aborda a preparação e caracterização de compósitos de matriz termoplástica. Comparativamente, poucos trabalhos têm sido desenvolvidos considerando matrizes termorrígidas (apesar da extensa aplicação das mesmas) e, dentre estes, um número menor se refere à matriz termorrígida fenólica, que é a **considerada no presente trabalho**.

¹ Biocompósitos: materiais constituídos por fases de origem natural (FOWLER *et al.*, 2006). Termos similares são atualmente usados também para outros biopolímeros, tendo o significado de “bio-based plastic” ou “renewable based plastic” [disponível em <http://www.ecoproducts.com>].

1.2 Compósitos

Os compósitos representam um caso de particular importância na classe dos materiais de engenharia, correspondendo a materiais heterogêneos, com pelo menos duas fases distintas. Uma das fases é descontínua, chamada de reforço, responsável por fornecer a principal resistência ao esforço. A outra fase é contínua, chamada de matriz, correspondendo ao meio de transferência desse esforço (MANO, 1991; HERAKOVICH, 1998; NAPOLITANO *et al.*, 2004). Assim, as propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas pelas propriedades dos seus constituintes, pelas suas distribuições e pela interação existente entre eles. A finalidade da combinação do reforço e da matriz é promover características específicas para o material resultante, para cada tipo de aplicação desejada (PAIVA; FROLLINI, 2002). Os compósitos são produzidos de forma a obter combinações de propriedades como resistência ao impacto, tenacidade, baixa densidade, dureza, condução, resistência à altas temperaturas e corrosão (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005; LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO JUNIOR, 2007). Pode-se considerar que as futuras aplicações dos compósitos serão limitadas exclusivamente pela criatividade individual e pelos interesses das sociedades em explorar a área (TRINDADE *et al.*, 2005).

Os compósitos podem ser classificados segundo a forma física e a distribuição do material utilizado como agente de reforço em duas categorias distintas: particulados (reforçados com partículas) e fibrosos (reforçados por fibras longas ou curtas). Estas categorias se subdividem conforme apresentado na Figura 1.

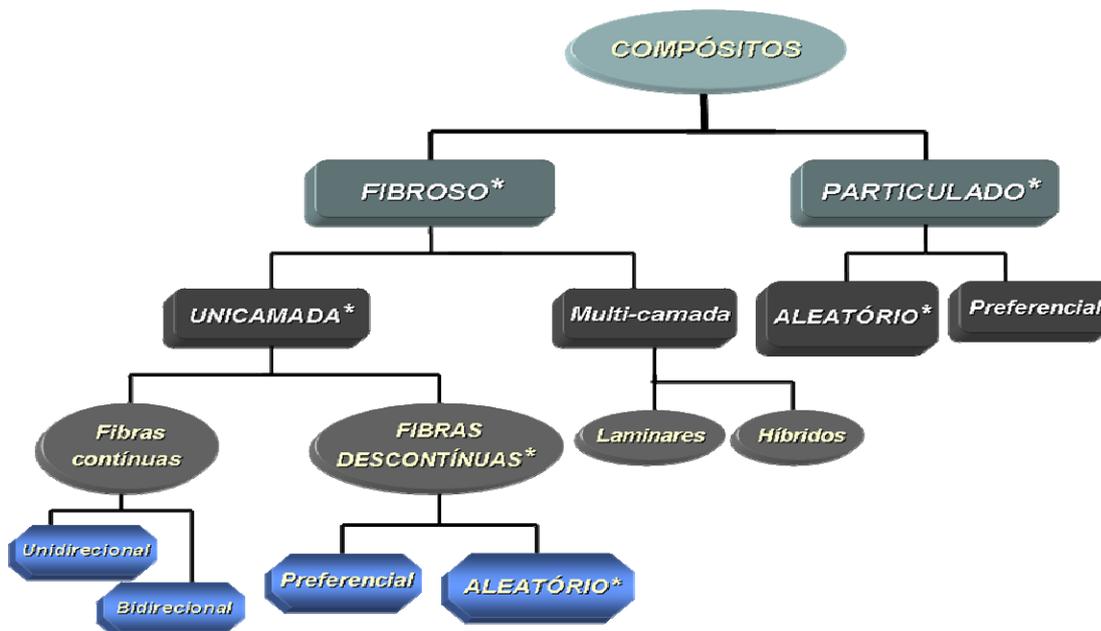


Figura 1 - Sistema de classificação de compósitos (MATTHEWS; RAWLINGS, 1994).

*considerado no presente trabalho.

Os reforços particulados, também denominados cargas, possuem dimensões que são aproximadamente as mesmas em todas as direções, e podem reforçar compósitos com diferentes geometrias. O uso de reforços particulados pode, em alguns casos, não resultar em mudança significativa nas propriedades do material final, quando comparado à matriz sem reforço. Neste caso, o material particulado atua mais como um enchimento, com a finalidade de diminuir o custo de produção do compósito, do que como um material de reforço. Por outro lado, os materiais particulados apresentam grande área superficial o que pode melhorar muito a interação entre o reforço e a matriz (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

Os reforços fibrosos são caracterizados pelo comprimento e muitas vezes pelo diâmetro da secção transversal da fibra. A razão entre estas grandezas (comprimento/diâmetro) é chamada razão de aspecto, sendo muitas vezes considerada na classificação desses compósitos. Materiais de camada única e reforçados por fibras longas, com altos valores de razão de aspecto, podem ser chamados de compósitos de fibras contínuas e, para fibras curtas, com baixos valores de razão de aspecto, têm-se os chamados compósitos de fibras descontínuas (SILVA, 2006). A utilização de reforços fibrosos geralmente promove um aumento significativo na resistência mecânica e na rigidez das matrizes.

Os compósitos reforçados com materiais fibrosos normalmente são preparados a partir de fibras de alto módulo de elasticidade e alta resistência mecânica, embutidas ou ligadas à matriz. Em geral, as fibras são os principais membros de solicitação mecânica, enquanto as vizinhanças da matriz as mantêm na localização e direção desejada, agindo como um transportador de carga e protegendo as fibras de danos ambientais, decorrentes, por exemplo, de altas temperaturas e umidade. Desta forma, fibras e matriz conservam suas identidades química e física e, ainda, produzem uma combinação de propriedades que não podem ser conseguidas por um dos componentes agindo individualmente (MALLICK, 2007).

Quanto as matrizes utilizadas nestes compósitos, elas podem ser de três tipos: cerâmicas, metálicas ou poliméricas. As matrizes poliméricas são subdivididas em termorrígida, termoplástica e borracha. As matrizes poliméricas são uma das mais utilizadas devido à sua versatilidade de formulação, e facilidade de processamento.

Compósitos de matriz polimérica termorrígida do tipo fenólica foram preparados no presente estudo. Os tipos de reforços utilizados foram: fibroso, para os compósitos preparados com fibra de sisal e, particulado e fibroso, para os compósitos preparados com celulosas. Estes reforços foram distribuídos aleatoriamente na matriz (Figura 1).

1.3 Compósitos de Matriz Polimérica

Materiais poliméricos são considerados indispensáveis à vida moderna, porém, devido ao desenvolvimento de novas tecnologias é cada vez mais difícil encontrar um polímero que satisfaça plenamente todas as necessidades para determinada aplicação, seja por questões de propriedades mecânicas, características, formas de obtenção ou custo. Por isso, os polímeros são cada vez mais utilizados como matrizes no desenvolvimento de compósitos.

O processamento de um compósito de matriz polimérica não envolve necessariamente altas pressões e não requer altas temperaturas, sendo simples e de baixo custo, quando comparado a matrizes cerâmicas e metálicas. Por estas razões, os compósitos com matrizes poliméricas desenvolveram-se rapidamente e logo foram aceitos para diversas aplicações, desde a indústria automotiva, naval e aeroespacial, passando por aplicações militares, construção civil e mesmo na confecção de materiais esportivos (MOTHÉ; ARAÚJO, 2004; GEORGOPOULOS *et al.*, 2005; MANFREDI *et al.*, 2006; ROUISSON; SAIN; COUTURIER, 2006; NICOLAI; BOTTARO; CUNHA LINS, 2008).

Compósitos de matriz polimérica podem ser entendidos como a combinação de dois ou mais materiais, por exemplo, um reforço ou carga que são envolvidos por uma matriz polimérica (LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO JUNIOR, 2007). Quando fibras são utilizadas como material de reforço em polímeros o compósito obtido apresenta grandes mudanças em suas propriedades, como melhoria nas propriedades mecânicas, rigidez, entre outras (CHAWLA, 1998; LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO JUNIOR, 2007).

Embora os compósitos de matriz termorrígida ocupem um importante lugar no mercado, a maioria dos trabalhos científicos está relacionado a compósitos de matriz termoplástica (ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; ASHORI; NOURBAKHS, 2009; BOURMAUD; BALEY, 2009). Comparativamente poucos trabalhos têm sido feitos usando matrizes termorrígidas e entre estas um número ainda menor está relacionado a matrizes termorrígidas fenólicas, apesar de sua ampla aplicação (TRINDADE *et al.*, 2008; RAMIRES; FROLLINI, 2008; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2009, MEGIATTO JUNIOR; RAMIRES; FROLLINI, 2010). No entanto, para os compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas, considerando os compósitos de matriz termoplástica, a estabilidade térmica das fibras usadas como reforço limita a temperatura de processamento em torno de 200°C (SOLEIMANI *et al.*, 2008; ASHORI, 2008), o que por sua vez restringe a escolha dos polímeros termoplásticos principalmente às poliolefinas. Poliamidas, poliéster e policarbonatos requerem temperatura de processamento superior a 230°C (MU; WEI; FENG, 2009).

Se por um lado a temperatura de processamento limitada favorece as olefinas, sua característica apolar leva a uma fraca adesão na interface fibra/matriz, devido à presença de grupos polares na superfície das fibras lignocelulósicas (MU; WEI; FENG, 2009). As matrizes termorrígidas fenólicas apresentam vantagens com relação às termoplásticas, uma vez que temperaturas de processamento inferior a 200°C são normalmente apropriadas e, além disso, as fenólicas apresentam grupos polares similares àqueles da superfície das fibras lignocelulósicas (RAMIRES; CASTELLAN; FROLLINI, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2008).

A adesão é geralmente mais forte em compósitos com matrizes preparadas a partir de polímeros polares, uma vez que estas podem formar ligações hidrogênio com os grupos hidroxila da superfície das fibras. As ligações hidrogênio nas matrizes fenólicas podem envolver seus grupos polares e os grupos hidroxila das fibras, melhorando muito a interface fibra/matriz e conseqüentemente melhorando as propriedades dos compósitos obtidos (MU; WEI; FENG, 2009).

1.4 Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas podem ser consideradas como um dos primeiros produtos poliméricos produzido comercialmente e utilizado pela indústria (PEÑA *et al.*, 2006b; IYIM, 2007; KU *et al.*, 2008). O primeiro produto comercialmente viável a partir de resinas fenólicas foi desenvolvido por Leo Hendrik Baekeland e foi chamado de baquelite, a qual correspondia a uma mistura de resina fenólica, agente de entrecruzamento, madeira ou fibras minerais, moldada sob temperatura e pressão. As peças moldadas com esse material apresentaram alta resistência à temperatura (KNOP; PILATO, 1985).

Após aproximadamente um século, as resinas fenólicas são ainda usadas em várias aplicações, tais como adesivos laminados, materiais de isolamento térmico, pós de moldagem, recobrimento de superfícies, impregnantes e compósitos (MA *et al.*, 2005; IYIM, 2007; ZÁRATE; ARANGUREN; REBOREDO, 2008; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2009). Isto ocorre devido às suas excelentes propriedades como estabilidade dimensional, resistência a vários solventes, estabilidade térmica e sua atuação como retardante de chama (RICHARDSON; ZHANG, 2000; GHOSH; KISKAN; YAGCI, 2007; IYIM, 2007; RAJULU; DEVI, 2007; KU *et al.*, 2008; RAMIRES *et al.*, 2010). Comparada a outros materiais poliméricos, as resinas fenólicas são as mais difíceis de incendiar, liberam menor quantidade de fumaça e gases tóxicos e geram a mais elevada quantidade de carbono como resíduo, o que retarda ainda mais a queima (ZÁRATE; ARANGUREN; REBOREDO, 2008).

As resinas fenólicas são obtidas pela reação de polimerização por etapas de aldeídos com fenóis, sendo o formaldeído e o fenol os reagentes normalmente empregados (KU *et al.*, 2008). Devem ser consideradas três seqüências de reação na obtenção de resinas fenólicas: adição do formaldeído ao fenol, crescimento da cadeia ou formação do pré-polímero (resinas) e, finalmente, o entrecruzamento ou reação de cura. A velocidade da reação entre o fenol e o formaldeído em pH 1 a 4 é proporcional a concentração do íon hidrônio, acima do pH 5 a reação é proporcional a concentração do íon hidroxila. Assim, dependendo do pH dois tipos de pré-polímeros podem ser obtidos. As resinas fenólicas do tipo novolacas são obtidas pela reação com excesso de fenol em meio ácido, enquanto as do tipo resol são obtidas pela reação com excesso de formaldeído em meio básico (KNOP; PILATO, 1985), conforme detalhado posteriormente.

1.4.1 Resina fenólica do tipo novolaca obtida em meio ácido

As resinas fenólicas do tipo novolaca podem ser obtidas de duas maneiras: em meio de acidez moderada (pH entre 4 e 6) e usando catalisadores do tipo acetatos de metais bivalentes (Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, Cu, Co e Ni), ou meio fortemente ácido (pH entre 1 e 4).

As novolacas obtidas em meio de acidez moderada resultam num produto com alto número de ligações *orto-orto*. Estas resinas são conhecidas como “*high-ortho novolaks*” e a acessibilidade das posições *para* livres proporcionam uma maior velocidade de cura dessa resina (KNOP; PILATO, 1985).

As novolacas obtidas em meio fortemente ácido são sintetizadas através da reação de um excesso molar de fenol com formaldeído (1 mol de fenol para 0,75-0,85 mol de formaldeído). Os catalisadores mais frequentemente usados são o ácido oxálico, ácido sulfúrico e ácido *p*-tolueno sulfônico. Os produtos da condensação são lineares ou ligeiramente ramificados, ligados através de pontes metilênicas. À temperatura ambiente, se apresentam como sólido quebradiço, sendo solúveis e fusíveis, isto é, termoplásticas. A cura somente ocorre após a adição de um agente de entrecruzamento, correspondente a um fornecedor de formaldeído, como é o caso do hexametilenotetramina (HMTA) (KNOP; PILATO, 1985; PEÑA *et al.*, 2006b; IYIM, 2007; KU *et al.*, 2008). Como o HMTA precisa ser adicionado à novolaca para que ocorra o entrecruzamento, esta é chamada de resina de dois estágios. A temperatura necessária para que ocorra o entrecruzamento da novolaca após a adição do HMTA normalmente se insere no intervalo entre 120 e 180°C (KU *et al.*, 2008).

A reação entre fenol e formaldeído em meio fortemente ácido pode ser considerada como uma substituição eletrofílica no anel aromático. A primeira etapa da reação corresponde

à protonação do metileno glicol, gerado pela reação do formaldeído com água (Figura 2). Em seguida, o metileno glicol protonado se adiciona às posições *orto* e *para* do fenol, com eliminação de água (Figura 3a) (ARAÚJO, 2000). Em meio fortemente ácido, se tem os carbocátions benzílicos em equilíbrio com os álcoois benzílicos correspondentes (Figura 3b).

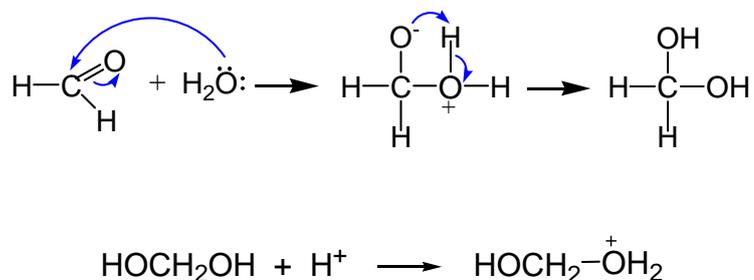


Figura 2 - Formação do metileno glicol a partir de formaldeído.

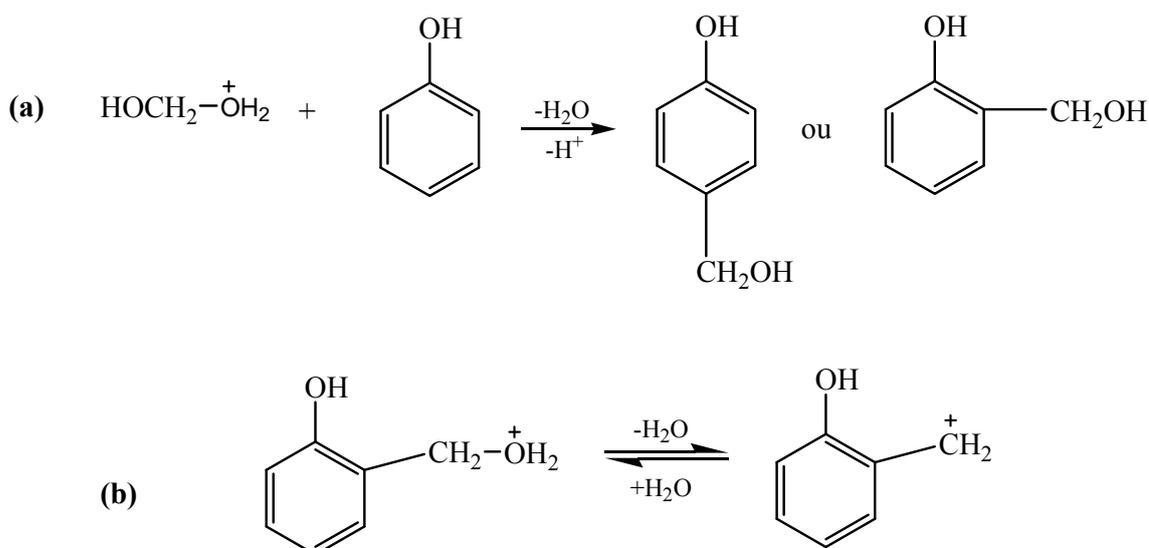


Figura 3 - (a) Adição do metileno glicol protonado ao fenol; (b) Equilíbrio entre carbocátion benzílico e álcool benzílico.

Finalmente, o metilol-fenol protonado reage com as posições *orto* e *para* livres do fenol, para formar bisfenóis ligados por pontes metilênicas (Figura 4). A substituição pelo grupo hidroximetila (metilol) e a formação de pontes metilênicas envolvem preferencialmente a posição *para*.

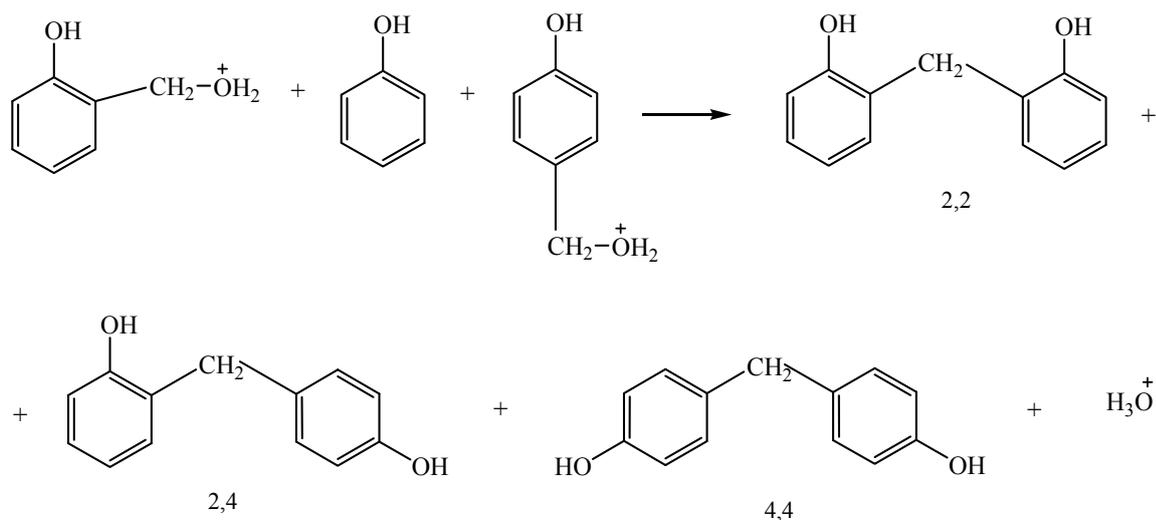


Figura 4 - Mecanismo de condensação de resinas fenólicas novolaca.

A resina novolaca obtida corresponde a um termoplástico. Para que ocorra a cura da novolaca torna-se necessária a adição de um agente de entrecruzamento, como é o caso do hexametilenotetramina (HMTA). O HMTA é uma molécula complexa que sob aquecimento decompõem-se em formaldeído e amônia, sendo por isso uma fonte de formaldeído para a cura da resina novolaca. A adição do HMTA à novolaca possibilita então o estabelecimento de pontes metilênicas entre as cadeias da resina, formando o termorrígido, que apresenta nitrogênio em sua estrutura (KU *et al.*, 2008) (Figura 5).

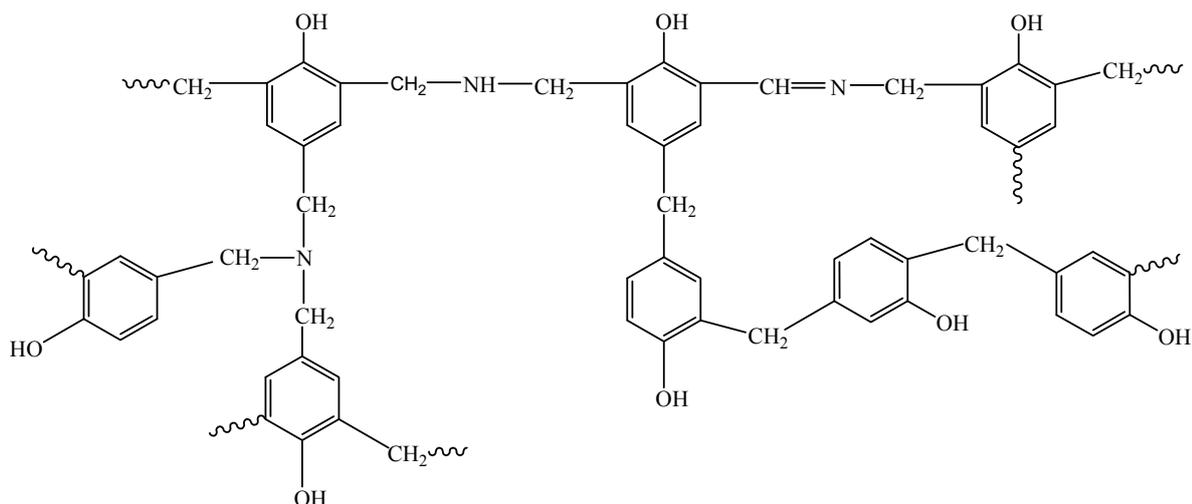


Figura 5 - Estrutura do polímero entrecruzado com a adição de HMTA (ARAÚJO, 2000).

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos em que as resinas fenólicas novolaca são utilizadas para a produção de compósitos. Medeiros *et al.* (2005) avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos de matriz fenólica novolaca reforçado com tecidos híbridos tramados de juta e algodão. Os resultados mostraram que as propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas pela direção em que é realizado o teste e o diâmetro do feixe de fibra utilizado. Os melhores resultados foram obtidos para os compósitos testados ao longo da direção dos feixes de juta.

Das, Pal e Chakraborty (2006) e Das e Chakraborty (2007) prepararam compósitos de matriz novolaca reforçados com tiras de bambu sem tratamento e tratadas com solução de hidróxido de sódio (mercerização). Os resultados demonstraram que a mercerização das tiras de bambu levaram à diminuição da resistência ao impacto. Entretanto, outras propriedades como resistência a tensão, módulo elástico, tenacidade e módulo de flexão aumentaram com o aumento da concentração da solução do álcali usado no tratamento das fibras, sendo os melhores resultados alcançados para os compósitos com as fibras tratadas com soluções de concentração entre 16 e 20%.

No presente trabalho, resinas fenólicas do tipo novolaca foram sintetizadas e utilizadas na preparação de compósitos reforçados com fibra de sisal e celulose microcristalina. As propriedades dos compósitos obtidos com esta resina foram comparadas com as dos compósitos preparados utilizando a resina obtida em meio básico (fenólica do tipo resol).

1.4.2 Resina fenólica do tipo resol

A resina do tipo resol é obtida pela reação em meio alcalino de fenol com excesso de formaldeído. A proporção molar geralmente utilizada está entre 1:1,2 e 1:3,0 de fenol:formaldeído, gerando em água e na temperatura ambiente oligômeros, com massa molar média entre 600 e 1000 g.mol⁻¹. A resina resol apresenta grande quantidade de grupos hidroximetila (metilóis) reativos, é estável à temperatura ambiente, mas pode ser transformada em um polímero tridimensional, entrecruzado, insolúvel e infusível, somente com a aplicação de aquecimento. Como o entrecruzamento pode ser obtido através de simples aquecimento, a resol é chamada de resina de único estágio (KNOP; PILATO, 1985; IYIM, 2007; KU *et al.*, 2008). Alternativamente, a resina fenólica resol pode ser curada em temperatura ambiente através da adição de um catalisador ácido, geralmente o ácido sulfônico (KU *et al.*, 2008).

Na etapa inicial da síntese da resina fenólica do tipo resol, o fenol é transformado no ânion fenolato, sob a ação do catalisador KOH. O ânion fenolato é estabilizado pela “deslocalização” da carga, sendo que as maiores densidades de carga encontram-se sobre os carbonos nas posições *orto* e *para* do anel fenólico (Figura 6a). Em seguida o ânion fenolato reage com o formaldeído (o qual reage na forma de metileno glicol, já que uma solução aquosa do formaldeído é usada), formando *orto*-hidroximetilfenóis e *para*-hidroximetilfenóis (Figura 6b). A introdução dos grupos hidroximetila ocorre nas posições *orto* e *para*, pois estas posições são ativadas para o ataque eletrofílico devido à “deslocalização” de elétrons.

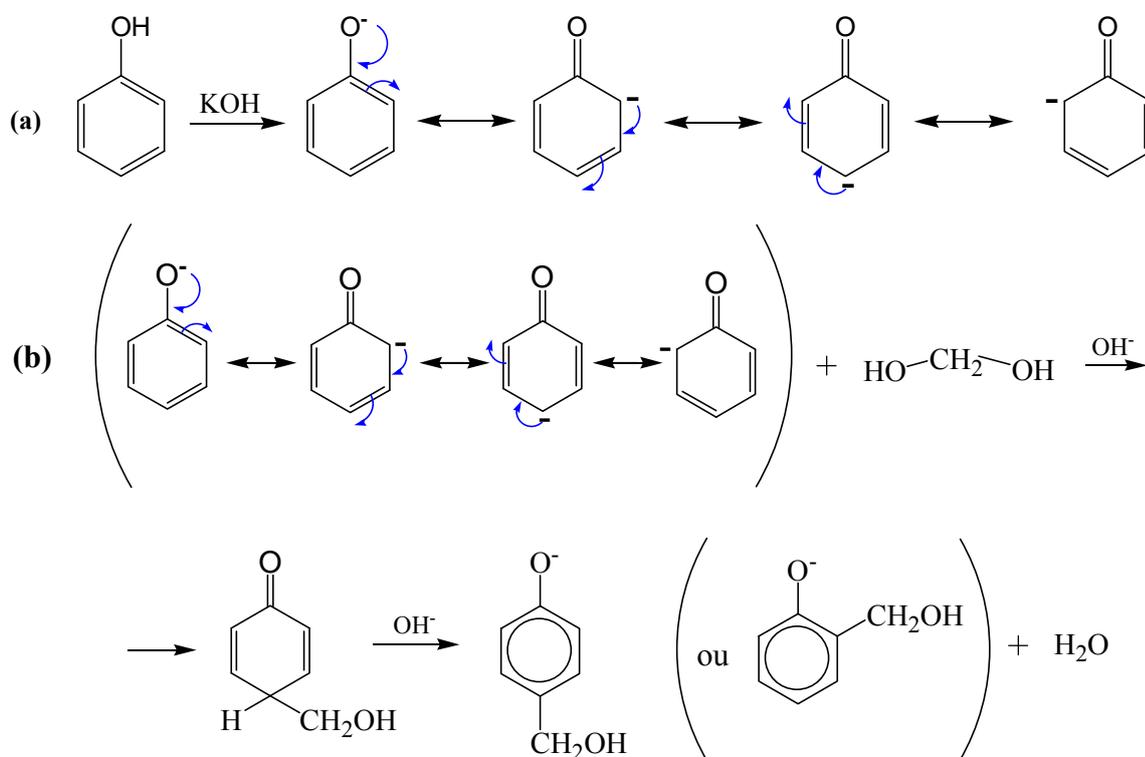


Figura 6 – (a) Formação do ânion fenolato; (b) Reação entre o ânion fenolato e o formaldeído produzindo hidroximetilfenóis.

Os hidroximetilfenóis ou “metilóis” resultantes são mais reativos com o formaldeído (metileno glicol) que o fenol original, devido à ativação do anel frente a um ataque eletrofílico, em decorrência do efeito eletrônico doador de elétrons do grupo hidroximetila para o anel aromático (-CH₂- ligado ao anel doa elétrons por efeito indutivo e por hiperconjugação). Assim, rapidamente pode ocorrer outra substituição com a formação de derivados dimetilol e trimetilol (SAUNDERS, 1988):

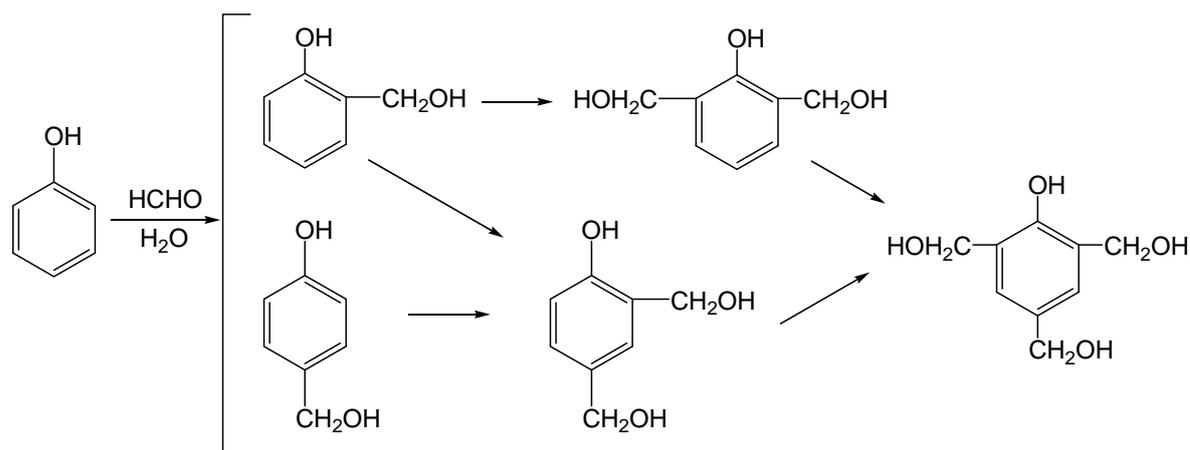


Figura 7 - Formação de derivados dimetilol e trimetilol.

Os hidroximetilfenóis são relativamente estáveis em meio alcalino, porém podem ocorrer reações de autocondensação, gerando fenóis dinucleares e polinucleares ligados entre si, geralmente, por pontes metilênicas. Água e formaldeído são os subprodutos da reação (SAUNDERS, 1988) (Figura 8).

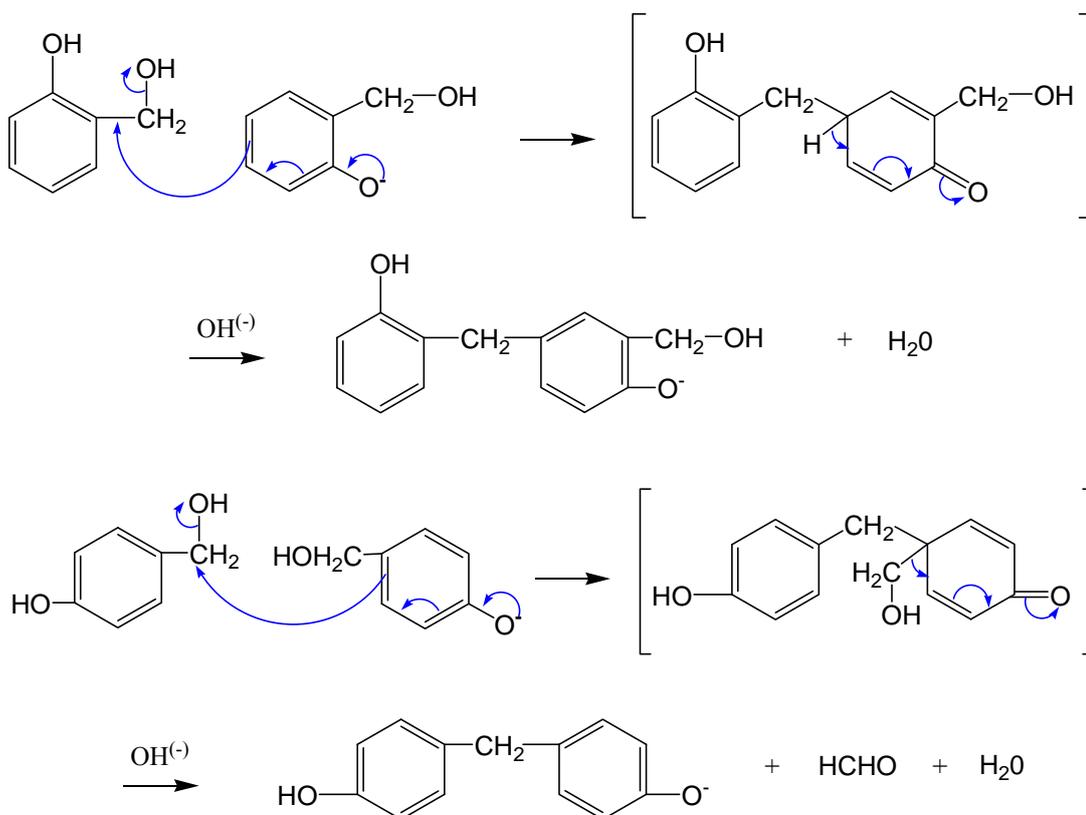


Figura 8 - Reações de autocondensação dos hidroximetilfenóis (SAUNDERS, 1998).

A formação de fenóis dinucleares podem ser repetidas, formando fenóis trinucleares e assim por diante. Assim, o produto obtido pela reação de fenol e formaldeído, sob catálise básica, é uma mistura complexa de fenóis mono e polinucleares, na qual os núcleos fenólicos estão ligados, geralmente, por pontes metilênicas.

Após a evaporação da água (solvente e/ou gerada como subproduto da reação de auto-condensação), sob pressão reduzida, obtém-se a resina fenólica. Essa resina pode sofrer reação de cura ou entrecruzamento com a aplicação de aquecimento, não sendo necessária a adição de um agente de entrecruzamento para transformá-la em um termorrígido (Figura 9). Resumidamente, pode-se propor que na cura térmica o carbono eletrofílico dos grupos hidroximetila livres, interage com o anel aromático de uma cadeia vizinha, provocando o entrecruzamento através de uma reação do tipo substituição eletrofílica em anel aromático (Figura 9). Como após o entrecruzamento o produto obtido é insolúvel, torna-se difícil a investigação a respeito de todos os tipos de reações que realmente ocorrem.

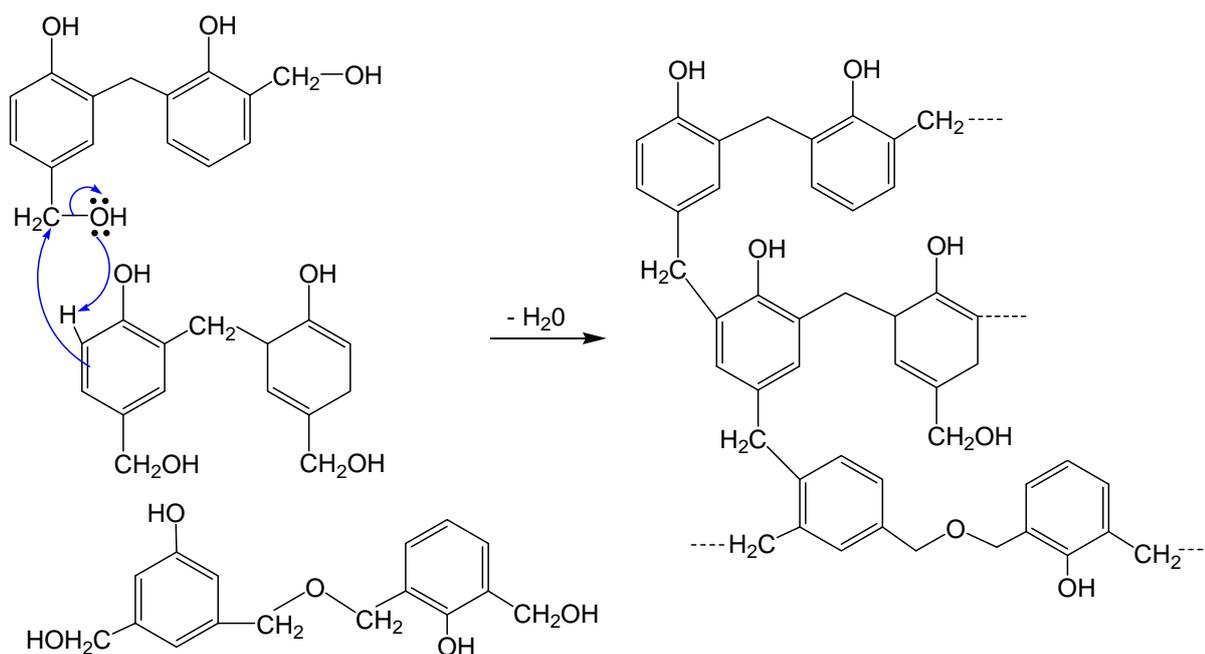


Figura 9 - Reações de entrecruzamento da resina fenólica.

As excelentes propriedades macroscópicas apresentadas pelos termorrígidos fenólicos são resultantes da estrutura química tridimensional altamente entrecruzada destes materiais. Porém, a alta densidade de entrecruzamento após a cura, resulta em baixa resistência à fratura, tornando os termorrígidos fenólicos mais frágeis quando comparadas a muitos outros plásticos, o que impede a aplicação destes em alguns casos (ACHARY, RAMASWAMY, 1998; MA *et al.*, 2005). Assim, para melhorar a resistência ao impacto, torna-se necessário o

reforço destas matrizes, o que resulta em compósitos (SREEKALA; KUMARAN; THOMAS, 2000; TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002; SWAMY *et al.*, 2004).

Na literatura podem ser encontrados trabalhos sobre o uso de matriz fenólica do tipo resol para a produção de compósitos. Zárate, Aranguren e Reboredo (2008) avaliaram a estabilidade térmica dos compósitos resol reforçados com fibras vegetais de sisal, algodão e bagaço de cana-de-açúcar. Os resultados demonstraram que a decomposição térmica do termorrígido fenólico resol ocorreu em maior temperatura que das fibras e dos respectivos compósitos, ou seja, a adição das fibras reduziu a resistência térmica do termorrígido fenólico.

Rajulu e Devi (2007) utilizaram casca de abóbora (tratadas e não tratadas com solução 2% de NaOH) e híbrido de casca de abóbora com fibra de vidro como reforço das matrizes fenólicas, obtendo compósitos com maior resistência à tensão, módulo e alongação.

Megiatto Junior *et al.* (2009) preparam compósitos de matriz termorrígida fenólica do tipo resol reforçada com fibras de sisal e avaliaram o efeito da pressão utilizada na etapa de entrecruzamento nas propriedades dos compósitos obtidos. Os resultados revelaram que maiores valores de pressão usadas no ponto de gelificação da matriz diminuíram a presença de vazios, que são gerados pela liberação de água na etapa de entrecruzamento.

Paiva e Frollini (2006) preparam compósitos de matriz termorrígida fenólica do tipo resol reforçados com fibras de sisal e também compósitos nos quais o fenol da matriz foi parcialmente substituído por lignina (matriz lignofenólica). As fibras de sisal utilizadas nos compósitos foram modificadas por mercerização (com NaOH 10%), esterificação (com anidrido succinico) e tratamento com ar ionizado (corrente de 5 mA). As imagens de microscopia eletrônica de varredura demonstraram que os compósitos preparados com as fibras de sisal mercerizadas e esterificadas apresentaram uma melhor adesão na interface fibra/matriz. As análises de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial demonstraram estabilidade térmica similar das matrizes fenólicas e lignofenólicas. O uso da fibra de sisal limitou o processamento e uso do compósito à temperatura de 200°C, pois acima dessa temperatura ocorreu a decomposição térmica da fibra. Com a análise térmica dinâmico-mecânica os autores observaram que a adição das fibras de sisal deslocava a transição vítrea (T_g) dos termorrígidos para temperaturas mais altas. Ainda, observaram que a interação fibra/matriz foi mais intensa quando a matriz lignofenólica foi usada, pois a T_g dos compósitos lignofenólicos foi deslocada para temperaturas superiores às dos compósitos de matriz fenólica.

No presente trabalho, resinas fenólicas do tipo resol foram sintetizadas, caracterizadas e utilizadas na preparação de compósitos reforçados com fibra lignocelulósica de sisal, celulose extraída de sisal e celulose microcristalina.

1.5 Substituição das matérias-primas obtidas de fontes fósseis na produção de resinas do tipo fenólica

A matéria-prima utilizada na produção das resinas fenólicas (basicamente fenol e formaldeído) é obtida em larga escala de fontes não renováveis. Assim, a substituição desses reagentes por equivalentes originados de fontes não fósseis é uma alternativa interessante, tanto do ponto de vista econômico como ambiental (PAIVA; FROLLINI, 2006; HOAREAU *et al.*, 2006; MOSIEWICKI *et al.*, 2007; RAMIRES; FROLLINI, 2007; FROLLINI *et al.*, 2008). Além disso, a substituição do formaldeído por outros aldeídos obtidos de fontes naturais pode também eliminar a possível emissão de formaldeído durante o uso das resinas fenólicas (EL MANSOURI; PIZZI; SALVADO, 2007; RAMIRES; CASTELLAN; FROLLINI, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2008; RAMIRES *et al.*, 2009, 2010).

Oliveira *et al.* (2008) utilizaram furfural, que pode ser obtido da biomassa, como substituto do formaldeído na preparação de compósitos furfural-fenol reforçados com fibras de sisal. Os resultados das análises térmicas (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial) e as imagens de microscopia eletrônica de varredura indicaram que os compósitos apresentaram excelente adesão entre as fibras e a resina. Os resultados de resistência ao impacto demonstraram que condições mais brandas (reação a 70°C por 1h) foram melhores para a preparação dos termorrígidos. Em termos gerais, os autores conseguiram preparar compósitos com boas propriedades usando uma elevada proporção de materiais obtidos da biomassa, sem utilizar formaldeído.

Neste presente estudo, o tanino e a lignina, duas macromoléculas de origem natural, foram utilizados como substitutos parcial e/ou total do fenol, e o glioxal, também obtido de fontes naturais, foi utilizado como substituto total do formaldeído na preparação de resinas fenólicas.

1.5.1 Lignina

A protolignina presente nos vegetais é uma macromolécula tridimensional, altamente ramificada, não cristalina, sendo o segundo material natural mais abundante, depois da celulose (KHAN; ASHRAF, 2007; LIU *et al.*, 2008). Ela é biodegradável e não se tem registro de seu acúmulo no sistema ecológico (RAZERA, 2006). A lignina é encontrada nas paredes celulares das plantas atuando como suporte (confere rigidez à parede celular). A insolubilidade em água da lignina nativa (protolignina) exerce uma importante atuação no transporte interno de água e nutrientes (D'ALMEIDA, 2001).

A lignina apresenta em sua estrutura grupos aromáticos e alifáticos, com vários anéis fenilpropânicos substituídos, ligados através de diferentes tipos de ligações, como do tipo éter ou carbono-carbono (FENGEL; WEGENER, 1989; ROWELL; HAN, 2000). A grande variedade de grupos funcionais presentes na lignina funcionam como centros ativos para interações químicas e biológicas (EL-MANSOURI; SALVADO, 2007; KHAN; ASHRAF, 2007). As principais unidades presentes na lignina correspondem a guaiacila, siringila e *para*-hidroxifenila (Figura 10), que diferem entre si pela presença de grupos *orto*-metil como substituintes no anel aromático (DOHERTY *et al.*, 2007). No entanto, a estrutura específica da lignina varia com a espécie a partir da qual ela é obtida, pois cada espécie produz uma lignina rica em um tipo de unidade (guaiacila, siringila e *para*-hidroxifenila), e algumas vezes é afetada pelo método utilizado para extração (LIU *et al.*, 2008). A Figura 11 apresenta um modelo estrutural de lignina de folhosa proposta por Nimz em 1974 (FENGEL; WEGENER, 1989).

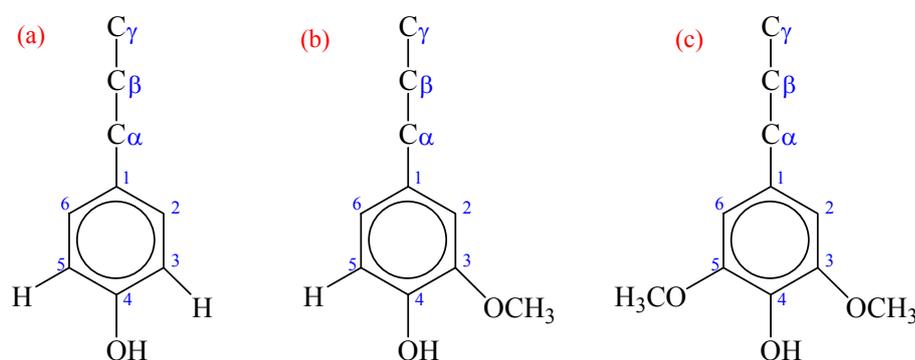


Figura 10 - Unidades presentes na lignina: (a) *para*-hidroxifenila, (b) guaiacila e (c) siringila (FENGEL; WEGENER, 1989).

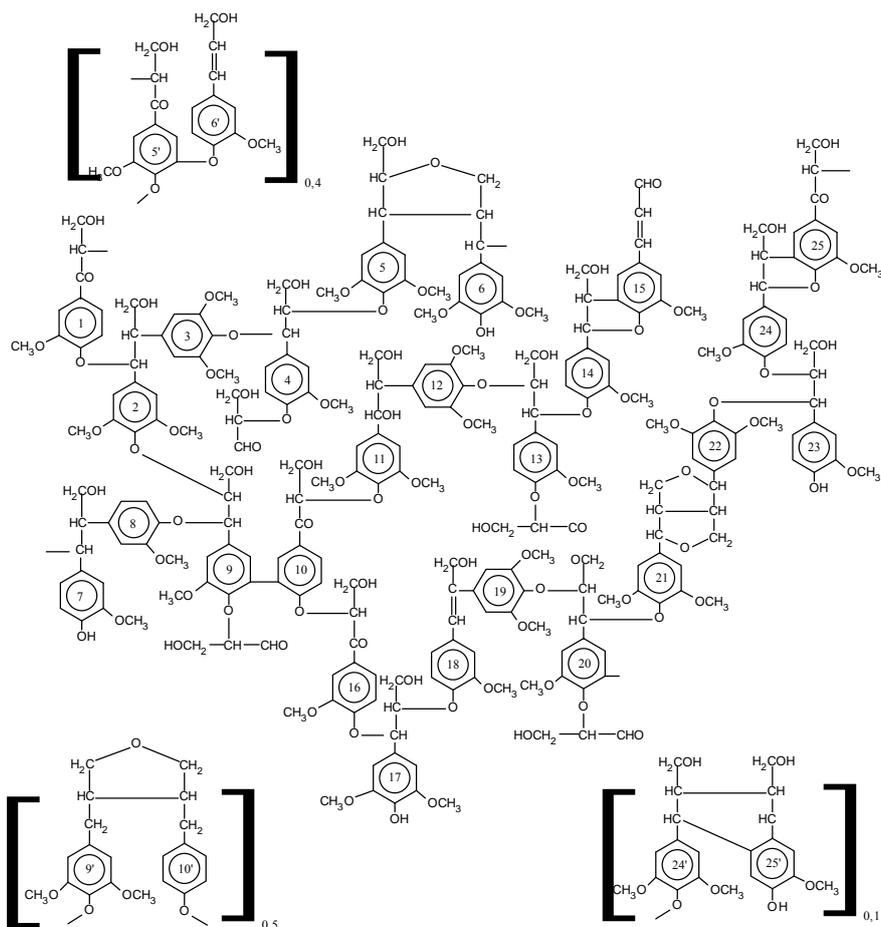


Figura 11 - Modelo estrutural da lignina de folhosa (FENGEL; WEGENER, 1989).

O grande potencial das ligninas não é satisfatoriamente aproveitado. Quase toda lignina é queimada para geração de energia (KLEINERT; BARTH, 2008; STEWART, 2008). Somente uma quantidade limitada é utilizada em aplicações como adesivos, biomateriais, bioinseticidas, biestabilizantes, combustível e adubo (LORA; GLASSER, 2002).

A lignina pode ser utilizada como substituta do fenol em resinas fenólicas porque em sua estrutura estão presentes anéis aromáticos do tipo fenólico (Figura 10), que podem reagir com o formaldeído (SARKAR; ADHIKARI, 2001; PAIVA; FROLLINI, 2006; DOHERTY *et al.*, 2007; PÉREZ *et al.*, 2009). Como as resinas fenólicas são obtidas de matéria-prima derivada de fontes não renováveis (fenol e formaldeído) a substituição do fenol pela lignina, uma macromolécula natural, consiste numa alternativa interessante tanto do ponto de vista ambiental como econômico (PAIVA; FROLLINI, 2006; RAMIRES; FROLLINI, 2008).

Dentre as tentativas de utilização de lignina como substituta do fenol, pode-se destacar a área de adesivos como uma das pioneiras (VÁZQUEZ *et al.*, 1997; DANIELSON; SIMONSEN, 1998). Khan e Ashraf (2007) avaliaram as propriedades térmicas da resina

lignina-fenol-formaldeído utilizada como adesivo para madeira. Os autores observaram que o uso de 10 a 50% em massa de lignina em substituição ao fenol resultou num adesivo com maior resistência adesiva e com maior resistência ao cisalhamento, quando comparada à resina fenol-formaldeído. A estabilidade térmica apresentada pelas resinas lignina-fenol-formaldeído diferem dependendo da fonte de lignina. Khan e Ashraf (2007) observaram que dentre as resinas que eles prepararam a resina produzida com lignina extraída do bagaço foi a mais estável e a produzida com lignina extraída da casca de eucalipto foi a menos estável.

Um menor número de registros são encontrados para a utilização da lignina como substituta do fenol em resinas utilizadas para a obtenção de compósitos. Hoareau *et al.* (2006) prepararam compósitos usando resina lignina-fenol-formaldeído e fibras de bagaço de cana-de-açúcar como reforço. Os autores utilizaram lignina extraída da cana-de-açúcar pelo processo organossolve para substituir o fenol na proporção de 40 a 100%. Eles observaram que o processo de cura era determinante para as propriedades de resistência ao impacto e de absorção de água dos compósitos.

As ligninas obtidas como rejeitos nos processos de polpação da madeira (lignina alcalina ou lignossulfonatos) possuem anéis fenólicos que apresentam baixa reatividade frente ao formaldeído. No entanto, a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar possui um maior número de centros ativos frente ao formaldeído, por conter maior proporção de anéis aromáticos do tipo *para*-hidroxifenila (Figura 10), em relação à lignina extraída da madeira. Nestes anéis as posições *orto* (com relação à hidroxila) estão desimpedidas para o ataque de eletrófilos, fazendo com que estes anéis aromáticos sejam mais reativos (CAMPANA-FILHO; FROLLINI; CURVELO, 1997; HOAREAU *et al.*, 2006). Além disso, a lignina extraída pelo processo organossolve apresenta propriedades térmicas superiores quando comparado às ligninas extraídas pelos processos kraft ou sulfítico (DOHERTY *et al.*, 2007; PARK; DOHERTY; HALLEY, 2008).

Um dos mecanismos propostos para a reação da lignina na obtenção da resina lignofenólica e lignina-formaldeído consiste primeiramente na hidroximetilação da lignina, ou seja, o formaldeído reage com a lignina nas posições *orto* disponíveis no anel aromático (Figura 12). Após esta etapa, ocorre a condensação da lignina hidroximetilada com o fenol ou com outras moléculas de lignina. Na resina lignina-formaldeído a lignina hidroximetilada reage com outras moléculas de lignina.

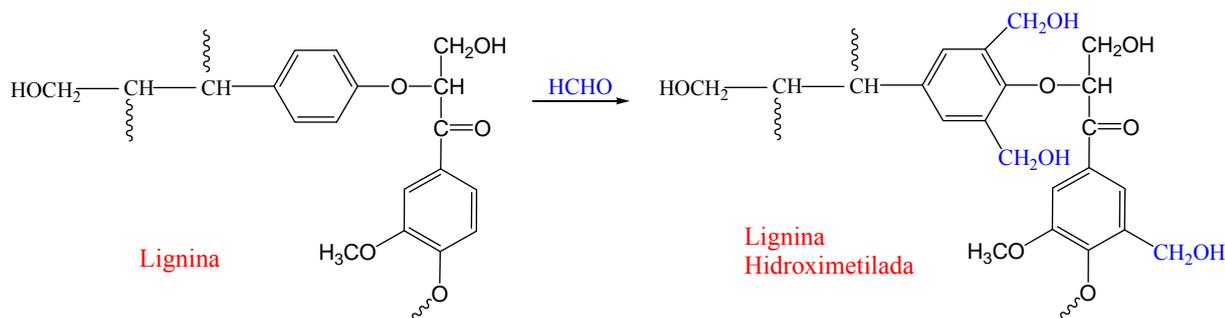


Figura 12 - Representação esquemática da hidroximetilação dos anéis fenólicos presentes na macromolécula de lignina.

No presente trabalho, a lignina, extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo organossolve, foi caracterizada e usada como substituta parcial ou total do fenol na preparação das matrizes lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído) e lignina-formaldeído, respectivamente. Estas resinas foram preparadas em meio básico, sendo, portanto, resinas fenólicas do tipo resol. Estas resinas foram posteriormente utilizadas como matriz na preparação de compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal, celulose extraída de sisal e celulose microcristalina.

1.5.2 Tanino

Os taninos são produtos naturais presentes em diversas famílias de plantas, e até mesmo em algas e fungos. Nas plantas podem ser encontrados em tecidos como casca, madeira e frutos. São considerados polifenóis devido a grande quantidade de anéis fenólicos presentes em sua estrutura (BISANDA; OGOLA; TESH, 2003; MOSIEWICKI *et al.*, 2007).

Taninos são tradicionalmente usados na indústria de curtimento do couro. O tanino interage via fortes ligações hidrogênio com proteínas, principalmente com o colágeno, tornando-as insolúveis, melhorando a estabilidade dimensional do material, além de menos suscetível a ataques biológicos (PIZZI *et al.*, 2004; MADHAN; MURALIDHARAN; JAYAKUMAR, 2002).

Os taninos são classificados quanto à sua estrutura química e suas propriedades em dois grupos: taninos hidrolisáveis ou pirogálicos e taninos condensados ou catequínicos. Os taninos hidrolisáveis normalmente têm anéis do tipo D-glicose no centro da estrutura, sendo que as hidroxilas destas unidades de açúcar são parcial ou totalmente esterificadas, tendo anéis fenólicos ligados às carboxilas (Figura 13). A presença dessas ligações do tipo éster torna estes taninos sensíveis a reações de hidrólise, pela ação de ácidos minerais diluídos, álcalis e certas enzimas (PEÑA *et al.*, 2006a).

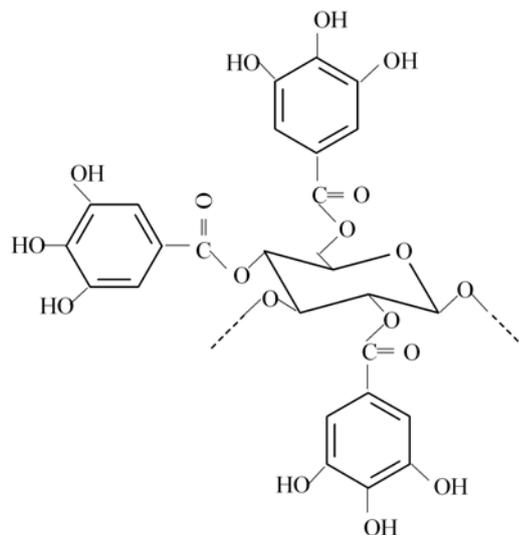


Figura 13 - Representação de parte da estrutura química de taninos hidrolisáveis.

Os taninos condensados correspondem a unidades flavonóides com vários graus de condensação (Figura 14) (NDAZI *et al.*, 2006; PEÑA *et al.*, 2006a). Estes taninos não têm ligações éster como ocorre com o tipo hidrolisável, sendo as ligações que interconectam anéis do tipo carbono-carbono (Figura 14), o que faz com que estes taninos não sejam hidrolisáveis, como ocorre com o outro tipo.

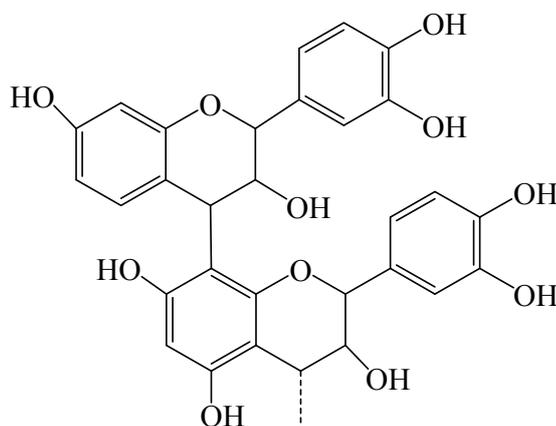


Figura 14 - Representação de parte da estrutura química de taninos condensados.

Devido à grande quantidade de anéis fenólicos presentes em sua estrutura, o tanino pode ser utilizado como substituto do fenol na produção de resinas fenólicas. Peña *et al.* (2006a e 2006b) prepararam resinas fenólicas modificadas com 14% de tanino extraído de mimosa (condensado) e com até 40% de tanino extraído de castanheira (hidrolisável). A presença de grupos ésteres no tanino de castanheira resultou num mecanismo de reação diferente do

apresentado pela resina modificada com tanino de mimosa e pela resina novolaca não modificada. A cinética da cura e a estrutura final também foram diferentes. A avaliação das reações de cura após a adição do hexametilenotetramina indicou que a cura é favorecida para as resinas modificadas comparada à resina novolaca não modificada.

O tanino condensado (Figura 14) é o mais indicado para produção de resinas fenólicas, pois a presença de anéis fenólicos di-substituídos na sua estrutura faz com que estes anéis sejam ativados frente ao ataque de um eletrófilo, como o formaldeído, devido ao efeito doador de elétrons das hidroxilas (BISANDA; OGOLA; TESH, 2003; LI *et al.*, 2004; VÁZQUEZ; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ; ANTORRENA, 2006). Além disso, estes taninos não são facilmente hidrolisados, como acontece com os taninos hidrolisáveis (BISANDA; OGOLA; TESH, 2003; VÁZQUEZ; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ; ANTORRENA, 2006).

Um dos mecanismos propostos para a reação do tanino condensado na obtenção da resina taninofenólica consiste primeiramente na hidroximetilação do tanino (Figura 15). Após esta etapa, ocorre a condensação do tanino hidroximetilado com o fenol ou com outras moléculas de tanino.

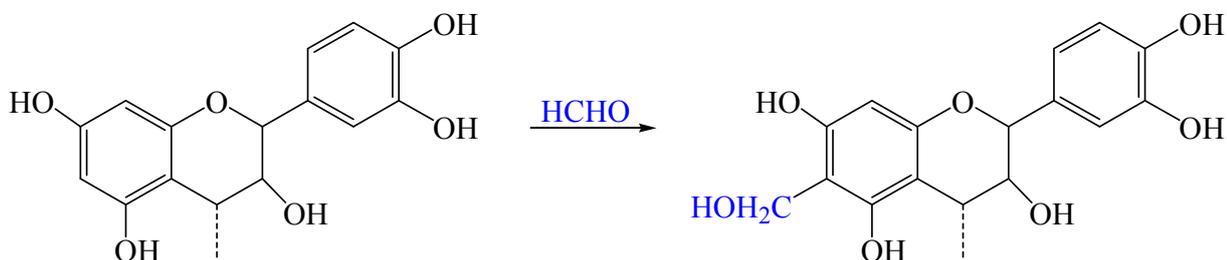


Figura 15 - Representação esquemática da reação do tanino com o formaldeído.

Na literatura são encontrados alguns exemplos da utilização de tanino em compósitos. Ndazi e colaboradores [2006] prepararam compósitos de matriz de tanino-uréia-formaldeído e reforço de casca de arroz, mas os resultados não foram tão bons quanto o esperado. Porém, os autores observaram que a simples modificação física do reforço (como moer) melhora e interação na interface fibra/matriz, resultando em compósitos com melhores propriedades mecânicas.

Frollini *et al.* (2008) utilizaram tanino como substituto parcial do fenol na preparação de compósitos reforçados com casca da árvore Acácia Negra (desfibradas e pulverizadas). O tanino utilizado como substituto do fenol também foi extraído da casca da Acácia Negra, pois esta árvore é rica em tanino. Os compósitos obtidos apresentaram baixa absorção de água e elevado módulo de armazenamento, devido à boa adesão na interface fibra/matriz. Com as

imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a difusão da matriz para o interior das fibras. As boas propriedades apresentadas pelos compósitos foram consequência da grande compatibilidade entre fibra e matriz, que ocorreu devido a ambos componentes possuírem tanino em sua composição.

No presente trabalho, o tanino do tipo condensado, extraído da casca da árvore Mimosa (Acácia Negra), foi caracterizado e usado na preparação de matrizes termorrígidas fenólicas do tipo resol. Estas matrizes foram utilizadas na preparação de compósitos reforçados com fibras de sisal, celulose extraída de sisal e celulose microcristalina.

1.5.3 Glioxal

O glioxal (OHC-CHO) é um dialdeído que pode ser obtido de diversas fontes naturais, como a partir da oxidação de lipídeos, ou como sub-produto de processos biológicos (HIRAYAMA *et al.*, 1984). O glioxal monomérico é pouco estável e polimeriza rapidamente sob influência de traços de água, formando o hidrato de glioxal polimérico. De fato, o glioxal é utilizado apenas na forma de solução aquosa relativamente concentrada. Ele se dissolve em água formando hidratos pouco voláteis e mais ou menos polimerizados. A evaporação desta solução conduz a uma massa sólida branca: o “poliglioxal”. Este sólido não pode ser fundido, se decompõem abaixo de 150°C e se carboniza em torno de 200°C. O poliglioxal se dissolve lentamente em água e reage em solução aquosa como solução de monômeros. O poliglioxal anidro se despolimeriza pelo aquecimento regenerando o glioxal gasoso (GUETTÉ; MATTIODA; MÉTIVIER, 1982).

Os dois grupos carbonila adjacentes conferem ao glioxal uma grande reatividade que o faz muito útil, por exemplo, como agente de reticulação (entrecruzamento) na química de polímeros (MATTIODA; MÉTIVIER; GUETTÉ, 1982; TERAMOTO *et al.*, 2001; YANG *et al.*, 2005). O glioxal não é tóxico e também não é volátil, sendo estas as principais vantagens da utilização do glioxal quando comparado ao formaldeído (MATTIODA; MÉTIVIER; GUETTÉ, 1982; AMARAL-LABAT *et al.*, 2008; LEI; PIZZI; DU, 2008). Os inconvenientes ligados ao emprego do formaldeído, aos quais os utilizadores são cada vez mais sensíveis, fortalecem o desenvolvimento de pesquisas visando sua substituição sempre que possível.

Na literatura, é possível encontrar diversos trabalhos em que o glioxal é utilizado em substituição ao formaldeído, porém isto ocorre visando sempre a produção de adesivos. Amaral-Labat *et al.* (2008) prepararam adesivos para placas de madeira a base de glioxal e

farinha de soja. As resinas adesivas obtidas apresentaram resultado satisfatório. Os adesivos com 70% em massa de produtos naturais puderam ser usados em muito menor proporção com relação às lascas de madeira, e o tempo de compressão necessário para obtenção das placas de madeira diminuiu o suficiente para ser interessante para a aplicação destas na indústria.

El Mansouri, Pizzi e Salvado (2007) utilizaram lignina e glicolal para preparar adesivos para madeira. O uso deste adesivo resultou em ligações internas muito resistentes nos painéis obtidos, os quais apresentaram qualificação suficiente para atender as especificações internacionais para painéis de uso externo. O adesivo também demonstrou reatividade suficiente para produzir painéis sob pressão em tempos comparáveis aos adesivos comerciais baseados em formaldeído.

Lei, Pizzi e Du (2008) prepararam adesivos primeiramente reagindo lignina e glicolal, seguido da adição de tanino como fortificante. Os adesivos obtidos apresentaram um conteúdo total de 80% de material natural. O uso deste adesivo resultou em ligações internas resistentes nos painéis obtidos, atendendo as especificações internacionais para painéis usados em aplicações interiores.

No presente trabalho, o glicolal foi utilizado como substituto total do formaldeído na preparação de resinas glicolal-fenol obtidas tanto em meio básico como em meio ácido, ou seja, resinas fenólicas do tipo resol e novolaca, respectivamente. Estas resinas foram posteriormente utilizadas como matriz na preparação de compósitos reforçados com fibras de sisal e celulose microcristalina. Até onde se tem conhecimento, é a primeira vez que o glicolal é utilizado com esta meta, visando a produção de compósitos, e não de adesivo.

1.6 Compósitos Reforçados com Fibras Naturais

No início do século XX, devido principalmente ao desenvolvimento da indústria química, houve um expressivo aumento na produção e aplicação de polímeros sintéticos e das chamadas fibras avançadas, como as fibras de carbono, de vidro e aramida. As fibras e os polímeros naturais foram substituídos pelos sintéticos, que apresentavam alto desempenho e baixo custo de produção. O uso de fibras e polímeros naturais ficou restrito, principalmente, a indústria têxtil e de papel (TRINDADE, 2005). No entanto, atualmente o uso desses polímeros e fibras sintéticas, tem sido reavaliado, devido a crescente preocupação da sociedade com o meio ambiente. Estes materiais sintéticos são majoritariamente produzidos a partir de reagentes provenientes de fontes fósseis, ou seja, de matéria-prima não renovável,

além de normalmente apresentarem baixa velocidade de degradação no meio ambiente. Além disso, algumas destas fibras podem causar problemas à saúde dos trabalhadores, como irritações na pele e no sistema respiratório. Ainda, estas fibras são abrasivas, causando desgaste nos equipamentos durante seu processamento. Esses fatores são os principais responsáveis pelo elevado custo de produção dessas fibras, visto que são necessários investimentos em acessórios e treinamento de segurança, além de freqüente manutenção dos equipamentos. Assim, pesquisas vêm sendo realizadas visando o desenvolvimento de compósitos baseados em matéria-prima oriunda de fontes naturais (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000; LI; HU; YU, 2008; TRINDADE *et al.*, 2008; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2008; ASHORI; NOURBAKHS; 2009; RAMIRES *et al.*, 2010).

Neste cenário, o uso das fibras lignocelulósicas em substituição às fibras sintéticas e/ou de baixa biodegradabilidade ganha destaque, sendo também uma alternativa econômica, pois podem ser obtidas de subprodutos agrícolas, e de baixo impacto ambiental, pois são biodegradáveis (HARISH *et al.*, 2009; RAMIRES *et al.*, 2010; BOURMAUD; BAILEY, 2009; LI; HU; YU, 2008; GEORGOPOULOS, *et al.*, 2005; ALEMDAR; SAIN, 2008; BAX; MÜSSIG, 2008). Estas fibras são leves (baixa densidade), abundantes, têm baixo custo, não representam perigo à saúde e, finalmente, a aplicação das mesmas providencia uma solução para o acúmulo de algumas no meio ambiente, pois novas aplicações são encontradas para matéria-prima excedente (MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2007a, 2009; LAI; MARIATTI, 2008; TAKAGI; ASANO, 2008; EL-TAYEB, 2008; ANUAR *et al.*, 2008; BESSADOK *et al.*, 2009; MULINARI *et al.*, 2009; YAO *et al.*, 2008).

As fibras naturais não são abrasivas para os equipamentos de mistura e moldagem, o que contribui significativamente para a redução dos custos de produção. Além disso, são consideradas neutras com relação à produção de gás carbônico, isto é, a quantidade de gás carbônico que absorvem na fotossíntese é devolvido para a atmosfera quando são decompostas ou queimadas. As fibras naturais apresentam ainda resistência elétrica elevada e a estrutura celular oca confere boas propriedades de isolamento acústico. Ainda, a disponibilidade em quase toda parte do mundo corresponde a uma vantagem adicional destas fibras (BEHZAD, SAIN, 2007; JOHN, THOMAS, 2008; ASHORI, 2008; HABIBI *et al.*, 2008).

Devido a todas essas vantagens, os compósitos reforçados com fibras naturais têm sido usados numa gama crescente de produtos, incluindo materiais para a indústria aeroespacial, automotiva e de construção (ALEMDAR; SAIN, 2008; ASHORI, 2008). O uso de fibras naturais é particularmente atrativo para aplicações na indústria automobilística devido ao seu

baixo custo e baixa densidade, o que diminui o peso dos automóveis, representando economia de combustíveis (HEMAIS, 2003; JOSHI *et al.*, 2004). Os compósitos com fibras lignocelulósicas são usados em painéis laterais dos automóveis, assentos, encosto de cabeça e console central (XUE *et al.*, 2009; MULINARI *et al.*, 2009). Indústrias como Volkswagen e Mercedes têm investido em pesquisa com compósitos de fibras naturais. A Volkswagen emprega compósitos reforçados com fibras de curauá no revestimento do teto e na tampa interna do porta-malas do Fox em substituição à fibra de vidro².

Os compósitos reforçados com fibras naturais também oferecem uma oportunidade para aplicações extensivas em campos como bens de consumo, estruturas de habitação de baixo custo, e muitas outras aplicações onde o preço proibitivo dos reforços tradicionalmente usados restringe o uso dos convencionais plásticos reforçados de baixa densidade (HARISH *et al.*, 2009). Em 1973 o prédio de uma escola primária em Bangladesh foi construído utilizando-se compósitos de poliéster reforçados com fibra de juta. Nos anos 80 painéis de construção e telhas feitos de compósitos fenólicos reforçados com bagaço de cana-de-açúcar foram instalados em casas da Jamaica, Gana e Filipinas (MATHUR, 2006).

A utilização de materiais naturais, além de representar um ganho ambiental também favorece aspectos econômicos e sociais, gerando empregos nos setores agrícolas de países subdesenvolvidos e em desenvolvimento. O Brasil, país com vocação agrícola, pode se beneficiar deste desenvolvimento, pois possui um dos maiores potenciais em biomassa do mundo, além de maior extensão territorial com possibilidade de cultivo (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007). A exploração desses recursos, visando o desenvolvimento sustentável e aplicações diversificadas daquelas consideradas atualmente, pode representar uma fonte alternativa de emprego no setor agrícola, além de providenciar uma solução para a poluição do meio ambiente, encontrando novas aplicações para a matéria-prima excedente (FROLLINI, 2002).

Nos últimos anos compósitos reforçados com fibras naturais têm sido desenvolvido utilizando diversos tipos de fibras, tais como juta, coco, cânhamo, cana-de-açúcar, algodão, bambu, sisal, banana, curauá, entre outros (MULINARI *et al.*, 2009; RAMIRES; FROLLINI, 2006, 2008; MEGIATTO JUNIOR, RAMIRES, FROLLINI, 2010; GOMES *et al.*, 2007; TRINDADE *et al.*, 2004, 2005; SHIBATA; CAO; FUKUMOTO, 2008).

Na literatura são encontrados diversos trabalhos utilizando fibras naturais em compósitos. Trindade *et al.* (2004, 2005) preparam compósitos fenólicos com fibras de

² <http://www.vw.com.br/foxporummundomelhor/index.html> (acesso em: 13/11/2009)

bagaço de cana-de-açúcar e fibras de curauá oxidadas com periodato de sódio e dióxido de cloro e posteriormente graftizada com álcool furfurílico. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e as análises térmica dinâmico-mecânicas demonstraram que os tratamentos realizados nas fibras de bagaço de cana-de-açúcar favorecem a interação fibra matriz na interface. A mesma modificação química foi menos efetiva para as fibras de curauá, provavelmente devido a seu menor conteúdo de lignina, uma vez que a reação considerada atinge principalmente a fração de lignina da fibra. Após a oxidação com ClO_2 a resistência à tração das fibras diminuiu, demonstrando que estas foram parcialmente degradadas pelo tratamento químico, o que resultou na diminuição da resistência ao impacto dos compósitos reforçados com as fibras tratadas.

Yao *et al.* (2008) preparam compósitos usando polietileno de alta densidade, virgem e reciclado, reforçados com palha de arroz e fibras de madeira. Os resultados obtidos demonstraram que os compósitos reforçados com palha de arroz apresentaram propriedades mecânicas comparáveis às dos compósitos reforçados com fibras de madeira, tanto para o polietileno virgem como reciclado. O aumento da quantidade de fibras levou ao aumento do módulo de armazenamento e diminuição da resistência à tração e ao impacto.

Gomes *et al.* (2007) desenvolveram compósitos de matriz biodegradável de amido de milho e reforço de fibras de curauá. Os pesquisadores observaram que o prévio tratamento das fibras de curauá com solução alcalina de NaOH 10% resultava em compósitos duas vezes mais resistentes que os compósitos de fibras não tratadas.

Chow, Xing e Li (2007) prepararam compósitos de polipropileno reforçados com fibra de sisal e analisaram o comportamento deste compósito em ensaios de absorção de umidade. Os compósitos foram imersos em água a 90°C por diferentes tempos. Os autores observaram que o módulo e a resistência à tração dos compósitos diminuíram continuamente com o aumento do tempo de imersão em água. Já a resistência ao impacto Izod aumentou inicialmente com o tratamento de imersão. Após alcançar um máximo na resistência ao impacto com o tempo de imersão de 24h a resistência começou a diminuir. Este comportamento diferente entre as propriedades de tração e impacto ocorreu devido à plasticização da interface fibra/matriz e o inchamento das fibras de sisal.

Shibata, Cao e Fukumoto (2008) prepararam compósitos de matriz biodegradável (de amido de milho) reforçados com bambu e cânhamo (*Hibiscus cannabinus*). Os resultados demonstraram que o módulo de flexão aumentou com o aumento da fração volumétrica de fibras nos compósitos até 60% para cânhamo e 72% para bambu, e diminuiu para frações volumétricas maiores. Este decréscimo foi atribuído a insuficiência de resina. O módulo de

flexão nos compósitos feitos com fibras orientadas foi cerca de três vezes maior que para os compósitos com fibras distribuídas aleatoriamente.

A natureza hidrofílica e polar das fibras lignocelulósicas, e o caráter não-polar de muitas matrizes termoplásticas, podem resultar em compósitos com prejuízo nas propriedades, devido à falta de adesão e dificuldade na dispersão das fibras na matriz (JOHN, THOMAS, 2008; LI; HU; YU, 2008; NICOLAI; BOTTARO; CUNHA LINS, 2008). Quando se utiliza resina termorrígida fenólica como matriz, e fibras lignocelulósicas como material de reforço, **como no presente trabalho**, o problema de falta de adesão é minimizado, pois a presença de grupos polares (hidroxilas) na estrutura química da matriz fenólica (Figura 9) facilita a interação com as fibras hidrofílicas, o que representa uma vantagem dessa matriz quando comparada às matrizes termoplásticas hidrofóbicas (TRINDADE *et al.*, 2004; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2007a; RAMIRES; FROLLINI, 2008). **No presente trabalho, matrizes termorrígidas fenólicas foram utilizadas na preparação dos compósitos.**

Entre as diversas fibras lignocelulósicas, a de sisal corresponde a uma das mais utilizadas, devido à sua elevada resistência mecânica e características físicas (RAMIRES *et al.*, 2010; MU; WEI; FENG, 2009; PAIVA, FROLLINI, 2006; CHOW; XING; LI, 2007; MOHANTY; NAYAK, 2007; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2008, 2009).

1.7 Fibras de Sisal

As fibras de sisal são extraídas das folhas da planta de sisal (*Agave sisalana*) (Figura 16). A planta de sisal é originária de Yucatan, no México e seu nome popular provém de uma erva nativa denominada *zizal-xiu*. O sisal é uma planta da classe de *Monocotiledônea*, da espécie *Agave sisalana*. A designação *Agave* provém do grego *agavos* que significa admirável, magnífico, e *sisalana* que significa rigidez (PAIVA, 2001). São conhecidas cerca de 57 espécies de plantas de sisal, que são facilmente cultivadas por apresentar um crescimento rápido (JOHN *et al.*, 2008).



Figura 16 - Planta de sisal ³.

Uma planta de sisal produz de 200 a 250 folhas e cada folha contém de 1000 a 1200 feixes de fibra, os quais são compostos por cerca de 4% de fibra, 0,75% de cutícula, 8% de matéria seca e 87,25% de água (LI; MAI; YE, 2000). As folhas de sisal contêm três tipos de fibras: mecânicas, fita e xilema. As fibras mecânicas são ásperas e são extraídas da periferia da folha, sendo as mais usadas comercialmente. O tecido condutor é a estrutura das fibras fita, sendo responsável pelas propriedades de tensão e flexão. As propriedades das fibras de sisal, tais como rigidez, dureza e resistência dependem do conteúdo de celulose, da idade da planta e das condições em que elas foram plantadas (NICOLAI; BOTTARO; CUNHA LINS, 2008). O corte das folhas de sisal é realizado manualmente, bem rente ao tronco (Figura 17). Em seguida é realizado o desfibramento, no qual as fibras são separadas da polpa, via raspagem mecânica das folhas. A massa verde retirada das folhas, também conhecida como mucilagem, tem várias utilidades, como a produção de adubo verde, porém, esta mucilagem tem potencial para ser usadas para outras aplicações mais nobres, como a produção de medicamentos e gás natural (OLIVEIRA, 2009 - informação verbal)⁴. As fibras de sisal são então lavadas, secas (Figura 18) e enfardadas antes de seguirem para a indústria. As fibras de sisal apresentam coloração creme, comprimento de 1,0 a 2,0 m e diâmetro de aproximadamente 100-300 μm (Figura 19). O Brasil é o maior produtor mundial de sisal, tendo produzido 85 mil toneladas

³ <http://www.arc.agric.za/home.asp?PID=222&ToolID=63&ItemID=1506> (acesso em: 12/11/2009)

⁴ Informação fornecida por Nelilton Ezequias de Oliveira, presidente da APAEB (Associação de Desenvolvimento Sustentável e Solidário da Região Sisaleira), no I Congresso Internacional de Fibras Naturais – Salvador/Bahia, em 2009.

no ano de 2008, o segundo e terceiro lugar são ocupados respectivamente pela África e pela China, com produção de 50 e 43 mil toneladas em 2008⁵, respectivamente.



Figura 17 - Corte das folhas de sisal ⁶.



Figura 18 - Secagem das fibras de sisal ⁷.



Figura 19 - Fibra de sisal.

⁵ <http://www.fao.org/DOCREP/004/Y1873E/y1873e06.htm#bm06> (acesso em 16/11/09)

⁶ <http://www.arc.agric.za/home.asp?PID=222&ToolID=63&ItemID=1506> (acesso em 12/11/2009)

⁷ http://www.apaeb.com.br/folhadaapaeb/273/noticia1806_005.htm (acesso em 13/11/2009)

As fibras de sisal pertencem ao grupo das fibras denominadas estruturais, cuja função é dar sustentação e rigidez as folhas. As fibras são rígidas, pouco flexíveis e apresentam boa resistência mecânica e durabilidade (LI *et al.*, 2004).

As fibras de sisal, como todas as fibras lignocelulósicas, correspondem a um feixe de fibrilas. Sua parede celular corresponde essencialmente a um compósito constituído por um reforço de celulose de orientação espiral mergulhada em uma matriz basicamente formada por hemicelulose (poliose) e lignina (LI; MAI; YE, 2000; DIDDENS *et al.*, 2008). A Figura 20 apresenta, de maneira esquemática, um modelo da associação dos componentes da parede celular das fibras lignocelulósicas.

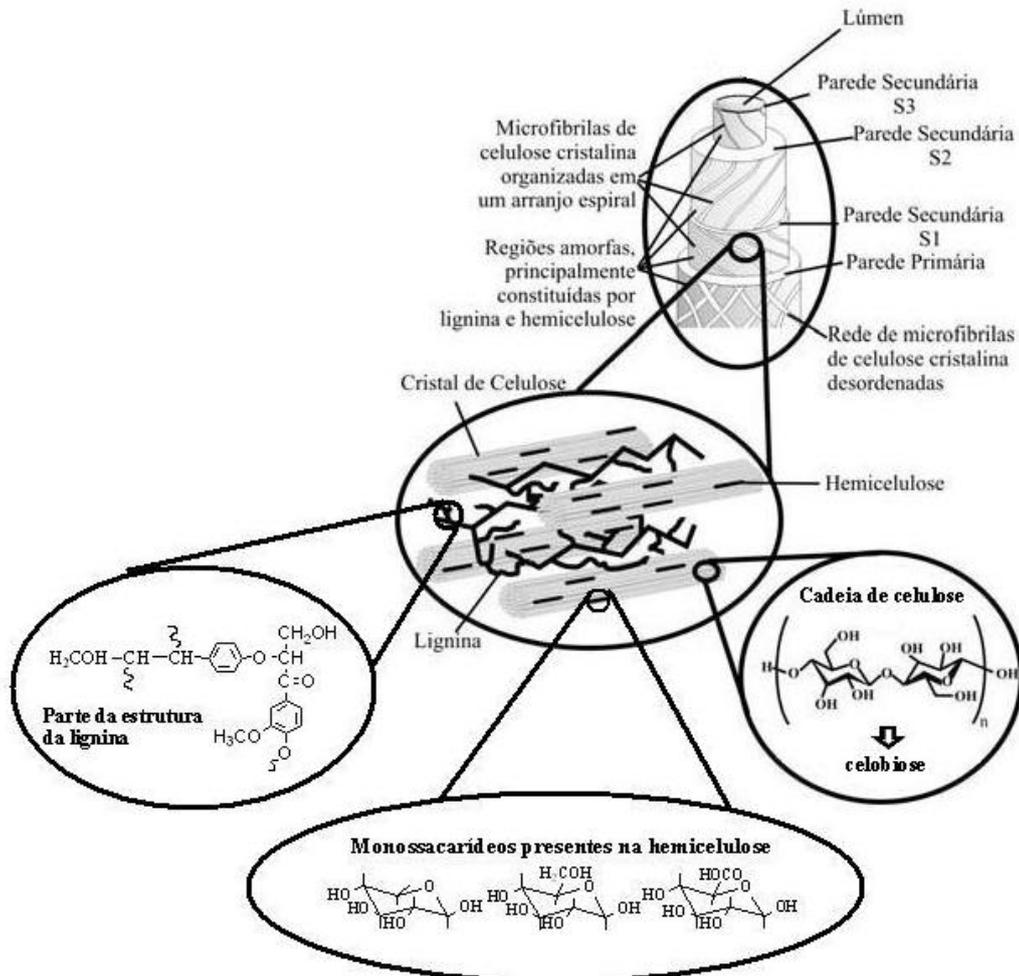


Figura 20 - Estrutura esquemática de uma fibra lignocelulósica (baseado em SILVA *et al.*, 2009).

Como anteriormente mencionado, a protolignina, ou seja, a lignina nativa, é uma macromolécula tridimensional, formada por unidades fenilpropânicas (guaiacila, siringila e

para-hidroxifenila) (Figura 10). São consideradas como o cimento dos vegetais, pois o alto grau de entrecruzamento que apresentam confere ao vegetal rigidez, alta resistência mecânica e durabilidade. Além disso, impedem o ataque de bactérias, enzimas e agentes oxidantes, que atacariam facilmente os carboidratos do vegetal, degradando-os com relativa facilidade.

As hemiceluloses, também denominadas polioses, são heteropolissacarídeos que estão intimamente associados à celulose na parede celular, fazendo parte de regiões não cristalinas. As cadeias destas macromoléculas são menores que as de celulose, e contêm grupos laterais e ramificações em alguns casos. Em sua composição podem aparecer, condensadas em proporções variadas, unidades de diversos monossacarídeos representados na Figura 21 (FENGEL, WEGENER, 1989).

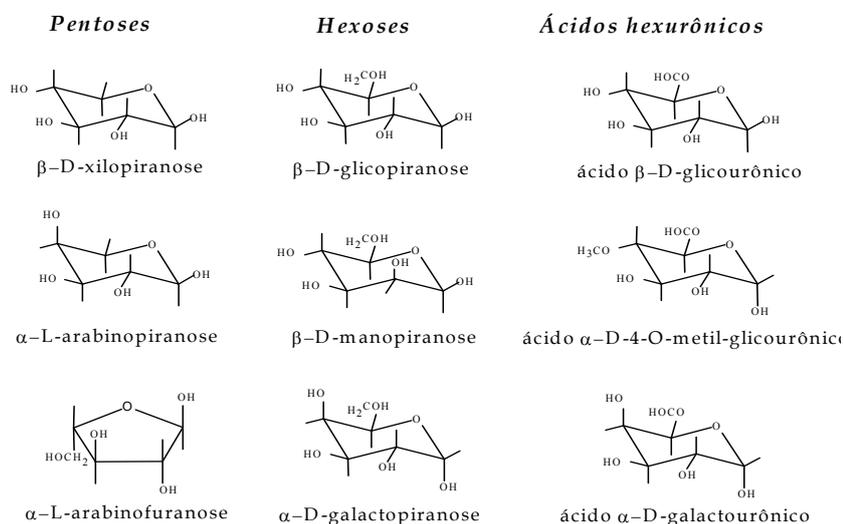


Figura 21 - Representação das estruturas de unidades de monossacarídeos presentes na hemicelulose (FENGEL, WEGENER, 1989).

A celulose é o principal constituinte dos organismos vegetais, embora também seja encontrada em alguns organismos do reino animal. A celulose corresponde a um polissacarídeo de cadeia linear cuja unidade repetitiva é chamada celobiose (FENGEL, WEGENER, 1989) (Figura 22).

Megiatto Junior *et al.* (2007b) isolaram e caracterizaram a hemicelulose e a lignina da fibra de sisal. Na caracterização da hemicelulose, o açúcar livre encontrado em maior proporção foi a xilose, sugerindo a presença de alto teor de xilana na estrutura da hemicelulose. Também foram encontradas quantidades consideráveis de galactose e menor quantidade de arabinose, glucose e manose. As caracterizações da lignina demonstraram que a lignina da fibra de sisal é do tipo GS (guaiacila-siringila), com quantidade de unidades

siringila consideravelmente maior do que de guaiacila. Neste trabalho, os autores também realizaram modificações na fibra de sisal visando melhorar sua compatibilidade com as matrizes poliméricas fenólicas. A modificação correspondeu primeiramente à oxidação com dióxido de cloro, o qual reage principalmente com as unidades guaiacila e siringila da lignina, gerando *orto* e *para*-quinonas e derivados mucônicos, seguido pela reação com álcool furfurílico e poliálcool furfurílico, que podem ser obtidos de fontes renováveis. Após o tratamento com álcool e poliálcool furfurílico as fibras apresentaram uma fina camada polimérica na superfície. Esta camada polimérica diminuiu a higroscopicidade intrínseca das fibras de sisal e aumentou as interações entre as fibras modificadas e a matriz polimérica.

Devido à presença dos grupos polares nos componentes majoritários da fibra de sisal (celulose, hemicelulose e lignina), principalmente grupos hidroxilas, esta fibra, como toda fibra lignocelulósica apresenta caráter hidrofílico.

Estudos utilizando compósitos reforçados com fibras sisal demonstram que estas fibras apresentam potencial para serem usadas tanto como reforço em termoplásticos como em termorrígidos (MU; WEI; FENG, 2009; BOURMAUD; BALEY, 2009; MOHANTY; NAYAK, 2007; LI; HU; YU, 2008; TOWO; ANSELL, 2008; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2007a; RAMIRES *et al.* 2010). Embora os termoplásticos tenham a vantagem de possibilidade de reciclagem, os termorrígidos podem apresentar uma melhoria mais significativa nas propriedades mecânicas quando comparado aos termoplásticos nos biocompósitos produzidos (MU; WEI; FENG, 2009).

Antich *et al.* (2006) estudaram o efeito da variação na proporção em massa de fibras curtas de sisal sobre as características da deformação e fratura de compósitos obtidos com matriz de poliestireno de alto impacto. Os autores observaram que o aumento na proporção de fibras acarretava um aumento da rigidez do compósitos, enquanto que a resistência à tração e a deformação na quebra decresceram. Estes resultados foram atribuídos a fraca adesão entre a fibra e a matriz.

Mohanty e Nayak (2007) utilizaram fibra de sisal como reforço de matriz de polipropileno. Os autores observaram que a adição de anidrido maléico como agente de acoplamento melhorou a interação entre a fibra e a matriz, aumentando a viscosidade do compósito no estado fundido. Observaram ainda que o módulo de armazenamento do compósito com anidrido maléico era maior, o que representa o aumento da rigidez desse material.

Alvarez e Vázquez (2006) estudaram o efeito de diferentes tratamentos químicos realizados nas fibras de sisal sobre as propriedades de compósitos preparados a partir de

matriz polimérica a base de amido. Neste trabalho as fibras de sisal foram acetiladas usando anidrido acético como reagente. Segundo os autores, os compósitos contendo fibras acetiladas apresentou menor absorção de água e maior resistência ao impacto em relação aos compósitos contendo fibras modificadas. As fibras de sisal também foram submetidas a tratamento com solução de NaOH 5% durante 2 dias. De acordo com os resultados obtidos, estes compósitos contendo fibras tratadas com solução alcalina apresentaram o melhor desempenho nos testes de resistência a flexão em comparação com os demais compósitos. Entretanto, o tratamento alcalino não alterou de forma significativa o desempenho dos compósitos no teste de absorção de água.

Megiatto Junior, Ramires e Frollini (2010) prepararam compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal utilizando polibutadieno hidroximetilado líquido (HTPB) como modificador de impacto. Os resultados demonstraram que um substancial aumento na resistência ao impacto do termorrígido (não reforçado) foi atingido com a adição de 10% de HTPB. Nos compósitos, o efeito de aumento da resistência somente foi observado com a adição de 2,5% de HTPB, acima desta proporção observou-se a formação de agregados localizados principalmente na interface fibra/matriz, sugerindo que o HTPB poderia ser usado como agente de acoplamento entre as fibras de sisal e a matriz fenólica. As imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito preparado com fibras de sisal pré-impregnadas com HTPB demonstraram a formação de uma fina camada de HTPB sobre a superfície das fibras. Esta camada polimérica melhorou a compatibilidade entre fibra e matriz na interface, resultando em material com menor capacidade de absorção de água e sem perdas na resistência ao impacto.

No presente trabalho, as fibras de sisal foram utilizadas como reforço nos compósitos de matriz termorrígida fenólica, lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído), lignina-formaldeído, taninofenólica (tanino-fenol-formaldeído) e glioxal-fenol (resol e novolaca).

1.8 Celulose

A celulose é o material de origem vegetal mais abundante na Terra, sendo responsável pela rigidez da parede celular das plantas. É um homopolissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D-glicose, unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4), dando origem a um polímero linear (Figura 22). A ligação glicosídica ocorre pela condensação de duas unidades de β -D-glicose, com a eliminação de uma molécula de água, entre as hidroxilas dos

carbonos 1 e 4. A unidade repetitiva é chamada celobiose (Figura 22) (FENGEL, WEGENER, 1989; ASS, 2004).

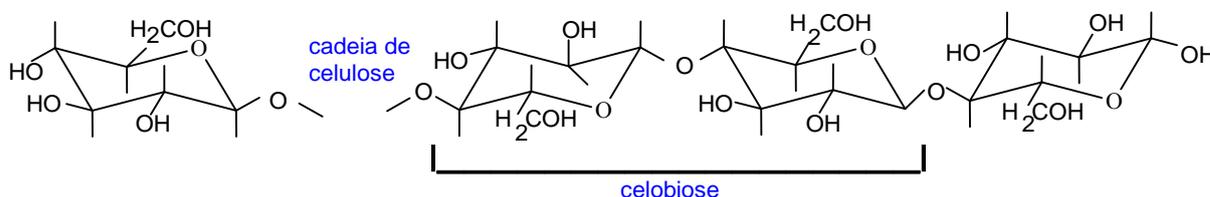


Figura 22 - Representação das unidades presentes na cadeia de celulose.

Os grupos hidroxilas das cadeias de celulose podem formar ligações hidrogênio intramoleculares, entre grupos hidroxilas da mesma cadeia, e intermoleculares, entre grupos hidroxilas de cadeias adjacentes. As interações intramoleculares conferem rigidez às cadeias, enquanto as interações intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal. As cadeias de celulose se agregam formando as microfibrilas, que por sua vez agregam-se formando as fibrilas, as quais se ordenam para formar a parede celular da fibra. A interação intermolecular é também responsável pela insolubilidade das fibrilas (CIACCO, 2003).

A celulose nativa é uma das fibras naturais mais fortes e rígidas, com módulo em torno de 170GPa, tendo por isso, um elevado potencial para agir como reforço em polímeros. Além disso, o uso de agentes de reforço com área superficial elevada é considerado como um método para obter melhores interações entre matriz e reforço, resultando em boas propriedades mecânicas, além de estabilidade dimensional e térmica (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

A celulose microcristalina possui entre 5 e 10 nm de diâmetro e comprimento que varia de 100 nm a alguns micrômetros, o que corresponde a uma elevada área superficial específica, representando uma vantagem dessa celulose quando comparada a outras fibras de celulose. A celulose microcristalina é obtida a partir de polpa de madeira, sendo as regiões não cristalinas removidas por hidrólise ácida, correspondendo por isso a uma celulose com elevado índice de cristalinidade (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

A celulose de sisal é extraída da fibra lignocelulósica de sisal utilizando o processo kraft. Esta celulose corresponde a uma celulose fibrosa com diâmetro de aproximadamente 10 a 25 μm . Geralmente são encontradas hemicelulose residuais unidas a esta celulose.

Na literatura é possível encontrar trabalhos utilizando celulose como agente de reforço em compósitos. Siqueira, Brás e Dufresne (2009) utilizaram nanofibras e nanocristais de celulose como reforçado em compósitos de matriz de policaprolactona. Mathew, Oksman e

Sain (2005) prepararam compósitos de matriz de poli(ácido láctico) reforçado com celulose microcristalina.

Visando avaliar o desempenho da celulose extraída de sisal e da celulose microcristalina em compósitos, no presente trabalho estas celulosas foram utilizadas como reforço de matriz termorrígida fenólica, lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído), taninofenólica e glioxal-fenol novolaca.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principal meta a preparação e caracterização de compósitos baseados principalmente em matéria-prima proveniente de fontes naturais. Neste sentido, os materiais aqui desenvolvidos podem ser chamados biocompósitos.

Considerando as inúmeras vantagens do uso de resinas fenólicas, buscou-se substituir os reagentes tradicionalmente usados, originários de fontes não-renováveis (fenol e formaldeído) por outros originados de fontes naturais. Assim o glioxal, um aldeído que pode ser obtido a partir de fontes naturais, foi utilizado em substituição ao formaldeído. O tanino, extraído da casca da árvore Mimosa (Acácia Negra), e a lignina, extraída do bagaço de cana-de-açúcar, foram utilizados em substituição parcial (40% em massa) e/ou total ao fenol.

Considerando que a substituição de parte do termorrígido por fibras vegetais pode modificar sensivelmente propriedades mecânicas, além de diminuir o custo do produto e colaborar para com a expansão da aplicação de material de origem natural em produtos com maior valor agregado que aqueles tradicionalmente encontrados, um importante objetivo deste trabalho foi o aprofundamento de investigações sobre utilização de reforços naturais para as matrizes poliméricas preparadas.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Caracterização das Fibras Naturais

3.1.1 Difração de raios X

A difração de raios X é utilizada para determinar o índice de cristalinidade (I_c) da celulose nas fibras lignocelulósicas. O índice de cristalinidade informa sobre a proporção de regiões cristalinas com relação às regiões não cristalinas presentes na amostra. Este é um dado importante, pois em materiais lignocelulósicos e celulósicos, a acessibilidade dos grupos hidroxila da celulose se relacionam de maneira direta com a cristalinidade da mesma. Nas regiões cristalinas o acesso do reagente aos grupos hidroxila é dificultado em relação às regiões não cristalinas (amorfais) (TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002). Pelo difratograma de raios X das fibras é possível observar a presença dos picos característicos da celulose, referente aos planos cristalográficos, ângulos de Bragg (2θ). É a partir dos picos característicos da celulose que se obtém o índice de cristalinidade da celulose nas fibras lignocelulósicas.

O índice de cristalinidade pode ser calculado utilizando-se a equação 1, descrita por Buschle-Diller e Zeronian (BUSCHLE-DILLER; ZERONIAN, 1992):

$$I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (1)$$

sendo, I_c = índice de cristalinidade

I_1 = intensidade de difração mínima, referente à região não cristalina

I_2 = intensidade de difração máxima, referente à região cristalina

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. O microscópio eletrônico de varredura utiliza elétrons para formação de imagem. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco, ou seja, imagens tridimensionais, o que facilita a sua interpretação. O MEV também produz imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes próximos sem perda de nitidez (GONÇALVES, 2004).

O aspecto mais atrativo da microscopia eletrônica de varredura é a facilidade de preparação de amostra. Materiais não condutores, como as fibras naturais e a maioria dos polímeros, requerem em geral apenas revestimentos condutivos ou o uso de baixa voltagem de aceleração do feixe. Como a topografia da superfície é geralmente a principal característica de interesse na análise, a espessura da amostra não é um aspecto crítico, como acontece em outras técnicas de microscopia. A montagem da amostra é feita sobre suportes metálicos, utilizando adesivos condutivos, tais como fitas de carbono ou suspensões coloidais de prata ou carbono. O revestimento da amostra por um filme condutor tem como objetivo evitar o acúmulo de carga negativa, no caso da mesma ser formada por um material não condutor. A camada de metal deve ser suficientemente contínua e fina (menor que 20 nm) para não mascarar a topografia da superfície, porém, deve ser adequada para conduzir o excesso de carga negativa. A evaporação de metal e a metalização por *sputtering* são as técnicas mais comuns para esta finalidade. Os metais mais utilizados são ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio e carbono (GONÇALVES, 2004).

Assim, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na avaliação da morfologia da superfície das fibras naturais e também da superfície fraturada dos termorrígidos e compósitos.

3.1.3 Cromatografia Gasosa Inversa (Inverse Gas Chromatography – IGC)

Muitos problemas tecnológicos e industriais estão relacionados às interações interfaciais entre materiais como, por exemplo, o controle da interação matriz/reforço em compósitos. Aumentar a compatibilidade entre fibras vegetais e matriz sintética tem sido o principal desafio dos pesquisadores na área de compósitos. A eficiência dessas fibras como reforço pode ser avaliada através das medidas das propriedades mecânicas dos compósitos finais obtidos. Entretanto, para descrever a natureza química e física das interações envolvidas entre a fase contínua (matriz) e as fibras é necessário realizar uma investigação a respeito das propriedades superficiais de cada componente, ou seja, a sua energia livre de superfície e seu caráter ácido-base (BELGACEM *et al.*, 1995).

A composição química da superfície de diversos materiais pode ser avaliada por diferentes técnicas, como infravermelho (IV) e espectroscopia eletrônica de raios-X (XPS) (BELGACEM *et al.*, 1995). A energia livre de superfície (dispersiva e ácido-base) dos sólidos é usualmente avaliada utilizando-se medidas de ângulo de contato (CA) estático e dinâmico. Entretanto, esta técnica não é adaptada para superfícies com poros ou irregularidades ou para

materiais tais como fibras e pós que não podem ser convertidos em superfícies planas. A cromatografia gasosa inversa (IGC) pode ser utilizada nestes casos e permite determinar as propriedades de superfície de materiais fibrosos tais como fibras de celulose, lignocelulósicas, vidro e carbono, e materiais na forma de pó como polímeros sintéticos, lignina, pigmentos orgânicos e inorgânicos (BELGACEM; BLAYO; GANDINI, 1996). Vários parâmetros superficiais como: área superficial ativa, componente dispersiva da energia livre superficial e caráter ácido-base podem ser obtidos por IGC (VOELKEL, 2004; HENG *et al.*, 2007; PRICE *et al.*, 2007).

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica simples de separação e/ou identificação de solutos em uma mistura, baseada no fato de que cada soluto tem uma interação particular com a fase estacionária, e conseqüentemente, os diferentes solutos (carregados por um gás inerte) movem-se através da coluna em diferentes velocidades. Os solutos saem da coluna separadamente, em diferentes tempos, e o volume de retenção (V_n) de cada soluto depende de diferentes parâmetros, entre eles, as propriedades físico-químicas da fase estacionária e do próprio soluto (GUTIÉRREZ; OSUNA; BARÁIBAR, 2005).

A cromatografia gasosa inversa corresponde a uma variação da cromatografia gasosa convencional. O termo “inversa” indica que o material a ser investigado é a fase estacionária, introduzida dentro de uma coluna, geralmente na forma de pó, filme ou fibra (THIELMANN; BUTLER; WILLIAMS, 2001; THIELMANN, 2004; MILCZEWSKA; VOELKEL, 2002; SANTOS; GUTHRIE, 2005). A coluna, empacotada com o sólido de interesse, é colocada entre o injetor e o detector do cromatógrafo e uma série de solutos (sondas), de características físico-químicas conhecidas, é injetada dentro desta coluna. Esses solutos são eluídos na coluna via um gás inerte, como nitrogênio. O tempo de retenção dos solutos (tempo que o soluto leva para atravessar a coluna empacotada) é afetado pelas interações entre o soluto e a fase estacionária, sendo por isso usado para estimar estas interações e conseqüentemente fornecer informações sobre a natureza do material que preenche a coluna (FEKETE; MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2004; VOELKEL, 2004; SANTOS; GUTHRIE, 2005; PRICE *et al.*, 2007).

Uma das magnitudes que podem ser medidas por IGC é a componente de London (ou dispersiva) da energia livre de superfície, que indica a habilidade da superfície interagir com a sonda através de forças de van der Waals. Este valor pode ser determinado através da medida dos volumes de retenção de uma série de n-alcenos. Outro parâmetro importante obtido por este método é o componente polar da energia livre superficial (também chamado caráter ácido-base) (PRICE *et al.*, 2007).

Quando se injeta uma quantidade mínima de vapor de soluto, no limite de sensibilidade de detecção do ionizador de chama (FID), assume-se a não ocorrência de interações soluto-soluto, ou seja, somente mecanismos de interação do tipo adsorção-dessorção ocorrem entre a sonda e o material sob análise, que preenche a coluna (MUKHOPADHYAY; SCHREIBER, 1995; GUTIÉRREZ; OSUNA; BARÁIBAR, 2005; ASS *et al.*, 2006; PRICE *et al.*, 2007). Fenômenos como a difusão e absorção podem ser desprezados (BELGACEM; BLAYO; GANDINI, 1996; FEKETE; MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2004).

Nestas condições, a lei de Henry pode ser aplicada (HENG *et al.*, 2007) e a proporção de soluto adsorvido e, portanto o volume de retenção V_n (parâmetro termodinâmico usado nas medidas de IGC) independe da concentração da sonda (GUTIÉRREZ; OSUNA; BARÁIBAR, 2005).

Os volumes de retenção do soluto são relacionados com a variação da energia livre de adsorção padrão segundo a equação 2:

$$-\Delta G_A = RT \ln V_n + C \quad (2)$$

sendo C uma constante que depende do estado de referência, R a constante dos gases e T a temperatura da coluna em K.

Em uma primeira aproximação, a energia livre de adsorção pode ser associada ao trabalho de adesão W_A entre a sonda (adsorbato) e a fase estacionária sólida por unidade de área superficial, como apresentado na equação 3:

$$\Delta G_A = NaW_A \quad (3)$$

sendo N o número de Avogadro e a a área de interação da sonda (BELGACEM *et al.*, 1995; GUTIERREZ *et al.*, 1999).

O trabalho de adsorção entre um gás e uma superfície sólida, pode ser dividido em dois termos, como demonstrado na equação 4:

$$W_A = W_A^D + W_A^{SP} \quad (4)$$

sendo que W_A^D é o trabalho resultante das interações dispersivas (fracas) devido às forças de Van der Waals, e W_A^{SP} inclui outros tipos de interações, principalmente interações polares, como as ligações hidrogênio e interações ácido-base.

A superfície sólida é um conjunto de sítios ativos acessíveis quimicamente heterogêneos. A energia livre de superfície, γ_s , é a soma da energia livre de todos esses sítios ativos. Geralmente, γ_s pode ser dividido em dois componentes, como apresentado na equação 5:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (5)$$

em que γ_s^d ou componente dispersiva da energia livre, é a soma de todas as energias livres daqueles sítios ativos, que podem interagir com as moléculas sondas somente através das interações de Van der Walls e γ_s^{sp} ou componente específica da energia livre, é a soma de todos os outros sítios ativos de natureza polar, com diferentes características e intensidades (GUTIERREZ *et al.*, 1999).

3.1.3.1 Determinação da componente dispersiva, γ_s^d

Em IGC a energia livre de superfície pode ser determinada utilizando-se uma série de n-alcanos como sondas. Normalmente alcanos interagem com outras substâncias somente por forças de dispersão (FEKETE; MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2004; PRICE *et al.*, 2007). Neste caso, o trabalho de adesão é dominado por interações dispersivas na interface, W_A^{SP} é igual a zero, e a equação 4 é reduzida a $W_A = W_A^D$ e, de acordo com a expressão de Fowkes⁸ (1964 apud GUTIERREZ *et al.* 1999) obtêm-se a equação 6:

$$W_A = 2(\gamma_s^d + \gamma_L^d)^{1/2} \quad (6)$$

sendo γ_L^d o componente dispersivo da energia de superfície da molécula sonda no estado líquido e γ_s^d a componente dispersiva da energia livre de superfície do sólido.

O volume de retenção dos n-alcanos fornece informações a respeito da capacidade da superfície do sólido interagir com materiais não-polares. Dois métodos são descritos na literatura para determinar o valor de γ_s^d da fase sólida estacionária (GUTIERREZ *et al.*, 1999).

O método de Dorris e Gray⁹ (1980 apud SANTOS; GUTHRIE, 2005) envolve o uso da área superficial molecular para elucidar a componente dispersiva da energia livre superficial via o componente dispersivo do trabalho de adesão. Este método é baseado no cálculo do incremento da energia livre de adsorção de um grupo $-CH_2-$, para o qual o componente dispersivo da energia de superfície é conhecido, sendo de $35,6 \text{ mJ.m}^{-2}$ a 20°C . A energia livre

⁸ FOWKES, F. M. *Ind. Eng. Chem.* 56, p.40, 1964 apud GUTIERREZ, M. C.; RUBIO, J.; RUBIO, F.; OTEO, J. L. Inverse gas chromatography: a new approach to the estimation of specific interactions. *Journal of Chromatography A*, 845, p.54, 1999.

⁹ DORRIS, G. M.; GRAY, D. G. *J. Colloid Interface Sci.* 77, p.353-362, 1980 apud SANTOS, J. M. R. C. A.; GUTHRIE, J. T. Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: the key-role of inverse gas chromatography. *Materials Science and Engineering R*, 50, p.93, 2005.

de adsorção de um grupo $-\text{CH}_2-$ pode ser relacionado a componente dispersiva da energia livre do sólido pela equação 7:

$$\gamma_S^d = \frac{\left(RT \ln \frac{V_n [C_{n+1} H_{2n+4}]}{V_n [C_n H_{2n+2}]} \right)^2}{4N^2 (a_{\text{CH}_2})^2 \gamma_{\text{CH}_2}} \quad (7)$$

sendo $(V_n [C_{n+1} H_{2n+4}]) / (V_n [C_n H_{2n+2}])$ correspondente a diferença no aumento da energia livre de adsorção a partir da introdução de um grupo $-\text{CH}_2-$ adicional a cadeia de carbono da sonda de n-alcano.

Schultz *et al.*¹⁰ (1987 apud BELGACEM; GANDINI, 1999) propuseram um segundo método para a determinação da componente dispersiva da energia livre de superfície do sólido sob investigação. Combinando-se as equações 3 e 6 e correlacionando a energia livre de adsorção-dessorção determinada pela equação 2 obtiveram a equação 8:

$$RT \ln V_n = 2N(\gamma_S^d)^{1/2} a(\gamma_L^d)^{1/2} + C \quad (8)$$

sendo N o número de Avogadro, a a área superficial da molécula sonda e γ_L^d o componente dispersivo da energia de superfície da molécula sonda no estado líquido.

Como se pode verificar pela equação 8, o uso da série de n-alcenos como sonda, os quais interagem com o substrato sob investigação somente através das forças dispersivas, possibilita que γ_S^d possa ser obtido pela inclinação da reta obtida quando se plota $RT \ln V_n$ versus $a(\gamma_L^d)^{1/2}$ (AHFAT *et al.*, 2000; THIELMANN, 2004; VOELKEL, 2004; MATSUSHITA *et al.*, 2006). A reta obtida é linear e é usualmente chamada de “linha de referência” (BELGACEM; GANDINI, 1999).

Schultz *et al.*¹¹ (1987 apud BELGACEM; GANDINI, 1999) compararam os valores de γ_S^d determinados por ambos os métodos e encontraram uma concordância entre os valores obtidos quando se utilizou o valor de 6 \AA para a área seccional superficial do grupo CH_2 .

Gutiérrez, Osuna e Baráibar (2005) avaliaram a componente dispersiva da energia de superfície para o polietileno e para fibras de vidro e encontraram valores de 40 mJ.m^{-2} e 30 mJ.m^{-2} respectivamente.

¹⁰ SCHULTZ, J.; LAVIELLE, L.; MARTINI, C. *J. Chemie Phys.* 84, p.231, 1987 apud BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the surface of fibers and powders. In: **Interfacial Phenomena in Chromatography**. New York, Marcel Dekker, 1999, p. 59.

¹¹ SCHULTZ, J.; LAVIELLE, L.; MARTINI, C. *J. Chemie Phys.* 84, p.231, 1987 apud BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the surface of fibers and powders. In: **Interfacial Phenomena in Chromatography**. New York, Marcel Dekker, 1999, p. 59.

3.1.3.2 Determinação das Propriedades Ácido-Base

Além das interações dispersivas, sondas polares são injetadas para estudar as possíveis interações doador-aceptor com a superfície do sólido estudado. Estas interações apresentam um desvio com relação a linha de referência (linha obtida com os n-alcenos) e podem ser quantificadas pela energia livre, ΔG_A , de adsorção-dessorção da cada sonda polar (equação 9) (BELGACEM; GANDINI, 1999; FEKETE; MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2004).

$$\Delta G_A = \Delta G_A^D + \Delta G_A^{SP} = NaW_A^D + NaW_A^{SP} \quad (9)$$

A energia livre dispersiva de adsorção pode ser expressa como na equação 10:

$$\Delta G_A^D = NaW_A^D = RT \ln V_{n_{ref}} \quad (10)$$

Com a combinação das equações (1), (8) e (9) obtêm-se as equações 11 e 12:

$$RT \ln V_n = RT \ln V_{n_{ref}} + NaW_A^{SP} \quad (11)$$

ou

$$\Delta G_A^{SP} = NaW_A^{SP} = RT \left(\frac{\ln V_n}{\ln V_{n_{ref}}} \right) \quad (12)$$

onde V_n corresponde ao volume de retenção da sonda polar e $V_{n_{ref}}$ é obtido a partir da linha de referência dos n-alcenos, no valor de $\mathbf{a}(\gamma_L^d)^{1/2}$ correspondente a sonda polar usada.

Para estudar as características ácido-base da superfície do sólido por IGC, diferentes métodos são propostos (BELGACEM; GANDINI, 1999; FEKETE; MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2004; GUTIÉRREZ; OSUNA; BARÁIBAR, 2005). O mais simples consiste em estudar as interações específicas entre a superfície do sólido investigado e duas moléculas polares de referência, isto é, uma sonda com características doadoras e outra aceptora. O valor de ΔG determinado para cada sonda é relacionado ao valor de correspondente de AN_S e DN_S para o sólido (equações 13 e 14).

$$\Delta G_A^{SP}{}_{doador} \equiv AN_S \quad (13)$$

$$\Delta G_A^{SP}{}_{aceptor} \equiv DN_S \quad (14)$$

Assume-se que estes parâmetros descrevem respectivamente o caráter ácido e básico da superfície, e por isso a razão AN_S/DN_S (equação 15) indica a importância relativa entre eles (BELGACEM; GANDINI, 1999).

$$\left[\frac{\Delta G_A^{SP}{}_{doador}}{\Delta G_A^{SP}{}_{aceptor}} \right] = \left[\frac{AN_S}{DN_S} \right] \quad (15)$$

Lara e Schreiber¹² (1991 apud BELGACEM; GANDINI, 1999) propuseram uma escala para os valores obtidos para a razão AN_s e DN_s :

$$\begin{array}{ll} \frac{AN_s}{DN_s} \geq 1,1 & \text{Superfície ácida} \\ \frac{AN_s}{DN_s} \leq 0,9 & \text{Superfície básica} \\ 0,9 < \frac{AN_s}{DN_s} < 1,1 & \text{Superfície anfótera} \\ AN_s \approx DN_s \approx 0 & \text{Superfície neutra ou não polar} \end{array}$$

Um dos pares doador/aceptor mais utilizados é o tetraidrofurano(C_4H_8O)/clorofórmio($CHCl_3$) (BELGACEM; GANDINI, 1999).

Fekete, Móczó, Pukánszky (2004) determinaram a componente dispersiva da energia de superfície e o caráter ácido-base do $CaCO_3$, que é um material particulado utilizado como enchimento. Devido à sua elevada energia superficial, o $CaCO_3$ absorve água, que interfere nas medidas realizadas por IGC. Assim, as medidas foram realizadas em condições padronizadas (idênticas) para todas as amostras. Os resultados demonstraram que a superfície do $CaCO_3$ apresenta caráter fortemente básico e que o recobrimento deste material com ácido esteárico reduz significativamente sua basicidade, além de diminuir a sua energia superficial.

Heng et al. (2007) relataram as propriedades de fibras naturais como bambu, casca de milho, sisal, cânhamo, linho e celulose bacteriana. A componente dispersiva da energia de superfície dessas fibras naturais variou de 32 a 61 $mJ.m^{-2}$, sendo que foi observado o aumento desses valores conforme se aumentou o conteúdo de celulose na fibra. A maior basicidade também foi observada nas fibras com maior conteúdo de celulose.

Price et al. (2007) investigaram as mudanças na superfície da fibra de sisal após o tratamento com hidróxido de sódio. Os resultados mostraram uma diminuição na componente dispersiva da energia de superfície após o tratamento, de 24,2 $mJ.m^{-2}$ da não tratada para 19,4 $mJ.m^{-2}$ após o tratamento. Avaliando os resultados obtidos com as sondas ácido-base, observou-se que as fibras de sisal tratadas ou sem tratamento não apresentaram sítios fortemente ácidos ou básicos. A polaridade das fibras tratadas é ainda menor que o da fibra sem tratamento, demonstrando que o tratamento pode ter removido sítios polares da superfície da fibra.

¹² LARA, J.; SCHREIBER, H. P. **J. Coating Technol.**, 63, p.81, 1991 apud BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the surface of fibers and powders. In: **Interfacial Phenomena in Chromatography**. New York, Marcel Dekker, 1999, p. 63.

3.2 Caracterização dos Pré-Polímeros

3.2.1 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (Size Exclusion Chromatography - SEC)

Durante a síntese dos pré-polímeros ocorrem várias reações competitivas, resultando num produto com dispersividade de massa molar. A cromatografia de exclusão por tamanho (Size Exclusion Chromatography - SEC) corresponde a uma técnica que promove o fracionamento das cadeias poliméricas a partir do volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução (CANEVAROLO, 2004a). A SEC é uma técnica extensamente utilizada na caracterização de polímeros, pois fornece simultaneamente massas molares médias (M_n , M_w), polidispersividade (M_w/M_n) e a curva de distribuição de massas molares (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

A Massa Molar Numérica Média (M_n) é definida como sendo a massa molar de todas as cadeias, dividido pelo número total de cadeias, isto é, uma média numérica (CANEVAROLO, 2004a). Matematicamente, tem-se (Equação 16):

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\text{massa total do sistema}}{\text{número total de moléculas do sistema}} \quad (16)$$

A Massa Molar Ponderal Média (M_w) é outra maneira de se calcular a massa molar média, sendo que a massa das cadeias poliméricas presentes em cada fração é o item mais importante. De outra forma, pode-se dizer que a massa molar de cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo da média total (CANEVAROLO, 2004a). Matematicamente, tem-se (Equação 17):

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum w_i M_i}{w} \quad (17)$$

onde w_i é a massa da fração i .

Se todas as moléculas tiverem a mesma massa molecular, os valores de massa molar média serão iguais ($M_w = M_n$) e o polímero será monodisperso. A razão M_w/M_n , chamada de polidispersividade, indica quão disperso é o polímero, ou seja, quanto maior o valor dessa razão, maior o número de moléculas com massas molares diferentes.

Na análise por SEC a coluna de separação é preenchida com um gel (ou similar) que consiste de polímeros entrecruzados, ou material inorgânico poroso, inchado com o solvente. Uma solução diluída do polímero é injetada e carregada para a coluna ou uma série de

colunas, por um fluxo constante de solvente. As moléculas menores são capazes de entrar na maioria dos poros e têm, então, um caminho mais longo para percorrer na coluna. As moléculas maiores, que não têm acesso aos poros, são eluídas primeiro.

Conforme anteriormente mencionado, a SEC, a exemplo de outras técnicas cromatográficas, é uma técnica de separação. Para que esta técnica seja utilizada na determinação de massa molar de uma amostra polimérica é necessário construir inicialmente uma curva de calibração. Para tanto, utilizam-se padrões de polímeros monodispersos de massas molares conhecidas (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001). Quando existe um número suficiente de amostras de padrões (aproximadamente 10 diferentes massas molares) de um certo tipo de polímero, pode-se construir uma curva de calibração para uma determinada coluna e sistema solvente/polímero.

O polímero mais utilizado como padrão para SEC é o poliestireno, uma vez que amostras monodispersas com massa molar definida são facilmente obtidas através de polimerização aniônica. As amostras de poliestireno padrão são analisadas por SEC, nas mesmas condições em que serão analisadas as amostras de massa molecular desconhecida. Após a análise cromatográfica, o logaritmo da massa molecular do poliestireno utilizado como padrão é colocado em gráfico em função do volume de eluição, obtendo-se assim, a curva de calibração (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

3.3 Caracterização dos Termorrígidos e Compósitos

3.3.1 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod

A resistência ao impacto é considerada uma das mais importantes propriedades dos compósitos, tendo em vista a aplicação dos mesmos (HRISTOV; LACH; GRELLMANN, 2004). A resistência ao impacto se torna muito importante porque falhas devido a cargas repentinas são muito comuns em condições de serviço e ocorrem até mais freqüentemente quando as forças são aplicadas vagarosamente. Isto acontece porque as forças (cargas) de impacto são aplicadas tão rapidamente que as relaxações da estrutura molecular não acompanham o processo, resultando em fratura ocasionada pela quebra da cadeia e/ou separação das interfaces (CLEGG; COLLYER, 1993, PAIVA; TRINDADE; FROLLINI, 1999).

O ensaio de resistência ao impacto Izod é realizado através de máquinas utilizando martelo acoplado a um pêndulo. Os resultados são expressos em termos de energia cinética

consumida pelo pêndulo durante a ruptura do corpo-de-prova. A energia requerida para quebrar um corpo-de-prova é na realidade a soma de energias necessárias para deformá-lo, iniciar seu processo de fratura e propagá-lo ao longo da seção transversal do corpo-de-prova, e a energia gasta para arremessar partes do corpo-de-prova após a fratura, se for o caso (HAGE JUNIOR, 2004). A foto do equipamento utilizado para o ensaio de resistência ao impacto Izod é apresentada na Figura 23.

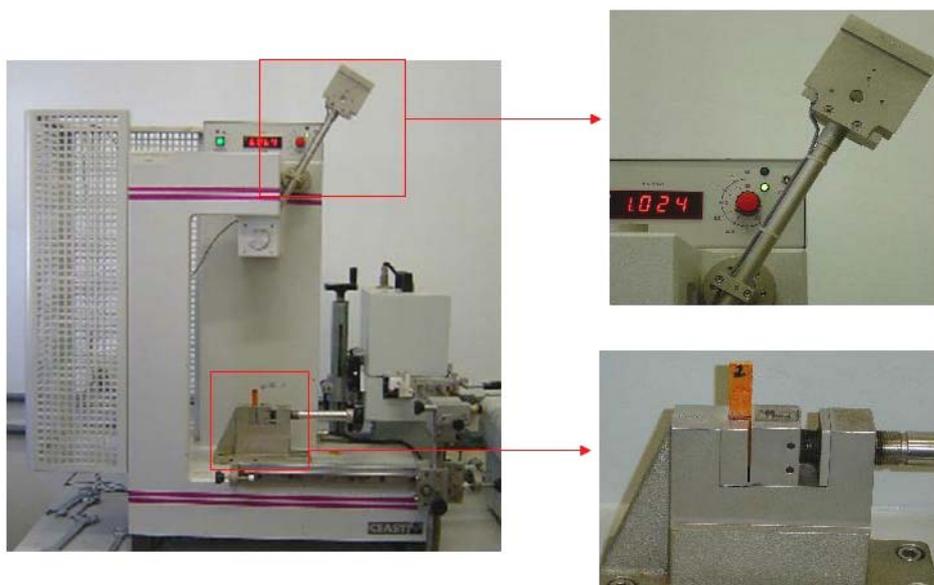


Figura 23 - Foto do equipamento utilizado no ensaio de impacto Izod. Destaque para o martelo, sistema digital de registro da energia de impacto e base onde se fixa o corpo-de-prova.

No caso da análise de compósitos, os principais mecanismos de falhas desses materiais que podem ser observados durante o ensaio de resistência ao impacto estão mostrados esquematicamente na Figura 24.

No mecanismo (1), conhecido como “pull-out”, ocorre o arrancamento da fibra de dentro da matriz, geralmente, após a propagação da trinca, ou seja, logo após a ocorrência do mecanismo (2), que é conhecido por “fiber bridging” e, na maioria dos casos, encontra-se em compósitos poliméricos reforçados com fibras frágeis, matrizes dúcteis e interface envolvendo interações intensas. Desta maneira, a trinca se propaga pela matriz e a fibra forma uma ponte interligando as duas superfícies da matriz fraturada. Por outro lado, a ponta da trinca dá origem a regiões com concentração de tensão até mesmo fora do plano de propagação da mesma. Estas tensões podem provocar o “debonding” (3) que se caracteriza pelo descolamento entre a fibra e a matriz, devido à presença de uma interface fraca. Este

mecanismo conduz ao rompimento da interação existente entre a fibra e a matriz. Essa região na qual se concentram tensões, poderá também levar à falha da fibra (4) devido à sua fragilidade (TITA, 2002).

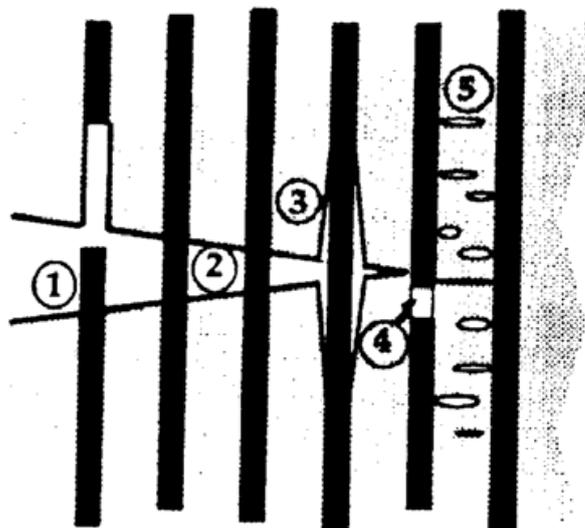


Figura 24 - Mecanismo de falha em compósitos: (1) “pull-out” ou arrancamento da fibra; (2) deslizamento (ou ancoramento) da fibra (“fiber bridging”); (3) descolamento (“debonding”); (4) falha da fibra; e (5) falha da matriz (TITA, 2002).

Devido à volatilização de subprodutos das reações, como a água, vazios podem ser gerados na matriz (5), ou até mesmo na interface entre a fibra e a matriz. Estes vazios podem atuar como pontos concentradores de tensão, facilitando a propagação de trincas quando a amostra é submetida a uma carga (MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2009).

3.3.2 Absorção de Água

Polímeros absorvem água quando expostos à umidade ou submersos em meio aquoso. O grau de absorção dependerá da polaridade do polímero, da habilidade de desenvolver ligação hidrogênio, da cristalinidade (quando se trata de polímero termoplástico), do grau de entrecruzamento (no caso de polímero termorrígido), dentre outros fatores ligados, por exemplo, ao processamento do material (ALVAREZ; FRAGA; VÁZQUEZ, 2004).

No caso de polímeros reforçados com fibras vegetais, a natureza hidrofílica destas fibras (principalmente consequência das hidroxilas presentes na celulose, hemicelulose e mesmo na lignina) aumenta a capacidade de absorção de água do material, quando comparado ao polímero isoladamente (KUMAR; SIDDARAMAIAH, 2006; GOUANVÉ *et al.*, 2007). Considerando que estes materiais podem ser expostos à umidade (ou mesmo submersos em

água) quando aplicados, estudos referentes à absorção de água se revestem de interesse acadêmico e prático (ALVAREZ; FRAGA; VÁZQUEZ, 2004; POTHAN; THOMAS, 2004). Dependendo da intensidade com que ocorra, a absorção de água pode levar a perda de estabilidade dimensional e modificações nas propriedades mecânicas, pois a água pode atuar como agente de plasticização (KUMAR; SIDDARAMAIAH, 2006; LEMAN *et al.*, 2008).

A matriz polimérica e a fibra vegetal normalmente diferem no comportamento referente à absorção de água, quando analisados individualmente. Estudos realizados com materiais compósitos reforçados com fibras vegetais mostraram que o modelo de difusão Fickiano é válido para o estudo da difusão de água nestes materiais (POTHAN; THOMAS, 2004). A penetração de umidade em materiais compósitos é conduzida por diferentes mecanismos, mas o principal consiste no de difusão. Além deste, um mecanismo de capilaridade pode envolver o fluxo de água para a interface fibra/matriz, além de transporte de água para vazios e microfendas gerados durante o processamento do material. O efeito total observado é consequência destes fatores, mas pode ser discutido considerando o modelo de difusão (COMYN, 1985; ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; PANTHAPULAKKAL; SAIN, 2007).

O mecanismo de difusão em polímeros pode ser classificado de acordo com a mobilidade das moléculas que se difundem comparadas com as mobilidades dos segmentos das cadeias. Neste sentido, três diferentes categorias de difusão podem ser consideradas (ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004):

1- A velocidade de difusão da molécula que penetra o meio é menor que a mobilidade de segmentos da cadeia polimérica. O equilíbrio no interior do material é rapidamente atingido, sendo mantido, independentemente do tempo transcorrido. Este caso corresponde a uma difusão que segue o modelo Fickiano

2- A velocidade de difusão da molécula que penetra o meio é maior que a de processos de relaxação dos segmentos da cadeia polimérica. Esta difusão é caracterizada pelo desenvolvimento de uma região em que o polímero está intumescido, que circunda uma região em que o polímero está no estado vítreo, não intumescido. Esta interface avança, à medida que a água se difunde, diminuindo o volume da região central (vítrea) até que todo o material esteja intumescido.

3- Uma situação anômala (não segue modelo Fickiano) acontece quando a mobilidade das moléculas que penetram no meio é comparável com as relaxações de segmentos da cadeia polimérica (caso intermediário entre 1 e 2).

A forma da curva definida pela equação 18 pode ser usada para definir o comportamento apresentado pela difusão de água nos compósitos (PANTHAPULAKKAL; SAIN, 2007).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (18)$$

sendo M_t correspondente ao conteúdo de água a um tempo t ; M_∞ correspondente ao conteúdo de água no equilíbrio; k e n correspondem a constantes.

Se a difusão acontece segundo o modelo Fickiano (caso 1) n é aproximadamente igual a 0,5 (ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; KUMAR; SIDDARAMAIAH, 2006). Se ocorrer conforme o caso 2, $n \geq 1$; para difusão anômala (caso 3), $0,5 < n < 1$.

A equação 19 em escala logarítmica torna-se (RAMIRES *et al.*, 2010; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2009):

$$\log \frac{M_t}{M_\infty} = \log k + n \log t \quad (19)$$

Substituindo-se os dados experimentais na equação 19 pode-se fazer o estudo cinético da difusão determinando-se k e n a partir do intercepto e da inclinação da parte linear da curva obtida.

Para tempos da ordem de $M_t / M_\infty \leq 0,5$, a equação 20 pode ser considerada, a partir da qual o coeficiente de difusão (D), um importante parâmetro do modelo de Fick, pode ser obtido:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (20)$$

sendo que L corresponde a espessura da amostra.

Da inclinação da parte linear da curva de M_t / M_∞ versus $t^{1/2} / L$ obtêm-se o coeficiente de difusão, D , o qual demonstra a habilidade das moléculas de água em penetrar dentro do compósito (PANTHAPULAKKAL; SAIN, 2007).

Na literatura são encontrados diversos trabalhos em que a absorção de água nos compósitos é avaliada (PAIVA; FROLLINI, 2002; TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002; RAZERA; FROLLINI, 2004; RAMIRES; FROLLINI, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2008; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2008, 2009; LEMAN *et al.*, 2008).

Panthapulakkal e Sain (2007) estudaram as propriedades da absorção de água em diferentes temperaturas para compósitos de matriz de polipropileno reforçados com fibras de cânhamo e híbrido de fibras de cânhamo e vidro. Os resultados demonstraram que os compósitos seguiram o modelo Fickiano de difusão; entretanto foi observado um pequeno

desvio em temperaturas mais altas, que pode ser atribuído a microfissuras desenvolvidas na interface e dissolução de substâncias de baixa massa molar presentes nas fibras naturais. O conteúdo de água absorvida no equilíbrio foi maior para o compósito reforçado somente com fibras de cânhamo, e a incorporação de porcentagens de fibra de vidro levou ao decréscimo da quantidade de água absorvida. O coeficiente de difusão dos compósitos aumentou com o aumento da temperatura. O valor de k permaneceu praticamente constante para todos os compósitos em cada temperatura, porém foi observado um aumento com o aumento da temperatura, indicando que com o aumento da temperatura a interação das moléculas de água com o compósito também aumentaram.

3.3.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica, DMTA, tem sido amplamente usada como uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópicos quanto molecular, por apresentar sensibilidade muito superior (por volta de três ordens de grandeza) quando comparado às técnicas convencionais de análise térmica (DSC, TMA, etc) (CANEVAROLO, 2004b).

Essa técnica fornece informações a respeito do módulo de elasticidade (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solicitação dinâmica. A partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência à propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento; obter dados sobre o grau de entrecruzamento (cura) e do efeito de modificadores, tenacificadores, cargas e outros aditivos; avaliar miscibilidade de blendas poliméricas, concentração dos componentes, bem como avaliar o grau de tensões internas congeladas em peças poliméricas moldadas (CANEVAROLO, 2004b).

Os materiais elásticos têm a capacidade de armazenar energia mecânica, sem dissipação de energia (obedecem a Lei de Hook). Por outro lado, fluidos viscosos têm a capacidade de dissipar energia, mas não de armazená-la (obedecem a Lei de Newton). Levando em conta a estrutura interna dos polímeros, seu alongamento é dividido em duas partes: uma totalmente recuperável, ou seja, elástica, devido ao alongamento dos novelos, e outro irre recuperável, ou seja, viscoso, devido ao deslizamento das macromoléculas (MICHAELI *et al.*, 1995). Por este motivo o comportamento mecânico dos polímeros é denominado viscoelástico, pois os mesmo têm características tanto de líquidos viscosos, como sólidos elásticos.

A análise térmica dinâmico-mecânica correlaciona a estrutura e as propriedades de sólidos e líquidos viscoelásticos por meio de seus módulos dinâmico de elasticidade e de amortecimento (CANEVAROLO, 2004b). Em particular, variações nesses parâmetros são estudadas em função da temperatura e frequência aplicada.

Quando uma tensão senoidal é aplicada a um sistema sólido elástico a deformação ocorre exatamente em fase com a tensão aplicada. Já um material completamente viscoso responderá com uma deformação atrasada (defasada) em 90° com relação à tensão aplicada.

Quando uma tensão é aplicada a materiais viscoelásticos, como é o caso dos polímeros, a deformação-resposta apresentará um comportamento simultâneo característico dos materiais elásticos e viscosos. Assim, ao ensaiar um polímero solicitando-o com uma tensão senoidal este apresentará uma deformação como resposta, também senoidal, porém atrasada (defasada) de um ângulo δ com relação à solicitação. Este atraso é o resultado do tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, ou ainda de grupos laterais ou parte deles. Assim, a deformação-resposta se apresentará fora de fase com relação à solicitação aplicada.

Em um ensaio com material viscoelástico, no qual uma tensão cíclica é aplicada tem-se (Equação 21):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(wt) \quad (21)$$

onde $\varepsilon(t)$ é a deformação a um dado tempo, ε_0 é a deformação na amplitude máxima, w é a frequência de oscilação e t é o tempo. A deformação máxima deve ser pequena, menor que 0,5% para que não se ultrapasse o limite de viscoelasticidade linear do material.

Como resposta a esta solicitação, a amostra responde com uma tensão também cíclica, que pode ser expressa pela equação 22:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(wt + \delta) \quad (22)$$

onde $\sigma(t)$ é a tensão a um dado tempo, σ_0 é a tensão máxima e δ é o ângulo de fase ou defasagem.

A equação da tensão resposta pode ser desenvolvida, aplicando-se a regra de $\text{sen}(A+B) = \text{sen} A \cos B + \text{sen} B \cos A$, e obtém-se a equação 23:

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\text{sen}(wt) \cos \delta + \cos(wt) \text{sen} \delta] \quad (23)$$

A tensão resposta pode ser então resolvida em duas componentes:

$\sigma' = \sigma_0 \text{sen}(wt) \cos \delta$: que é a componente em fase com a deformação e está relacionada à energia elástica armazenada.

$\sigma'' = \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta$: que é a componente fora de fase com a deformação e está relacionada à energia viscosa dissipada.

Dividindo-se cada uma dessas componentes da tensão resposta pela deformação senoidal aplicada, obtêm-se duas componentes em termos de módulo (Equações 24 e 25).

$$E' = \frac{\sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta}{\varepsilon_0 \sin(\omega t)} \quad (24)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta}{\varepsilon_0 \sin(\omega t)} \quad (25)$$

O módulo oriundo da componente de tensão resposta em fase com a deformação, E' , é denominado módulo de armazenamento. O módulo oriundo da componente de tensão resposta fora de fase com a deformação, E'' , é denominado módulo de perda. O módulo de armazenamento é a resposta elástica e corresponde a energia completamente recuperável e o módulo de perda é a resposta viscosa correspondendo à energia perdida através de movimentos internos.

A soma vetorial dos módulos fornece o módulo de elasticidade complexo do sistema E^* (Equação 26):

$$E^* = E' + iE'' \quad (26)$$

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo (e, portanto, totalmente recuperável) é denominada amortecimento, atrito interno ou tangente de perda $\tan(\delta)$, e é definida como (Equação 27):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (27)$$

Esta razão é muito útil na caracterização de sistemas poliméricos. Materiais mais rígidos irão apresentar valores de $\tan(\delta)$ menores enquanto materiais mais flexíveis irão apresentar valores de $\tan(\delta)$ maiores (CANEVAROLO, 2004b).

O amortecimento é um indicativo de quão longe está o comportamento do material viscoelástico do comportamento puramente elástico. Materiais com alto amortecimento dissipam muito da energia que foi usada para deformá-lo. Materiais com comportamento puramente viscoso (materiais Newtonianos como a água, por exemplo) são um caso extremo de total dissipação de energia em calor, tendo então, um amortecimento infinito ($\tan \delta = \infty$ ou $\delta = 90^\circ$). Por outro lado, um material perfeitamente elástico (por exemplo, uma mola ideal) não apresenta amortecimento ($\tan \delta = 0$). Materiais poliméricos apresentam um comportamento

intermediário entre estes dois extremos e são chamados de viscoelásticos, com $0 < \tan \delta < \infty$ sendo na prática $0,001 < \tan \delta < 3$. Quando $\tan \delta = 1$, o ângulo de defasagem é de 45° e os dois módulos são iguais (CANEVAROLO, 2004b).

A técnica de DMTA tem grande sensibilidade para detectar mudanças na mobilidade de segmentos da cadeia polimérica e na investigação da estrutura de fase e morfologia. Relaxações secundárias que ocorrem no estado vítreo podem ser facilmente estudadas, bem como processos de relaxações que ocorrem na temperatura de transição vítrea (T_g) (MURAYAMA, 1982).

Assim, usando essa técnica foi avaliado como o módulo de elasticidade muda em função da temperatura para os diversos materiais preparados. Foi avaliada também a temperatura de transição vítrea desses materiais. Esta técnica é também adequada para se avaliar a intensidade de interação na interface reforço/matriz, pois o módulo de armazenamento é diretamente proporcional a esta intensidade (POTHAN, THOMAS, 2003; WIELAGE *et al.*, 2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O tanino utilizado em substituição ao fenol na síntese da resina taninofenólica foi gentilmente cedido pela empresa Tanac (Montenegro, Rio Grande do Sul), sendo do tipo condensado, mais adequado que o hidrolisável, por possuir anéis fenólicos com maior número de posições livres para o ataque do eletrófilo, além de não ser facilmente hidrolisável, conforme já mencionado. A empresa Tanac tem o maior plantio individual do mundo de árvores do tipo Mimosa, a partir das quais taninos condensados são extraídos.

A lignina utilizada em substituição ao fenol na síntese das resinas lignofenólica e lignina-formaldeído foi gentilmente cedida pela Usina Dedini (Piracicaba, São Paulo), tendo sido extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo organossolve, utilizando etanol/água como solvente e catálise ácida (ácido sulfúrico). Neste processo, ocorre a sacarificação dos polissacarídeos, devido à alta temperatura e pressão empregadas, com a sua consequente solubilização junto com a lignina no meio solvente. Diferentemente dos outros processos organossolve, nesse a celulose tem as suas ligações rompidas, passando a açúcares, que ficam em solução com a lignina. A separação ocorre posteriormente através da retirada do etanol, com os açúcares permanecendo na água. Os açúcares são então fermentados, aumentando assim a produção do álcool. A lignina isolada passa por um processo de purificação e secagem (TANAKA, 2001). Antes da utilização, a lignina foi lavada com água quente (70°C durante 30 min com agitação mecânica) para retirar açúcares residuais e impurezas, como polioses, ceras e material inorgânico. Em seguida a lignina foi filtrada e seca em estufa com circulação de ar à 40°C, até massa constante.

As fibras lignocelulósicas de sisal e a celulose extraída de sisal foram gentilmente cedidas por Lwarcel (Lençóis Paulista, São Paulo). Antes do uso, as fibras lignocelulósicas de sisal foram colocadas em extrator do tipo soxlet com uma mistura de cicloexano/etanol (1:1, v/v) por 50 h, para a retirada de extrativos solúveis (ceras, terpenos, ácidos graxos). Após este período, as fibras foram lavadas com água destilada e secas em estufa de circulação de ar a 70°C, até massa constante. A celulose de sisal foi recebida na forma prensada, necessitando de prévia trituração em liquidificador (por aproximadamente 1 min) e em moinho de facas modelo MA 048 com peneira de aço inox de 10 mesh.

A celulose microcristalina (Avicel pH 101) utilizada foi gentilmente cedida por Valdequímica Produtos Químicos Ltda (São Paulo, SP).

Os demais reagentes utilizados na síntese dos pré-polímeros: glicoxal (marca Vetec, solução 40%), formaldeído (marca Synth, solução 37%), fenol (marca Synth, 99% de pureza), hidróxido de potássio (marca Synth, 97% de pureza), hexametenotetramina-HMTA (marca J. T. Baker, 99% de pureza) e resorcina (marca Vetec, 99% de pureza) foram utilizados como recebidos.

A massa molar viscosimétrica média da celulose microcristalina utilizada no presente trabalho é de $20.500 \text{ g mol}^{-1}$ e da celulose extraída de sisal é de $104.000 \text{ g mol}^{-1}$ (RAMOS, 2005).

4.2 Síntese dos Pré-Polímeros

Para a síntese dos pré-polímeros a lignina e o tanino foram utilizados como substitutos (parcial ou total) do fenol, enquanto o glicoxal foi utilizado em substituição ao formaldeído. A reação de síntese dos pré-polímeros ocorreu em um sistema constituído por um balão de vidro com 3 bocas, dotado de condensador para refluxo, haste de agitação em “meia-lua”, termômetro para controle contínuo da temperatura, agitador mecânico e manta de aquecimento (Figura 25).



Figura 25 - Foto do sistema de síntese dos pré-polímeros. (1) manta de aquecimento; (2) balão de reação de três bocas; (3) condensador; (4) termômetro; (5) haste de agitação; (6) agitador mecânico.

4.2.1 Síntese dos pré-polímeros em meio básico

4.2.1.1 Síntese do pré-polímero fenólico do tipo resol

A síntese do pré-polímero fenólico foi baseada nas condições estabelecidas em trabalhos anteriores (PAIVA; FROLLINI, 2006; RAZERA; FROLLINI, 2004). Adicionou-se ao balão de três bocas, com agitação (Figura 25), fenol, formaldeído (solução a 37%) e KOH, nas proporções em massa de 1,0: 1,38: 0,06, respectivamente. Cuidadosamente, aqueceu-se até 70°C e retirou-se o aquecimento. Pelo fato de a reação ser exotérmica, após 5 min a temperatura atingiu 97°C, retornando a 70°C após 40 min. Manteve-se então a reação por 1h, a 70°C. Resfriou-se à temperatura ambiente e adicionou-se HCl (37%), até pH 7,7.

4.2.1.2 Síntese do pré-polímero taninofenólico (tanino-fenol-formaldeído)

Para a síntese do pré-polímero contendo 40% em massa de tanino (em substituição ao fenol), usou-se a proporção de 1,38 de formaldeído:0,6 de fenol:0,4 de tanino:0,06 de KOH, em massa. Foram realizados diversos experimentos com variação de tempo e temperatura para determinar as condições ideais para a síntese do pré-polímero taninofenólico. Adicionou-se ao balão de três bocas, com agitação, o tanino e o formaldeído (solução a 37%), sendo em seguida adicionado KOH. Iniciou então uma reação exotérmica, sendo necessário efetuar o resfriamento, utilizando um banho de gelo até temperatura de 40°C. A reação foi mantida nesta temperatura por 30 min. Adicionou-se então o fenol ao balão de reação, aquecendo-se a 40°C, sendo mantida esta temperatura por mais 60 min. Resfriou-se à temperatura ambiente, com agitação, adicionando-se HCl 37% até pH 7,7.

4.2.1.3 Síntese do pré-polímero lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído)

Para a síntese do pré-polímero contendo 40% em massa de lignina (em substituição ao fenol), usou-se a proporção de 1,38 de formaldeído:0,6 de fenol:0,4 de lignina:0,06 de KOH, em massa. A lignina foi solubilizada no balão de reação em solução de KOH pH 9,0, agitando-se por 15 min. Em seguida, adicionou-se o formaldeído (solução 37%) e agitou-se por 15 min. Acrescentou-se o catalisador KOH agitando-se por mais 30 min. Em seguida, aqueceu-se até 70°C com agitação constante e manteve-se a reação à esta temperatura por 1h. Resfriou-se à temperatura ambiente, sempre com agitação. Desta forma, ocorreu a hidroximetilação da lignina. Adicionou-se, então, o fenol ao balão de reação, aquecendo-se a 86°C. Após cerca de 30 min a temperatura baixou para 70°C, sendo o sistema mantido nestas

condições por 1h. Resfriou-se à temperatura ambiente, com agitação, adicionando-se HCl 37% até pH 7,7.

4.2.1.4 Síntese do pré-polímero lignina-formaldeído

Para a síntese do pré-polímero em que o fenol foi totalmente substituído pela lignina, utilizou-se a proporção de 1,38 de formaldeído:1,0 de lignina:0,075 de KOH, em massa. A lignina foi solubilizada diretamente no formaldeído (solução 37%) em um béquer de 1L, com agitação durante 15 min, em temperatura ambiente. Posteriormente transferiu-se para o balão de reação (balão de 3 bocas) e adicionou-se o KOH, sendo o sistema agitado por mais 45 min. Mediu-se então o pH. Aqueceu-se então o sistema, com agitação constante, até a temperatura de 97°C, mantendo-se o sistema nesta temperatura por 2h. Após esse tempo o aquecimento foi desligado. Quando o sistema atingiu a temperatura de 60°C, neutralizou-se com HCl (37%) até pH 7,7.

4.2.1.5 Síntese do pré-polímero glioxal-fenol

O estudo para a obtenção do pré-polímero glioxal-fenol, bem como sua caracterização foi realizada durante o estágio de seis meses realizado na Université de Bordeaux 1, na Unité Sciences du Bois et des Biopolymères (Bordeaux, França), sob a supervisão do Prof. Alain Castellan.

Após diversas tentativas, as proporções molares definidas para a síntese do pré-polímero glioxal-fenol (no qual o formaldeído foi totalmente substituído pelo glioxal) foram de 1,6 de glioxal:1,0 de fenol:0,136 de KOH. No balão de reação foram adicionados o fenol e o KOH. Em seguida, adicionou-se vagarosamente o glioxal (solução 40%) mantendo-se agitação constante. Após a total mistura, o sistema foi aquecido, sob agitação, até a temperatura de 100°C, sendo o sistema mantido nestas condições durante 2h.

4.2.2 Síntese dos pré-polímeros em meio ácido

4.2.2.1 Síntese do pré-polímero fenólico do tipo novolaca

Para a síntese do pré-polímero fenólico do tipo novolaca a proporção molar dos reagentes foi de 0,7 mol de formaldeído:1,0 mol de fenol e 3,5% em massa de ácido oxálico com relação ao fenol. No balão de reação adicionou-se o fenol e o ácido oxálico e aqueceu-se a 95°C. Adicionou-se então o formaldeído vagarosamente, levando 35 min para completar a

adição. Deixou-se reagir durante 2h, sempre mantendo a temperatura a 95°C. Após o término da reação esta foi neutralizada com hidróxido de amônio 25% até pH 5.

4.2.2.2 Síntese do pré-polímero glioxal-fenol novolaca

Para a síntese do pré-polímero glioxal-fenol novolaca foram utilizadas duas diferentes proporção de reagentes, visando avaliar o efeito desta variação nas propriedades dos compósitos preparados a partir destes pré-polímeros:

4.2.2.2.1 Síntese do pré-polímero glioxal-fenol novolaca com proporção 0,23:1

Para esta primeira síntese do pré-polímero glioxal-fenol novolaca a proporção molar dos reagentes foi de 0,23 mol de glioxal:1,0 mol de fenol e 3,5% em massa de ácido oxálico com relação ao fenol. No balão de reação adicionou-se o fenol e aqueceu-se a temperatura de 125°C. Quando a temperatura atingiu 125°C adicionou-se o ácido oxálico. Após a homogeneização da mistura iniciou-se a adição lenta do glioxal, gota-a-gota, levando em torno de 3 horas até completar a adição. Deixou-se reagir então durante 7 h mantendo sempre a temperatura de 125°C. Após o término da reação resfriou-se à temperatura ambiente e adicionou-se hidróxido de amônio 25% até pH 5.

4.2.2.2.2 Síntese do pré-polímero glioxal-fenol novolaca com proporção 0,5:1

Nesta outra síntese do pré-polímero glioxal-fenol novolaca a proporção molar dos reagentes foi de 0,5 mol de glioxal:1,0 mol de fenol e 3,5% em massa de ácido oxálico com relação ao fenol. O procedimento adotado para a síntese foi o mesmo apresentado no item anterior (4.2.2.2.1).

4.3 Eliminação da Água nos Pré-Polímeros

Antes da preparação dos termorrígidos e compósitos, as soluções dos pré-polímeros fenólicos, lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído), taninofenólico e glioxal-fenol (resol e novolaca) foram submetidos à evaporação, sob pressão reduzida, à 40°C, durante cerca de 5h, em rota-evaporador. Após este tempo, não se observou mais condensação de voláteis. As resinas foram então colocadas em recipiente vedado e armazenadas em temperatura de aproximadamente 10°C para posterior utilização. No caso do pré-polímero taninofenólico, a moldagem ocorreu no mesmo dia em que foi realizada a eliminação de água, pois quando este é armazenado, após a eliminação de água, ocorre a gelificação da resina.

Para o pré-polímero lignina-formaldeído a eliminação da água não foi realizada no rota-
evaporador sob pressão reduzida porque se observou a cura do pré-polímero durante este
processo. Adotou-se então um procedimento previamente descrito por Razera (2006) no qual
a eliminação da água foi conseguida através da centrifugação. O pré-polímero foi
centrifugado em 8 etapas de 30 min a 7.500 rpm. Após cada etapa de centrifugação a fase
aquosa foi eliminada do meio. Após total eliminação de água, via centrifugação, a resina
lignina-formaldeído foi colocada num recipiente vedado e armazenada em temperatura de
aproximadamente 10°C.

4.4 Preparação dos Termorrígidos e Compósitos

4.4.1 Adição do agente acelerador de cura ou agente de entrecruzamento

As resinas fenólica do tipo resol, lignofenólica, taninofenólica e glioxal-fenol obtida em
meio básico foram colocados num béquer, sobre uma placa de aquecimento e com um
agitador mecânico acoplado. Aqueceu-se a 40°C e adicionou-se, gradativamente, com
agitação, 10% em massa do agente acelerador de cura, resorcinol, em relação à massa da
resina. A agitação e aquecimento foram mantidos durante 30 min.

A mistura da resina lignina-formaldeído com o agente acelerador de cura, resorcinol, foi
realizada através da pulverização da resina e do resorcinol utilizando um almofariz e pistilo.
Todos os materiais utilizados foram previamente acondicionados em geladeira e a mistura foi
realizada sob banho de gelo.

As resinas fenólica do tipo novolaca e glioxal-fenol novolaca, obtida em meio ácido,
foram colocadas num béquer, sobre uma placa de aquecimento, acoplando-se um agitador
mecânico. Adicionou-se, com agitação, 10% ou 15% em massa do agente de
entrecruzamento, hexametenotetramina (HMTA), em relação à massa da resina. A resina
obtida em meio ácido é um termoplástico, por isso é necessária a adição do agente de
entrecruzamento, HMTA, para a obtenção do termorrígido depois de finalizado o ciclo de
cura. A resina com HMTA foi aquecida a 40°C durante 20 min mantendo-se agitação
constante.

4.4.2 Mistura do agente de reforço

Para a moldagem dos termorrígidos, a resina misturada ao agente acelerador de cura ou
agente de entrecruzamento foi diretamente vertida no molde metálico. Já para a moldagem

dos compósitos, foi realizada uma etapa prévia de mistura da resina (com agente acelerador de cura ou agente de entrecruzamento) com o agente de reforço e só então o sistema reforço/matriz foi colocado no molde metálico.

Antes de preparar os compósitos, as fibras lignocelulósicas de sisal (3 cm de comprimento e distribuição aleatória na matriz), a celulose extraída do sisal e a celulose microcristalina foram previamente secas em estufa de circulação de ar à 105°C por no mínimo 4 h. No caso dos compósitos de matriz lignina-formaldeído reforçados com fibras de sisal, após a etapa de secagem as fibras foram embaladas em saco plástico e colocadas em geladeira durante 2 h, a fim de atingirem a mesma temperatura de acondicionamento da resina que as impregnaria.

Para a moldagem dos compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal a etapa de mistura da resina (com agente acelerador de cura ou agente de entrecruzamento) com a fibra foi realizada em um misturador desenvolvido especialmente para a linha de pesquisa em que o presente projeto se insere (Empresa JVJ, Pardinho, SP) (Figura 26). Este sistema foi projetado segundo a perspectiva de se buscar uma impregnação fibra/resina mais eficiente que a verificada por mistura manual ou com o agitador mecânico (PAIVA, 2001). A impregnação da fibra pela matriz foi realizada durante 20 min através da rotação do compartimento de mistura (Figura 26). Após esse tempo, a mistura fibra/matriz foi colocada no molde metálico contendo uma camada de cera de carnaúba (agente desmoldante).

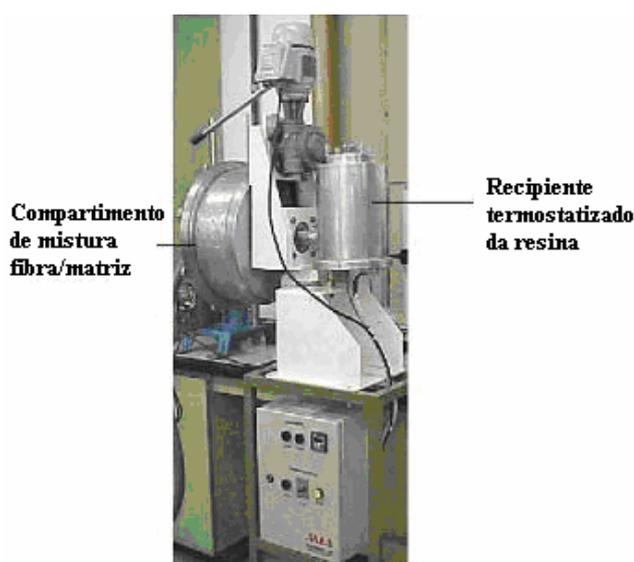


Figura 26 - Foto do misturador utilizado para impregnação das fibras com a matriz.

Para a moldagem dos compósitos reforçados com celulose extraída de sisal e celulose microcristalina, a mistura foi realizada em um moinho de facas. A resina foi misturada ao agente

de reforço em pequenas quantidades até que todo o material estivesse homogeneamente disperso. Em seguida a mistura foi vertida no molde metálico.

No caso dos compósitos de matriz glicolal-fenol novolaca (obtida em meio ácido) reforçados com celulose microcristalina a adição do agente de reforço ocorreu de dois modos diferentes:

I. a celulose microcristalina foi adicionada à matriz logo no início da reação de preparação do pré-polímero, visando a ocorrência de uma possível hidrólise da celulose em meio ácido, o que leva à diminuição do tamanho médio de partículas. Assim, tanto as etapas de evaporação como de adição do agente de entrecruzamento ocorreram já na presença do material de reforço.

II. a celulose microcristalina foi adicionada antes da moldagem, ou seja, após realizadas as etapas de reação, evaporação e adição do agente de entrecruzamento à resina. A mistura reforço/resina foi realizada utilizando-se um agitador mecânico.

4.4.3 Moldagem dos termorrígidos e compósitos

Os termorrígidos e compósitos foram moldados por compressão e aquecimento controlados, em molde portátil constituído de duas placas, nas quais foram embutidas resistências elétricas (Figura 27). As dimensões do molde eram de 30,2 cm de comprimento, 14,1 cm de largura e 0,47 cm de espessura. No carregamento do molde a resina correspondia a um líquido viscoso, ocorrendo o entrecruzamento (cura) quando o molde foi aquecido e comprimido com o uso de uma prensa hidráulica (Figura 28).

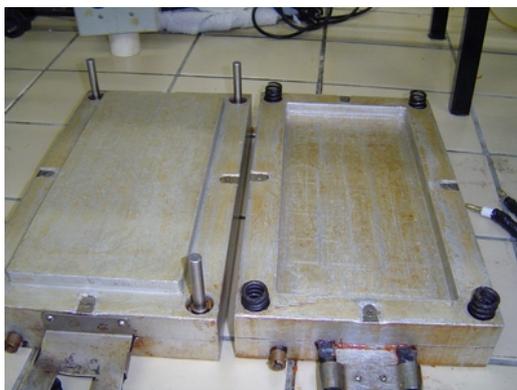


Figura 27 - Foto do molde metálico utilizado para a preparação dos termorrígidos e compósitos.

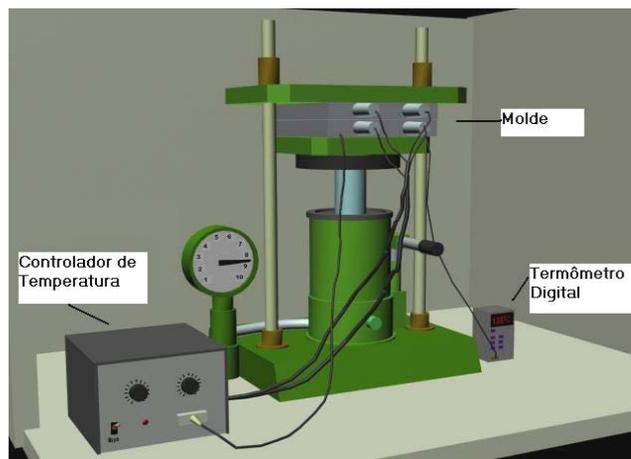


Figura 28 - Representação do sistema utilizado para a moldagem por compressão.

Os ciclos de cura adotados foram baseados em estudos prévios (TRINDADE *et al.*, 2005; PAIVA; FROLLINI, 2006; RAZERA, 2006; RAMIRES *et al.*, 2010; FROLLINI *et al.*, 2008) e foram diferentes para cada tipo de matriz.

O ciclo seguido para a cura dos termorrígidos e compósitos de matriz fenólica do tipo resol é apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 - Ciclo de cura para a obtenção dos termorrígidos e compósitos de matriz fenólica do tipo resol

Temperatura(°C)	Tempo (min)	Força (ton)
75	60	0
85	90	0
95	30	10
105	30	16
115	60	16
125	90	16

O ciclo seguido para a cura dos termorrígidos e compósitos de matriz lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído) é apresentado na Tabela 2:

Tabela 2 - Ciclo de cura para a obtenção dos termorrígidos e compósitos lignofenólicos (lignina-fenol-formaldeído)

Temperatura(°C)	Tempo (min)	Força (ton)
50	15	0
65	60	10
80	90	16
95	30	16
105	30	16
115	60	16
125	90	16

O ciclo seguido para a cura dos termorrígidos e compósitos de matriz taninofenólica é apresentado na Tabela 3:

Tabela 3 - Ciclo de cura para a obtenção do termorrígido e compósitos taninofenólicos

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Força (ton)
40	30	0
50	60	10
85	90	16
125	120	16
150	120	16

O ciclo seguido para a cura dos compósitos de matriz lignina-formaldeído é apresentado na Tabela 4:

Tabela 4 - Ciclo de cura para a obtenção dos compósitos lignina-formaldeído

Temperatura(°C)	Tempo (min)	Força (ton)
50	90	0
65	60	2
80	60	16
95	30	16
105	30	16
115	60	16
125	120	16

Para os compósitos de matriz glioxal-fenol obtida em meio básico foram realizados dois ciclos de cura atingindo temperaturas máximas diferentes. Os ciclos de cura são apresentados nas Tabelas 5 e 6:

Tabela 5 - Ciclo de cura 1 para a obtenção do compósito glioxal-fenol em meio básico

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Força (ton)
75	60	0
85	60	0
100	60	2
115	90	10
125	120	16
150	120	16

Tabela 6 - Ciclo de cura 2 para a obtenção do compósito glicoxal-fenol em meio básico

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Força (ton)
75	30	0
85	60	0
100	90	2
115	120	10
150	120	16
180	120	16

O ciclo seguido para a cura dos compósitos de matriz fenólica do tipo novolaca e glicoxal-fenol obtida em meio ácido é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Ciclo de cura para a obtenção dos compósitos fenólicos do tipo novolaca e glicoxal-fenol em meio ácido

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Força (ton)
65	15	0
90	30	0
115	60	2
140	60	10
160	60	16
180	90	16

Após terminado o ciclo de cura, deixou-se o molde resfriar até atingir a temperatura ambiente, mantendo-se a pressão constante. Em seguida, desmoldou-se os termorrígidos e compósitos na forma de placas.

4.5 Caracterizações

4.5.1 Lignina, Tanino e Pré-polímero

4.5.1.1 Acetilação da lignina

A lignina passou por esta modificação (acetilação) porque os sinais dos prótons dos grupos hidroxila não são observáveis no espectro de ^1H RMN da lignina, porém os sinais dos prótons dos grupos acetila introduzidos podem ser detectados e referenciados às hidroxilas aromáticas e alifáticas. Além disso, a acetilação contribui para desagregar as moléculas da lignina facilitando a obtenção do espectro (HOAREAU, 2005).

A lignina foi acetilada numa mistura de piridina e anidrido acético na proporção volumétrica de 1:1, durante 16 h à temperatura de 60°C . Após esse período, foi adicionado metanol para reagir com o anidrido acético durante 3 h em refluxo. Em seguida o acetato de metila formado foi evaporado. A piridina foi evaporada por co-destilação com tolueno, e por último, o excesso de tolueno foi co-destilado com metanol. A lignina acetilada foi então seca sob vácuo na presença de anidrido fosfórico.

A acetilação introduz um grupo acila em substituição à hidroxila na estrutura da lignina. O mecanismo de acetilação das ligninas é apresentado na Figura 29.

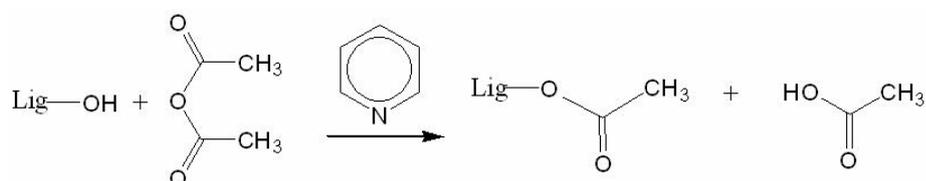


Figura 29 - Acetilação da lignina (Lig).

4.5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O espectro de RMN de ^1H da lignina acetilada foi obtido em equipamento Bruker AC 250 à 300K, utilizando tubos de 5 mm e CDCl_3 como solvente. Os deslocamentos químicos foram referenciados ao sinal residual do CDCl_3 em 7,26 ppm. O espectro de RMN de ^{13}C da lignina foi obtido em equipamento Bruker DPX-400 à 300K, usando tubos de 10 mm e DMSO-d_6 como solvente, sendo necessários a acumulação de 20000 varreduras. Os deslocamentos químicos foram referenciados ao sinal residual do DMSO em 39,52 ppm. Previamente à análise de RMN ^{31}P , a lignina foi derivatizada segundo o procedimento descrito por Argyropoulos *et al.* (2002). Um solvente composto pela mistura de piridina e CDCl_3 (1,6:1, v/v), seco com peneira molecular, foi usado como solução estoque. Além disso,

uma solução de acetil-acetonato de cromo (III) em piridina/ CDCl_3 (5mg/mL) foi adicionado para atuar como agente de relaxamento na solução estoque. A lignina foi fosforilada com 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxofosfolano. Colesterol (43 mg/mL) foi usado como padrão interno. Uma amostra de 30 mg de lignina foi dissolvida em 0,5 mL de DMF em um frasco de vidro selado com parafilme. Então 0,3 mL de solução estoque piridina CDCl_3 foi adicionada, seguida da adição das soluções de 0,1 mL do padrão interno e do reagente de repouso. Nesta mistura, o reagente de fosforilação (0,1 mL) foi adicionado e o frasco firmemente fechado, foi agitado durante 30min para assegurar uma mistura completa.

Para o pré-polímero glioxal-fenol obtido em meio básico os espectros de RMN (Ressonância Magnética Nuclear) de ^1H , de ^{13}C , DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) e 2D (bidimensional) foram obtidos em equipamento Bruker Avance 300 à 300K utilizando metanol como solvente. Os deslocamentos químicos foram referenciados ao sinal residual do metanol (^1H $\delta=3,31$ ppm e ^{13}C $\delta=49,0$ ppm).

Para os pré-polímeros fenólico, lignofenólico e taninofenólico, e para o tanino, os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em equipamento Bruker AC-200 à 300K, em tubos de 5mm, usando $\text{DMSO-}d_6$ como solvente. Os deslocamentos químicos foram referenciados ao sinal residual do $\text{DMSO-}d_6$ (^1H $\delta=2,5$ ppm e ^{13}C $\delta=39,52$ ppm).

Para o pré-polímero lignina-formaldeído o espectro de RMN de ^1H foi obtido em equipamento Bruker AC 250 à 300K, utilizando tubos de 5mm e $\text{DMSO-}d_6$ como solvente. Os deslocamentos químicos foram referenciados com relação ao sinal do DMSO em 2,50 ppm. O espectro de RMN de ^{13}C foi obtido em equipamento Bruker DPX-400 à 300K, usando tubos de 10mm e $\text{DMSO-}d_6$ como solvente, sendo necessário a acumulação de 20000 scans. Os deslocamentos químicos foram referenciados ao sinal residual do DMSO em 39,52 ppm.

4.5.1.3 Espectroscopia na região de Infravermelho (IV)

Os espectros na região de infravermelho do tanino e dos pré-polímeros foram obtidos em aparelho da marca BOMEM, modelo MB-102, no intervalo da região do infravermelho de 4000 a 500 cm^{-1} . O espectro da lignina foi obtido utilizando espectrômetro Perkin-Elmer Paragon 1000 PC. Os pré-polímeros foram analisados após deposição sobre pastilha de silício, devido a maior praticidade de espalhar o material resinoso sobre essa pastilha. Já o tanino e a lignina, que correspondem a material sólido, foram analisados utilizando pastilhas de KBr. As amostras de tanino e lignina foram misturadas ao KBr seco (1mg amostra:100mg KBr) e prensadas sob vácuo para formar as pastilhas que foram posteriormente analisadas.

4.5.1.4 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

A massa molar média da lignina, do tanino e dos pré-polímeros foi determinada por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), utilizando um cromatógrafo líquido HP-SEC, da marca Shimadzu. Este cromatógrafo estava equipado com bomba (modelo LC-10AD), controlador de sistema (modelo SCL-10 A), detector de índice de refração diferencial (modelo RID 6 A), detector espectrofotométrico UV-Visível (modelo SPD- 10AV), forno para coluna (modelo CTO-10A), processador de dados- Cromatopac (modelo C-R7AE) e injetor de amostras / 20 μ L – Rheodyne (modelo 7125). As análises foram realizadas nas seguintes condições:

Colunas: pré-coluna PLgel + 3 colunas em série Plgel 500 A + 10³ A + 10⁴ A (Polymer Laboratories) (7,5 mm DI x 300 mm)

Enchimento: gel de poli(estireno/divinilbenzeno) – PS/DVB (10 μ ou 6 μ)

Limite de exclusão da coluna: 100 – 700.000 (PS)

Eluente: THF (Tedia / grau HPLC)

Fluxo: 1,0 mL min⁻¹

Pressão: 72 Kgf cm⁻²

Detector: UV/ 254 nm

Temperatura: 35°C

Loop: 20 μ m

Curva de calibração: padrões de poliestireno com M_w 770.000, 330.000, 195.000, 66.000, 30.300, 22.000, 11.600, 7.000, 5.050, 2.950, 1.700, 1.060, 580, 106.

Os dados foram tratados com GPC Software para CLASS-LC10.

4.5.1.5 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. As amostras, com massa de 8,0 a 10,0 mg, foram colocadas em panela de platina e aquecidas de 25 a 800°C com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 mL min⁻¹.

4.5.1.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises DSC foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-50. As amostras, com massa de 6,0 a 8,0 mg, foram colocadas em porta amostra de alumínio

selado de alta pressão e aquecidas de 25 a 500°C com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 mL min⁻¹.

4.5.2 Fibras Naturais

4.5.2.1 Determinação do teor de umidade

Essa determinação foi realizada em triplicata de acordo a Norma ABNT - NBR9656. Pesou-se 1,0g de amostra em pesa filtro e colocou-se em estufa a 105 ± 2°C durante 4h. Resfriou-se em dessecador contendo sílica e pesou-se. Determinou-se então, o teor de umidade usando a equação 28:

$$\% \textit{Umidade} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (28)$$

sendo: % *Umidade* = umidade expressa em % da massa inicial da amostra

m_1 = massa inicial da amostra (amostra úmida) (g)

m_2 = massa da amostra seca (g)

4.5.2.2 Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada em triplicata e foi baseada na Norma TAPPI T211. Colocou-se em cadinhos, previamente tarados a 600°C, 1g de amostra e aqueceu-se em bico de Bunsen até ocorrer a combustão lenta das amostras. Os cadinhos foram, então, levados a mufla a 600°C por 3h. Resfriou-se em dessecador contendo sílica e determinou-se o teor de cinzas por diferença de massas de acordo com a equação 29:

$$\% \textit{Cinzas} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (29)$$

sendo: % *Cinzas* = teor percentual de cinzas

m_1 = massa(g) de cinzas

m_2 = massa (g) de amostra seca

4.5.2.3 Determinação do teor de lignina

A determinação do teor de lignina foi realizada em triplicata, utilizando-se o método de lignina Klason - TAPPI T13M-54. Este método é baseado na separação da lignina após hidrólise dos polissacarídeos com o uso de ácido sulfúrico (72%).

4.5.2.3.1 Determinação do teor de lignina Klason insolúvel em meio ácido

Pesou-se 1g de amostra previamente seca em estufa e transferiu-se para um almofariz onde foi adicionado 15,0 mL de ácido sulfúrico 72%. Estas amostras foram maceradas cuidadosamente e deixadas reagir em temperatura ambiente por 24h. Após esse tempo, a mistura foi transferida para um balão de 1,0 L, adicionou-se 560 mL de água destilada. O sistema foi aquecido e mantido em refluxo por 4h. A lignina insolúvel foi então filtrada em funil de vidro sinterizado nº4 (previamente seco e pesado). O filtrado foi coletado para posterior análise de lignina Klason solúvel. Após a filtragem, o funil sinterizado contendo a lignina insolúvel foi seco em estufa a 105°C por 24h. O funil foi então resfriado em dessecador e pesado. A porcentagem de lignina Klason insolúvel foi calculada de acordo com a equação 30:

$$\%Lignina = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (30)$$

sendo: % Lignina = teor percentual de lignina Klason insolúvel

m_1 = massa (g) de lignina Klason insolúvel

m_2 = massa (g) de amostra seca

4.5.2.3.2 Determinação do teor de lignina Klason solúvel em meio ácido

A quantidade de lignina solubilizada em meio ácido foi analisada por espectroscopia na região do ultravioleta (UV). As absorvâncias das amostras de filtrado foram medidas em comprimentos de onda de 280 e 215 nm. A concentração de lignina Klason solúvel, em $g L^{-1}$, foram calculadas segundo a equação 31:

$$C(g L^{-1}) = \frac{4,53 \times (A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (31)$$

sendo: $C (g L^{-1})$ = concentração, em $g L^{-1}$, de lignina Klason solúvel em meio ácido

A_{215} = valor da absorvância a 215 nm

A_{280} = valor da absorvância a 280 nm

A concentração total de lignina nas amostras foi obtida pela soma do teor de lignina Klason insolúvel em meio ácido e do teor de lignina Klason solúvel em meio ácido.

4.5.2.4 Determinação do teor de holocelulose (celulose + hemicelulose)

A holocelulose corresponde à fração de celulose e hemicelulose (poliose) juntas. A determinação do teor de holocelulose foi realizada em triplicata de acordo com a norma

TAPPI T19 m-54. Em um erlenmeyer de 250 mL adicionou-se cerca de 3,0g de amostra moída e seca, 120 mL de água destilada. Tampou-se com outro erlenmeyer pequeno e colocou-se o conjunto em banho termostaticado a temperatura de 70°C. Quando a temperatura atingiu 70°C adicionou-se 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio e manteve-se sob agitação constante, com auxílio de agitador magnético. Após 1h, adicionou-se mais 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. Repetiu-se o procedimento. Ao final de 3 h a mistura foi resfriada para a temperatura de 10°C. A mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado (previamente tarado). Lavou-se o material retido no funil (holocelulose) com água destilada até a neutralização do filtrado. Em seguida lavou-se a holocelulose com metanol e secou-se em estufa de circulação de ar a 105°C. Resfriou-se em dessecador e pesou-se até atingir massa constante. Calculou-se a porcentagem de holocelulose de acordo com a equação 32:

$$\%Holocelulose = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (32)$$

sendo: % *Holocelulose* = porcentagem do teor de holocelulose

m_1 = massa (g) de holocelulose

m_2 = massa (g) de amostra inicial seca

4.5.2.5 Determinação do teor de α -celulose

A determinação do teor de celulose foi realizada com as amostras resultantes da determinação do teor de holocelulose e foi realizada em triplicata. Colocou-se 1,0g de amostra de holocelulose num almofariz e adicionou-se 10ml de solução de NaOH 17,5%. Deixou-se em repouso por 2 min e triturou-se por 8 min. Adicionou-se então mais 10,0 mL de solução de NaOH 17,5% e deixou-se em repouso por mais 20 min. Adicionou-se então 40 mL de água destilada e filtrou-se a vácuo em funil de vidro sinterizado (previamente tarado). Lavou-se o material retido (celulose) com água destilada até neutralizar. Lavou-se então com 200 mL de ácido acético diluído (20%) e com mais 200 mL de água destilada. Secou-se em estufa de circulação de ar a 105°C. Resfriou-se em dessecador e pesou-se. A determinação do teor de celulose foi feito de acordo com a equação 33:

$$\%Celulose = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (33)$$

sendo: % *Celulose* = porcentagem do teor de celulose

m_1 = massa (g) de celulose (seca)

m_2 = massa (g) de holocelulose (seca)

4.5.2.6 Determinação do índice de cristalinidade (Ic)

O índice de cristalinidade das fibras foi determinado através das medidas de difração de raio-X. Essas medidas foram realizadas em um difratômetro da marca RIGAKU Rotaflex, modelo RU-200B, utilizando-se um tubo de cobre, com comprimento de onda $K\alpha = 1,541 \text{ \AA}$, e filtro de níquel. As amostras foram colocadas em suporte e analisadas em forma de pó.

Os índices de cristalinidade foram obtidos pelos valores de intensidade (eixo y) observados no gráfico de intensidade versus ângulo de difração e relacionando-se com a equação 1, sem a utilização de métodos de integração e deconvolução. As principais características que diferem cada forma polimórfica (região cristalina e não cristalina) da celulose, macromolécula que confere cristalinidade às fibras lignocelulósicas, são as difrações próximas aos ângulos de Bragg (2θ). Assim, tanto para a celulose (de sisal e microcristalina) como para a fibra lignocelulósica de sisal, o índice de cristalinidade foi determinado pela equação 34:

$$\%Ic = \frac{(I_{22^\circ} - I_{18^\circ})}{I_{22^\circ}} \times 100 \quad (34)$$

sendo, %Ic = porcentagem de cristalinidade

I_{22° = intensidade em 22° (ângulo de Bragg, 2θ)

I_{18° = intensidade em 18° (ângulo de Bragg, 2θ)

4.5.2.7 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de tração das fibras lignocelulósicas de sisal foram realizados em equipamento DMA, modelo 2980 da TA Instruments. As fibras foram previamente secas em estufa de circulação de ar, a 105°C durante 4h. As análises foram então realizadas nas seguintes condições:

Rampa de força: $1 \text{ Newton min}^{-1}$ até 15 Newton

Pré-carga: 1 Newton

Módulo: Força controlada

Comprimento médio da amostra: 15 mm

Garra: Tensão para filme (apropriada também para fibras)

4.5.2.8 Espectroscopia na região de Infravermelho (IV)

Os espectros na região de infravermelho foram obtidos em aparelho da marca BOMEM, modelo MB-102, no intervalo da região do infravermelho de 4000 a 500 cm^{-1} , usando-se pastilhas de KBr (1mg amostra/100mg KBr), sendo as amostras e o KBr secos anteriormente em estufa convencional e em estufa à vácuo a temperatura de 60°C.

4.5.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície das fibras naturais foram analisadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss-Leica, modelo 440, aceleração de elétrons de 20kV. As amostras foram coladas em porta-amostra de alumínio usando fita de carbono, foram pintadas com tinta-prata e posteriormente revestidas com uma fina camada de ouro (20 μm).

4.5.2.10 Cromatografia Gasosa Inversa (IGC)

Para as análises de IGC foi utilizado um cromatógrafo Gas Chromatograph GC-17A, marca Shimadzu. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte (N_2) e detector de ionização de chama (FID), nas seguintes condições:

Temperatura do injetor: 150°C

Temperatura do detector: 150°C

Temperaturas das colunas: 30°C (colunas preenchidas com fibras de sisal, celulose de sisal e celulose microcristalina) e 50°C (colunas preenchidas com termorrígidos)

Fluxo do gás de arraste (N_2): 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

As colunas cromatográficas foram confeccionadas em aço inox 316^{1/4}, com 2m de comprimento, diâmetro interno aproximado de 5 mm e adaptadores torneados, em aço, para encaixe no sistema cromatográfico.

As fibras de sisal foram previamente cortadas (em torno de 0,1 cm de comprimento) e secas em estufa de circulação de ar a 105°C durante 4h. As fibras foram então introduzidas na coluna em pequenas quantidades, com o auxílio de um bastão de aço (2,5 m de comprimento e 3 mm de diâmetro).

A celulose de sisal e celulose microcristalina foram previamente secas em estufa de circulação de ar a 105°C durante 4h e foram usadas nas mesmas dimensões em que foram aplicadas como reforço nos compósitos.

Os termorrígidos foram previamente triturados usando um moinho analítico e em seguida peneirados através de peneiras de 60-150 mesh. Em seguida, as partículas de

termorrígido foram lavadas com acetona e secas em estufa de circulação de ar a 105°C durante 4h.

Após o preenchimento das colunas, as mesmas foram acondicionadas no sistema cromatográfico por 24h, sob fluxo de N₂, a temperatura de 110°C. Esse condicionamento da coluna é necessário para a remoção de umidade, de contaminantes voláteis e padronização das análises (FEKETE; MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2004; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2008).

Para a realização das análises foram injetados vapores (0,1 mL) das seguintes sondas: série de n-alcenos (pentano, hexano, heptano, octano, nonano e decano) para a determinação das propriedades dispersivas; e tetraidrofurano e clorofórmio para a determinação das propriedades ácido/base das fibras. Injetou-se também metano como marcador, ou seja, para determinar o tempo morto da coluna. As sondas utilizadas apresentavam grau analítico (pureza superior a 99%).

As características relevantes destas sondas são o componente dispersivo da energia superficial da molécula sonda no estado líquido (γ_L^d) e a área superficial da molécula sonda (*a*). Estas características são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros característicos das sondas utilizadas nas análises de Cromatografia Gasosa Inversa (BELGACEM *et al.*, 1995)

Sonda	<i>a</i> (Å ²)	γ_L^d (mJ.m ⁻²)	Caráter
pentano	45,5	15,5	neutro
hexano	51,5	18,4	neutro
heptano	57,0	20,3	neutro
octano	62,8	21,3	neutro
nonano	68,9	22,7	neutro
decano	74,9	23,4	neutro
clorofórmio	44,0	25,0	ácido
tetraidrofurano	45,0	22,5	básico

4.5.2.11 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) das fibras lignocelulósicas de sisal, da celulose de extraída de sisal e da celulose microcristalina foram realizadas nas mesmas condições descritas anteriormente para o tanino, lignina e pré-polímeros (itens 4.5.1.5 e 4.5.1.6).

4.5.3 Termorrígidos e Compósitos

4.5.3.1 Ensaio de Impacto Izod

Os ensaios de impacto Izod foram realizados utilizando-se equipamento CEAST Resil 25 com martelo instrumentado, velocidade de impacto de 4 m s^{-1} e energia incidente de 2,75 e 5,5 J, em temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. A partir de cada placa dos termorrígidos e compósitos, foram previamente cortados e lixados 20 corpos-de-prova, sem entalhe, com as dimensões especificadas pela norma ASTM D256: 63,5mm de comprimento x 12,7mm de largura x 4,5mm de espessura. Os ensaios foram realizados no Depto. de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos, SP, no laboratório sob a responsabilidade do Prof. Elias Hage Junior.

4.5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após o ensaio de impacto Izod, as superfícies fraturadas dos termorrígidos e compósitos foram analisadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss-Leica, modelo 440, aceleração de elétrons de 20kV. As amostras foram coladas em porta-amostra de alumínio usando fita de carbono, foram pintadas com tinta-prata e posteriormente revestidas com uma fina camada de ouro ($20\mu\text{m}$).

4.5.3.3 Ensaio de Absorção de Água

O ensaio de absorção de água dos termorrígidos e compósitos foi realizado de acordo com a norma ASTM D570. Os ensaios foram feitos por imersão longa até saturação. Para estes ensaios foram cortados corpos de prova com dimensões de (76,2 x 25,4 x 3,2) mm. As amostras foram imersas em béquer com água destilada a temperatura ambiente. Após cada intervalo de tempo, as amostras foram retiradas da água, uma de cada vez, colocadas em um pedaço de tecido seco (somente para retirar o excesso de água) e imediatamente pesadas em

uma balança de precisão. A porcentagem de aumento de massa (conteúdo de água) foi calculada pela diferença de massa, de acordo com a equação 35.

$$\%A_{\text{massa}} = \frac{m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (35)$$

sendo: $\%A_{\text{massa}}$ = porcentagem de aumento na massa do corpo de prova

m_{inicial} = massa (g) inicial do corpo de prova

m_{final} = massa (g) final do corpo de prova

4.5.3.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise via DMTA dos termorrígidos e compósitos foi realizada em equipamento DMA, modelo 2980 da TA Instruments. Para estes ensaios, foram cortados corpos de prova com dimensões de 64 mm de comprimento x 12 mm de largura x 3,2 mm de espessura. O equipamento foi calibrado com um padrão metálico. O módulo de sollicitação mecânica foi de flexão e a garra do tipo 3-point bending. As condições experimentais utilizadas foram: amplitude de oscilação de 20 μ m, 1Hz de frequência, taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹ e faixa de temperatura de 30 a 230°C.

4.5.3.5 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas nas mesmas condições descritas anteriormente para o tanino, lignina e pré-polímeros (itens 4.5.1.5 e 4.5.1.6).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Fibras Naturais

5.1.1 Caracterização Química

Os materiais naturais apresentam certa falta de uniformidade quanto às propriedades, pois fatores como a idade da planta, origem, fatores climáticos, processos de extração e purificação influenciam não só na estrutura da fibra, mas também na sua composição química (MISHRA, NAIK, PATIL, 2000). A Tabela 9 apresenta os valores médios dos resultados da caracterização da fibra lignocelulósica de sisal, da celulose extraída de sisal e da celulose microcristalina, que correspondem a dados importantes para se conhecer os materiais que foram utilizados como agente de reforço nos compósitos preparados neste trabalho.

Tabela 9 - Análise química da fibra lignocelulósica de sisal, da celulose extraída do sisal e da celulose microcristalina

	Fibras de Sisal	Celulose de Sisal	Celulose Microcristalina
Umidade (%)	8,0 ± 0,3 (*)	3,7 ± 0,2	2,5 ± 0,3
Cinzas (%)	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,1 ± 0,01
Holocelulose (%)	88,3 ± 0,4	98,9 ± 0,4	99,5 ± 0,2
α-Celulose (%)	64,4 ± 0,5	86,4 ± 0,6	98,0 ± 0,3
Hemicelulose (%)	23,9 ± 0,4	12,5 ± 0,3	1,5 ± 0,2 (**)
Lignina Klason insolúvel (%)	9,0 ± 0,2	-	-
Lignina Klason solúvel (%)	0,7 ± 0,1	-	-
Lignina Klason total (%)	9,7 ± 0,3	-	-

(*) Desvio Padrão

(**) Hemicelulose residual não extraída previamente no processo de hidrólise ácida ou outra impureza associada à celulose.

Os resultados obtidos para a fibra de sisal são comparáveis aos valores encontrados na literatura. Alvarez e Vázquez (2006) caracterizaram as fibras de sisal obtendo proporções de

65,8% celulose, 12% de hemicelulose e 9,9% de lignina. Megiatto Junior et al. (2009) obtiveram valores de 65% de celulose, 20% de hemicelulose, 12% de lignina e 1% de teor de cinzas. Mohanty, Misra e Hinrichsen (2000) divulgaram valores de 67 a 78% de celulose, de 8 a 11% de lignina, de 10 a 14,2% de hemicelulose e 11% de umidade. Paiva e Frollini (2006) obtiveram proporções de 64,3% de celulose, 27,4% de hemicelulose, 13,2% de lignina, 1,4% de cinzas e 10,9% de umidade.

As fibras de sisal apresentam em sua estrutura lignina e hemiceluloses, em regiões não cristalinas da fibra por isso, interage mais facilmente com as moléculas de água justificando o maior teor de umidade apresentado por esta fibra lignocelulósica, quando comparado à celulose (Tabela 9).

A celulose de sisal apresentou elevada proporção de α -celulose (86,4%), porém apresentou ainda 12,5% de hemicelulose residual. Devido à presença da hemicelulose residual essa celulose apresentou maior teor de umidade (3,7%) quando comparado à celulose microcristalina (2,5%), a qual corresponde a um material de elevada pureza, sendo composta por 98% de α -celulose e com baixo teor de cinzas (0,1%).

5.1.2 Determinação do Índice de Cristalinidade por Difração de Raios X

A Figura 30 apresenta os difratogramas obtidos para a fibra lignocelulósica de sisal, celulose extraída de sisal e celulose microcristalina. O índice de cristalinidade foi determinado de acordo com a equação 34 (item 4.5.2.6) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10.

Observa-se que a fibra lignocelulósica de sisal apresenta o menor valor de índice de cristalinidade (Tabela 10), devido principalmente a presença de 9,7% de lignina e 23,9% de hemicelulose (Tabela 9) em regiões não cristalina da fibra de sisal.

O aumento do índice de cristalinidade da celulose de sisal quando comparada a fibra lignocelulósica de sisal se deve à remoção da lignina e de parte da hemicelulose que estavam presentes na região não cristalina da fibra.

A celulose microcristalina foi obtida a partir de polpa de madeira, sendo parte das regiões não cristalinas removidas por hidrólise ácida, correspondendo por isso a uma celulose com elevado índice de cristalinidade. A alta cristalinidade desta celulose dificulta a penetração de moléculas de água, justificando a menor umidade apresentada por esta celulose (Tabela 9).

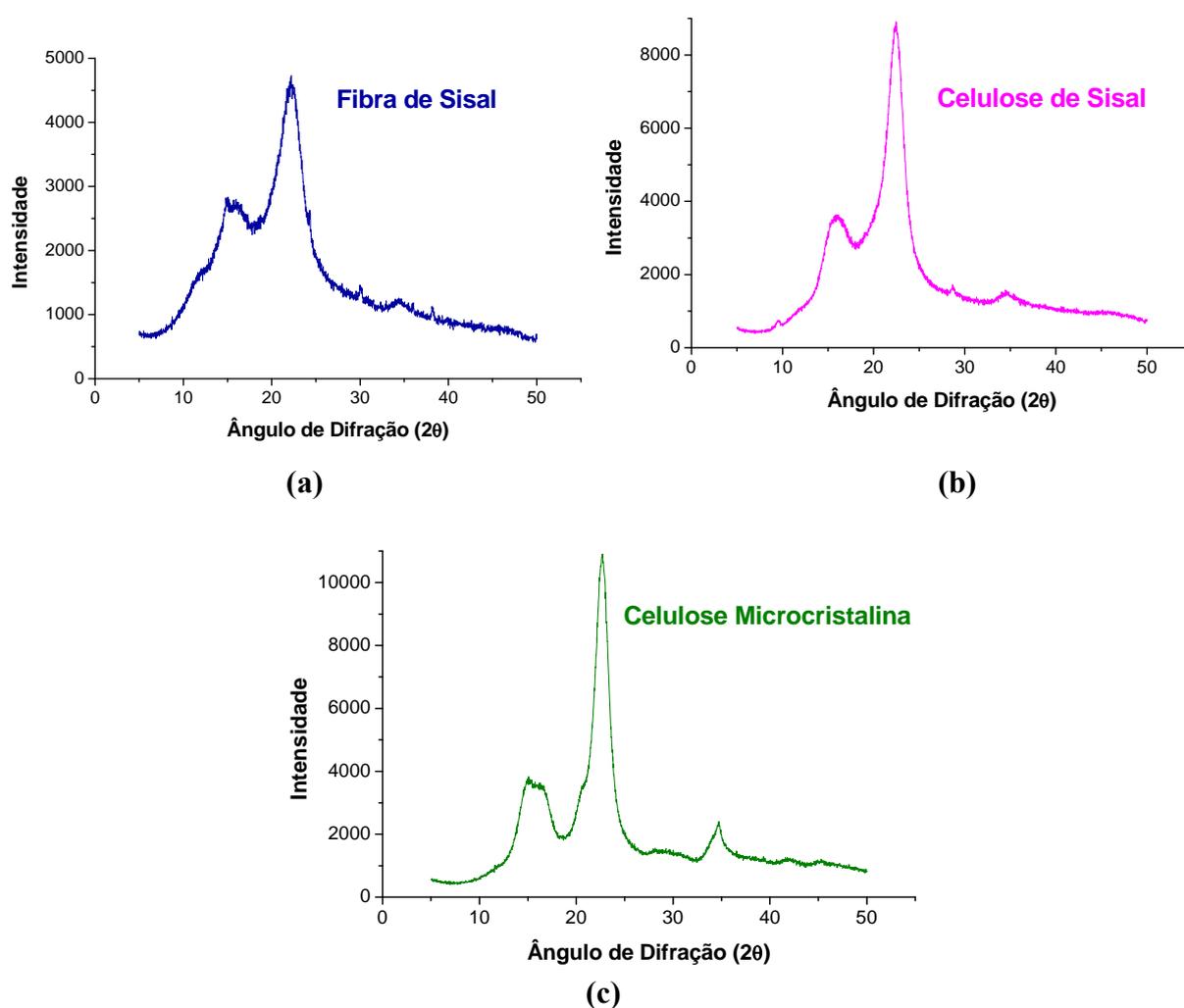


Figura 30 - Difratomogramas de raios X: (a) fibra lignocelulósica de sisal; (b) celulose extraída de sisal; (c) celulose microcristalina.

Tabela 10 - Índice de cristalinidade da fibra lignocelulósica de sisal, da celulose extraída de sisal e da celulose microcristalina

	Índice de cristalinidade (%)
Fibras de sisal	61
Celulose de sisal	70
Celulose microcristalina	83

5.1.3 Ensaio de Tração

O ensaio de resistência à tração foi realizado somente para a fibra lignocelulósica de sisal, pois a celulose extraída de sisal e a celulose microcristalina não apresentavam

dimensões que permitissem a realização deste ensaio nas condições empregadas no presente trabalho. A Figura 31 apresenta um perfil das análises de tração das fibras de sisal e a Tabela 11 apresenta a média dos valores de resistência à tração e alongamento das fibras.

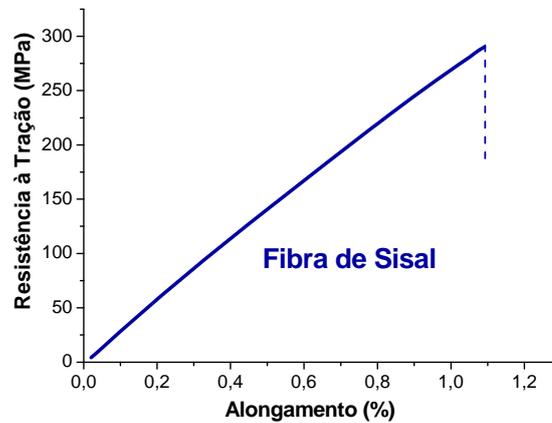


Figura 31 - Perfil de uma curva de resistência à tração das fibras lignocelulósicas de sisal (diâmetro médio de 215 μm).

Tabela 11 - Valores médios da resistência à tração e alongamento das fibras de sisal

Fibras de Sisal	
Resistência à tração (MPa)	288 ± 32
Alongamento (%)	$1,1 \pm 0,2$

Os valores de resistência à tração e alongamento das fibras lignocelulósicas de sisal são comparáveis aos apresentados na literatura. Segundo Li, Hu e Yu (2008) a fibra de sisal apresenta resistência a tração variando de 100 a 700 MPa. Megiatto Junior *et al.* (2007) obtiveram resistência à tração de 188 MPa e alongamento de 1,4%, enquanto Mohanty e Nayak (2007) determinaram um valor de resistência à tração de 305 MPa e alongamento de 1,16% para a fibra de sisal.

O arranjo helicoidal das microfibrilas de sisal entre 20 e 25° (JACOB; VARUGHESE; THOMAS, 2005) não permite que esta fibra tenha um alongamento muito elevado (Tabela 11) quando comparado, por exemplo, a fibra de coco, que apresenta alongamento de 15 a 40% (GEETHAMMA *et al.*, 1998), devido ao arranjo helicoidal de suas microfibrilas a 45° (GEETHAMMA *et al.*, 2005).

5.1.4 Espectroscopia na Região de Infravermelho (IV)

Na Figura 32 são apresentados os espectros na região de infravermelho da celulose extraída de sisal, da celulose microcristalina e da fibra lignocelulósica de sisal.

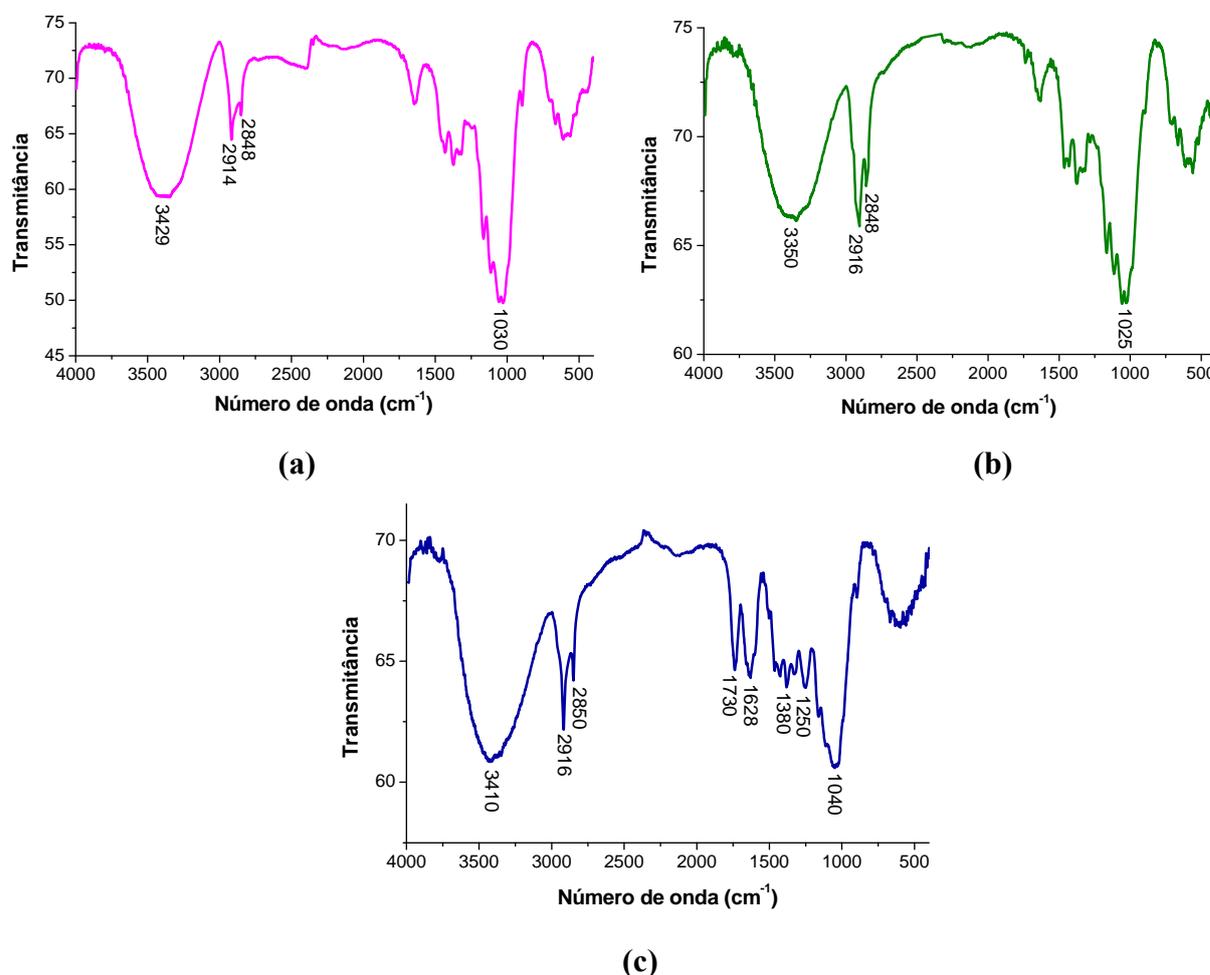


Figura 32 - Espectro na região de infravermelho da (a) celulose extraída de sisal; (b) celulose microcristalina; (c) fibra lignocelulósica de sisal.

Os espectros na região de infravermelho da celulose de sisal e da celulose microcristalina apresentaram os mesmos tipos de banda com intensidades de absorção variadas (Figura 32). Na região de número de onda de 3500 a 3300 cm^{-1} são observadas bandas características do estiramento ou deformação axial da ligação O-H, com contribuição de ligações hidrogênio intramolecular e intermolecular. Na região de 2920-2850 cm^{-1} são observadas bandas referentes ao estiramento da ligação C-H de hidrocarbonetos saturados. Na região de número de onda entre 1060 e 1020 cm^{-1} observa-se uma absorção intensa devido à

deformação axial da ligação C-O-C dos anéis de glicose e entre os anéis e da deformação axial da ligação C-O de álcoois (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994).

A fibra de sisal apresentou espectro de infravermelho típico de materiais lignocelulósicos, em que foram observadas bandas referentes à absorção de grupos presentes na celulose, lignina e hemicelulose. Na Tabela 12 são apresentadas as principais absorções relativas aos grupos presentes na fibra de sisal.

Tabela 12 - Principais absorções observadas no espectro de infravermelho da fibra de sisal e seus respectivos modos vibracionais (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994).

Número de Onda (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições
3420-3400	Estiramento ou deformação axial da ligação O-H (ligações hidrogênio intra e intermolecular)
2920-2860	Estiramento da ligação C-H de hidrocarbonetos saturados
1730	Deformação axial da ligação C=O
1630-1625	Deformação axial das ligações C-C do anel aromático
1380	Deformação angular simétrica e assimétrica da ligação C-H de grupos metila
1250	Deformação angular no plano da ligação O-H
1163	Deformação axial da ligação C-O-C de grupos metoxila (lignina)
1051-1035	Deformação axial simétrica da ligação C-O-C dos grupos metoxilas (lignina)

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 33 apresenta as imagens da celulose extraída de sisal e da celulose microcristalina. A celulose extraída de sisal usada no presente trabalho corresponde a um material microfibroso com diâmetros variando entre 10 e 25 µm. A morfologia da celulose pode ser entendida como uma arquitetura bem organizada de elementos fibrilares. A celulose nativa apresenta uma hierarquia fibrilar, usualmente organizada em diferentes camadas na textura fibrilar (Figura 34). Para vários autores, um elemento fibrilar é considerado como a menor unidade morfológica (KLEMM *et al.*, 1998). A celulose microcristalina é constituída por microfibras fragmentadas e partículas.

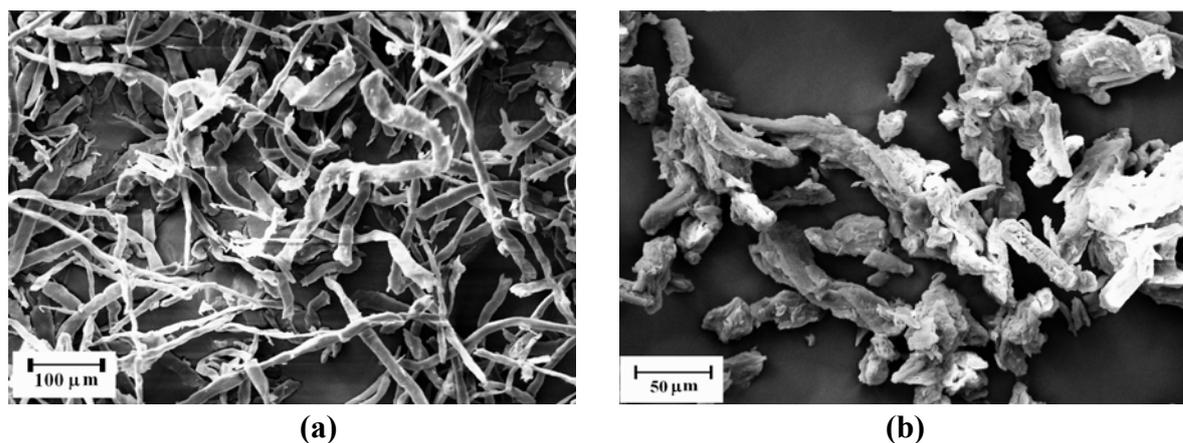


Figura 33 - Micrografias da (a) celulose extraída de sisal; (b) celulose microcristalina.

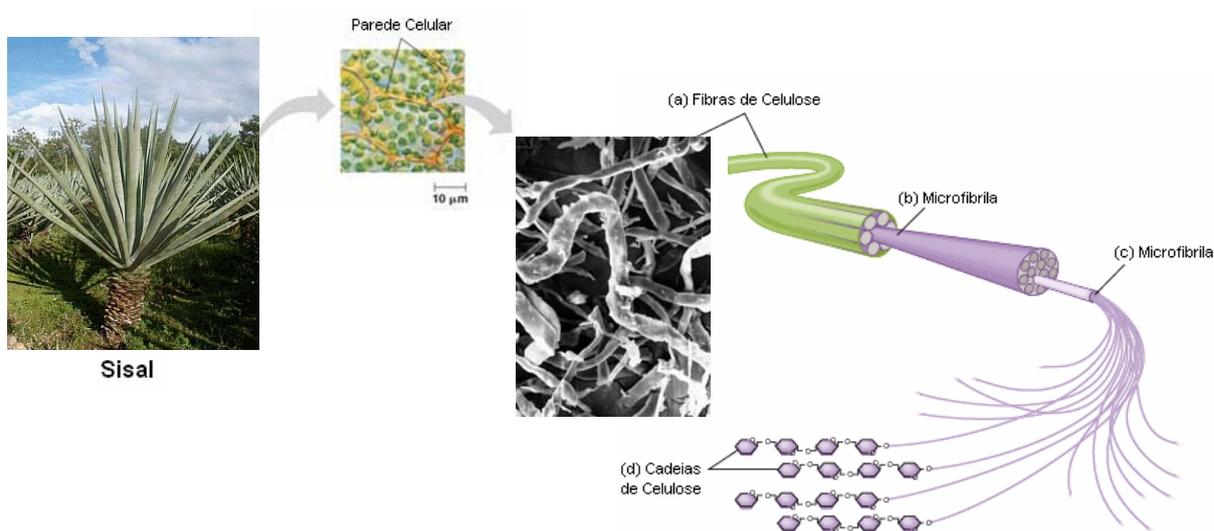


Figura 34 - Estrutura hierárquica da celulose¹³.

A Figura 35 apresenta micrografias da fibra lignocelulósica de sisal.

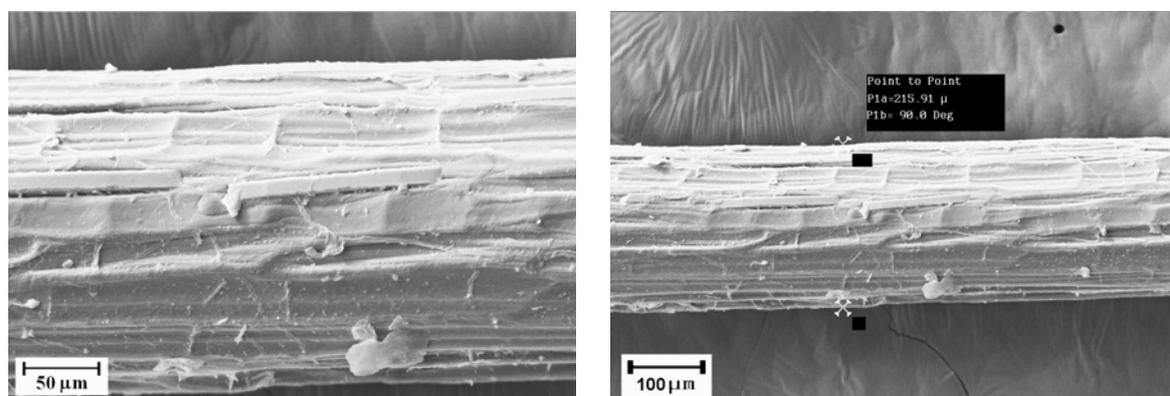


Figura 35 - Micrografias da fibra lignocelulósica de sisal.

¹³ Baseado em: <http://nutrition.jbpub.com/resources/images/images/fiber.gif> e <http://www.bio.miami.edu/~cmallery/150/chemistry/c8.5x8.cellulose.jpg>

A fibra lignocelulósica de sisal é composta por feixes de fibras unidos e, apresenta algumas células na superfície, provavelmente provenientes de resíduos de células parênquimas, no qual a fibra estava ligada. O diâmetro médio das fibras lignocelulósicas de sisal usadas no presente trabalho é de 215 μm .

5.1.6 Termogravimetria

Na Figura 36 são apresentadas as curvas termogravimétricas das fibras de sisal, celulose de sisal e da celulose microcristalina.

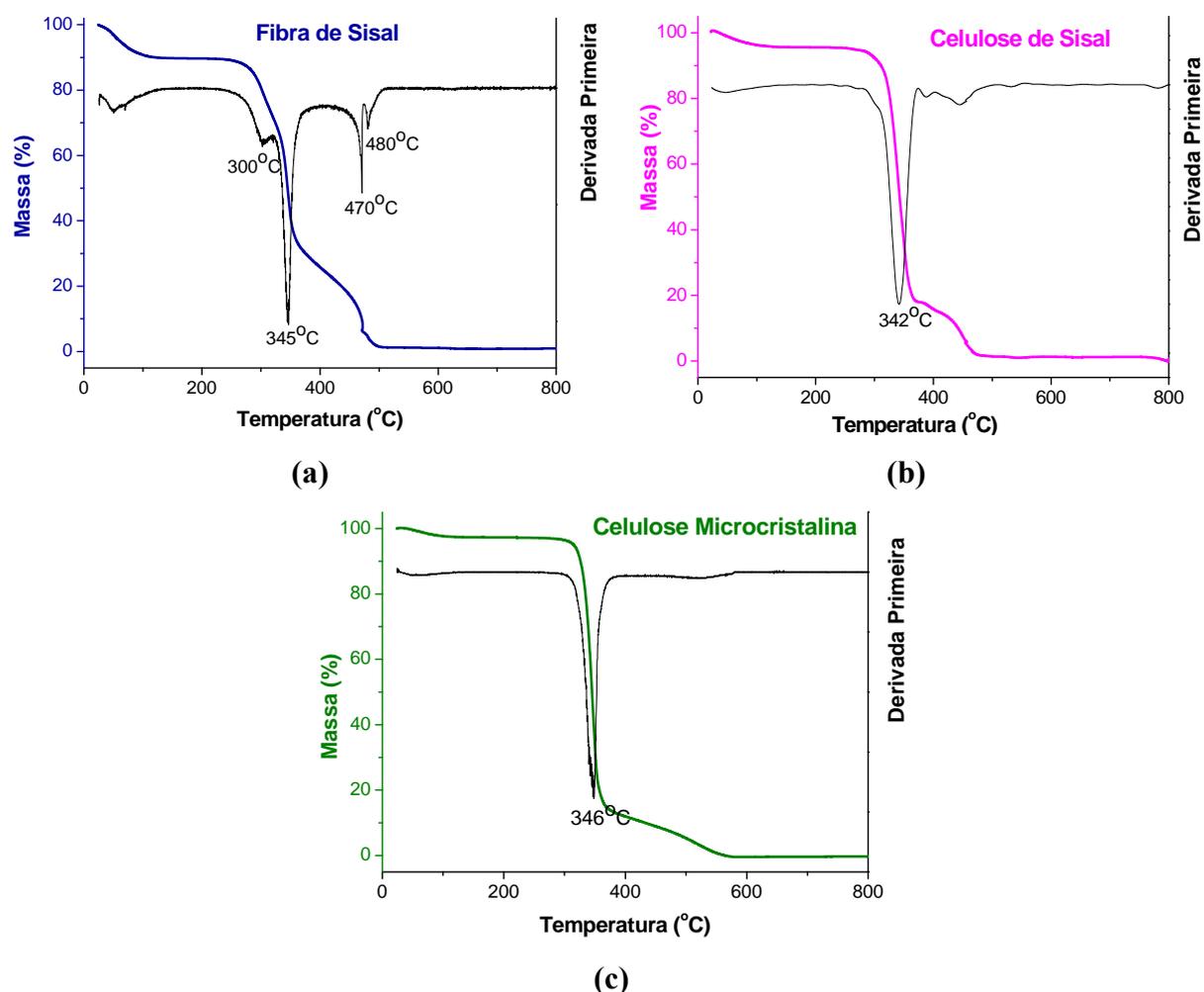


Figura 36 - Curvas TG e dTG (derivada primeira da TG): (a) fibra lignocelulósica de sisal; (b) celulose extraída de sisal; (c) celulose microcristalina (atmosfera de ar sintético de 20mL min⁻¹ e razão de aquecimento 10°C min⁻¹).

As diferenças observadas nas curvas TG da celulose (de sisal e microcristalina) e da fibra de sisal são decorrentes da presença de lignina na fibra lignocelulósica e diferentes

teores de hemiceluloses nos materiais. Até a temperatura de 100°C a perda de massa das amostras está relacionada à perda de água relativa à umidade absorvida (ou adsorvida) pelas mesmas. Embora as amostras tenham sido secas em estufa antes da análise, a total eliminação de água foi dificultada pelo caráter hidrofílico do material, que apresentam moléculas de água ligadas às respectivas estruturas. A fibra de sisal foi a que apresentou maior perda de massa neste intervalo de temperatura, devido ao seu maior teor de umidade (Tabela 9), consequência do maior teor de hemicelulose. A maior parte das moléculas de água se liga às hemiceluloses que ficam nas regiões não cristalinas das fibras.

Pode-se considerar que até 250°C as amostras de fibra de sisal e a celulose de sisal e microcristalina apresentaram estabilidade térmica, pois as perdas de massa não foram decorrentes da decomposição. Assim, pode-se considerar a temperatura de 250°C como a temperatura máxima para aplicação destas fibras (isoladamente), já que a partir desta temperatura as perdas de massa se tornam maiores.

A partir de 300°C todas as amostras apresentaram perda de massa considerável devido à decomposição térmica principal da celulose (JANDURA; RIEDL; KOKTA, 2000; MANFREDI *et al.*, 2006). Esse evento é responsável pelo pico intenso com máximo em torno de 345°C observado nas curvas dTG das amostras (Figura 36). O pico que aparece em temperatura inferior (300°C) na dTG da fibra de sisal (Figura 36a) é atribuído a decomposição da hemicelulose presente em proporção considerável nesta fibra (Tabela 9).

No geral, as reações de termólise dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose) ocorrem pela clivagem de ligações glicosídicas, ligações C-H, C-O, C-C, assim como pela desidratação, descarboxilação e descarbonilação (SCHEIRS; CAMINO; TUMIATI, 2001).

A formação de água a partir da celulose ocorre em várias temperaturas, pois várias reações envolvidas na decomposição deste polissacarídeo formam água. O esquema mostrado na Figura 37 mostra uma das possibilidades de ocorrência de reações que levam à liberação de água.

No esquema de reações mostrado na Figura 37, em (a) aparece a unidade repetitiva da celulose sofrendo eliminação intramolecular de água, envolvendo C₂ e C₃, gerando a forma enólica (b) em equilíbrio com a forma ceto (c). A “anidrocelulose” assim formada pode então passar por uma reação de transglicosilação, formando uma cadeia com um anel de levoglucosana na ponta (d) e outra cadeia com uma hidroxila glicosídica na ponta (e). Se o aquecimento continua, esta última cadeia citada pode sofrer uma reação de eliminação intramolecular (f), liberando água. Temperaturas maiores podem levar novamente à formação de água, via reação intramolecular envolvendo C₆, formando um grupo vinileno (g)

(SCHEIRS; CAMINO; TUMIATI, 2001). No entanto, não necessariamente estas moléculas de água formadas são imediatamente volatilizadas, já que podem estar associadas com as cadeias de celulose, via ligações hidrogênio, o que retarda a volatilização. O produto mais abundante proveniente da degradação da celulose corresponde a levoglucosana, que é carbonizada em torno de 600°C, com a liberação de água (PAIVA *et al.*, 2004).

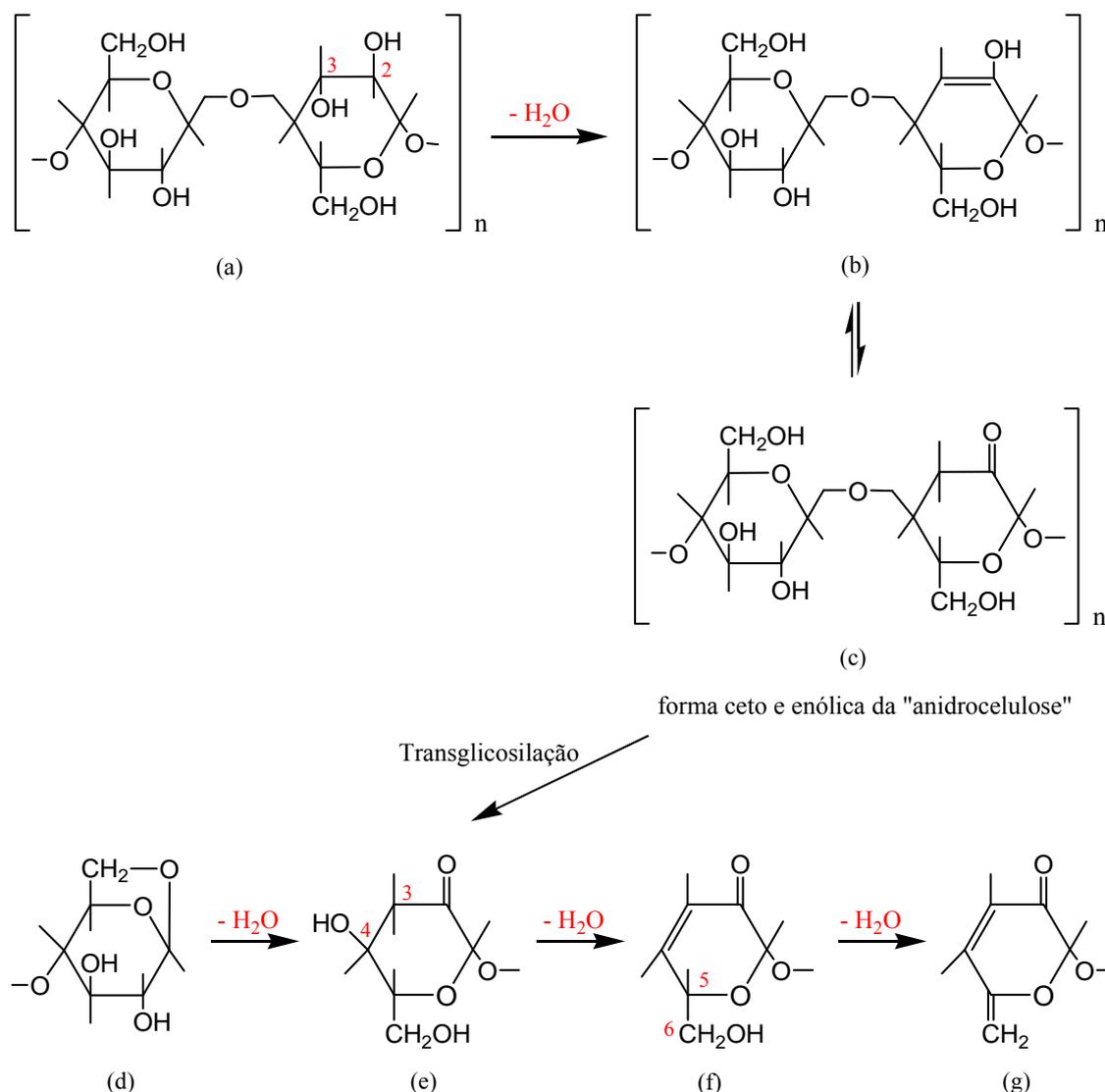


Figura 37 - Reações de eliminação de água na celulose durante decomposição térmica (SCHEIRS; CAMINO; TUMIATI, 2001).

Na curva TG e dTG da fibra de sisal (Figura 36a) a partir de 420°C se observa novo estágio de perda de massa devido à quebra de ligações da protolignina (lignina nativa). Um dos mecanismos de decomposição da lignina ocorre pela desidratação, gerando derivados com cadeias laterais insaturadas e liberação de água. Monóxido de carbono, dióxido de carbono e

metano também podem ser formados. Acima dos 420°C começa a ocorrer a decomposição dos anéis aromáticos, com a ruptura das ligações C-C presentes na lignina, liberação de água, CO e CO₂, acompanhado de rearranjos estruturais.

5.1.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 38 são apresentadas as curvas DSC das fibras de sisal, celulose de sisal e da celulose microcristalina.

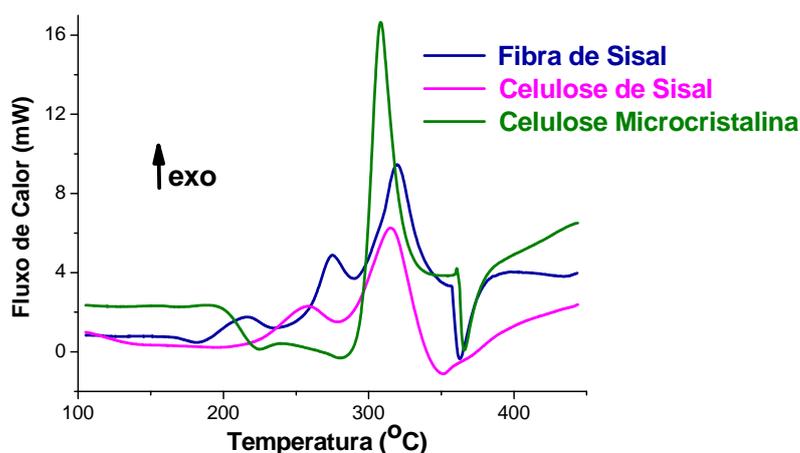


Figura 38 - Curva DSC da fibra de sisal, celulose de sisal e celulose microcristalina em atmosfera de ar sintético (20mL min⁻¹) e razão de aquecimento 10°C min⁻¹.

Em todas as curvas DSC apresentadas na Figura 38 foi possível observar picos exotérmicos em torno de 300°C relacionados à decomposição da celulose. Neste intervalo de temperatura ocorre a degradação térmica da celulose, que leva à despolimerização e formação da 1,6 anidro glicose. Os voláteis gerados pela decomposição continuada geram picos endotérmicos em torno de 350°C. Este resultado está de acordo com o observado nas curvas termogravimétricas (Figura 36), que apresentam perda de massa considerável nesta mesma temperatura. A fibra de sisal, e mesmo celulose de sisal, apresentaram picos em temperaturas inferiores a 300°C, devido à decomposição de hemicelulose. As reações de decomposição são exotérmicas, mas como paralelamente ocorre a liberação de voláteis (evento endotérmico) os picos observados podem ser exotérmicos ou endotérmicos, dependendo do balanceamento entre reação de decomposição/liberação de voláteis.

5.1.8 Cromatografia Gasosa Inversa (IGC)

A cromatografia gasosa inversa é uma potente ferramenta para caracterização das propriedades físico-químicas de superfícies não homogêneas, como as fibras lignocelulósicas e matrizes poliméricas. Através desta técnica, é possível determinar, por exemplo, a componente dispersiva da energia livre de superfície, γ_s^d , (Equação 8), e parâmetros de interações específicas, que descrevem a habilidade de uma determinada superfície agir como aceptora ou doadora de elétrons (VOELKEL, 2004; RAZERA, 2006).

A Figura 39 apresenta os cromatogramas das sondas hidrocarbônicas apolares, que foram utilizadas para avaliar o componente dispersivo da energia da superfície das fibras de sisal. A partir destas curvas obteve-se a variação do tempo de retenção das sondas apolares dentro da coluna preenchida com as fibras de sisal.

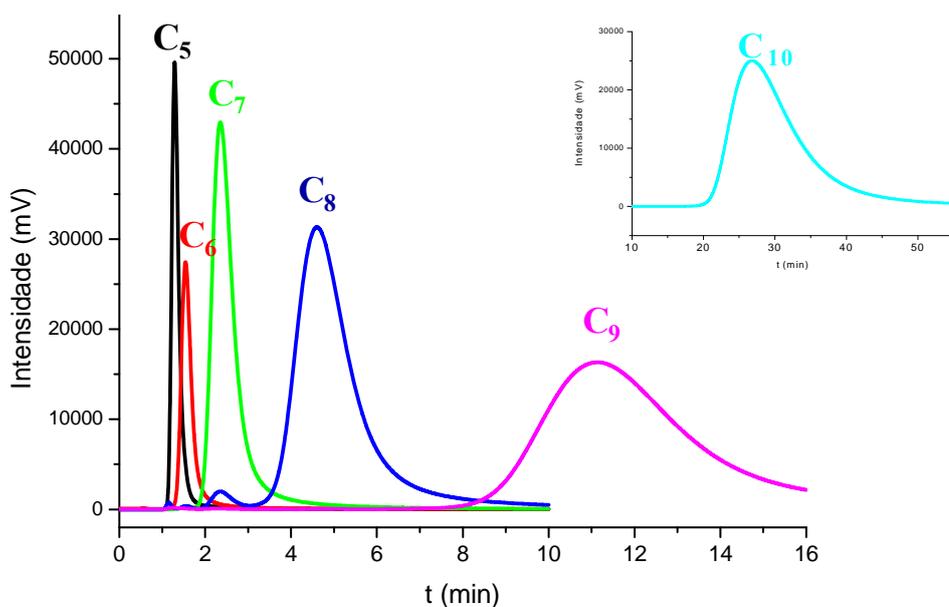


Figura 39 - Cromatogramas das sondas apolares referentes à coluna preenchida com fibra de sisal (C₅: pentano, C₆: hexano, C₇: heptano, C₈: octano, C₉: nonano, C₁₀: decano).

Para os picos perfeitamente simétricos, o método mais simples para obtenção do tempo de retenção (t_r) consiste em adotar o tempo correspondente a máxima intensidade do pico. Para picos assimétricos, Conder et al.¹⁴ (1989 apud BELGACEM; GANDINI, 1999)

¹⁴ CONDER, J. R.; MCHALE, S.; JONES, M. A. *Anal. Chem.*, 50, p.2663, 1989 apud BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the surface of fibers and powders. In: **Interfacial Phenomena in Chromatography**. New York, Marcel Dekker, 1999, p. 54.

estabeleceu um parâmetro chamado de razão de inclinação η , o qual é uma simples medida da assimetria. Este parâmetro corresponde à razão entre o ângulo de inclinação da reta tangente à curva da última eluição e o ângulo da inclinação da reta tangente à curva da primeira eluição.

Desta forma, a taxa de inclinação é igual a a/b , como demonstrado na Figura 40. Para picos simétricos o valor de η é obviamente unitário. Conder e Young¹⁵ (1979 apud BELGACEM; GANDINI, 1999) recomendaram o uso do método do máximo do pico quando a razão de inclinação variar entre 0,7 e 1,3. O tempo de retenção de picos assimétricos com razão de inclinação menor que 0,7 ou maior que 1,3 é melhor obtido pela relação (Equação 36):

$$t_r = \frac{t_1 + t_2}{2} \quad (36)$$

sendo t_1 e t_2 os tempos obtidos a partir da intersecção das duas retas tangentes com a linha de base, como representado na Figura 40.

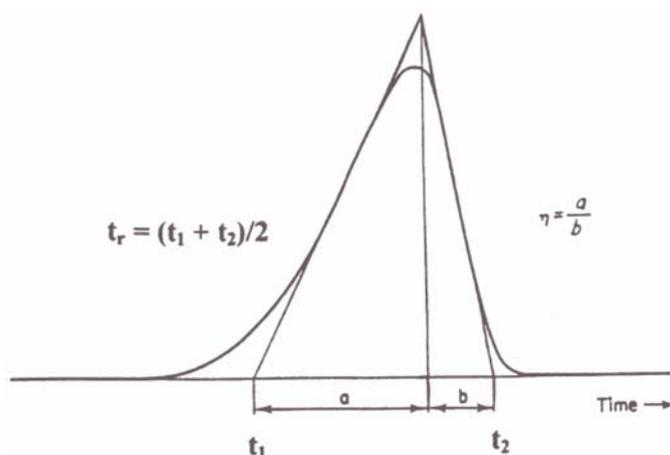


Figura 40 - Determinação da razão (η) e o tempo de retenção (t_r) para picos assimétricos (Belgacem; Gandini, 1999).

Com o tempo de retenção obtêm-se o volume de retenção, V_n , que é usado para determinar as propriedades superficiais do material em estudo (Equação 37).

$$V_n = FD(t_r - t_0) \quad (37)$$

sendo F a taxa do fluxo do gás de arraste; t_0 o tempo de retenção do volume morto da coluna, obtido com o uso de um marcador inerte (metano); t_r o tempo de retenção de cada sonda e D o

¹⁵ CONDER, J.R.; YOUNG, C. L. *Physicochemical Measurement in Gas Chromatography*, John Wiley and Sons, New York, 1979 apud BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the surface of fibers and powders. In: *Interfacial Phenomena in Chromatography*. New York, Marcel Dekker, 1999, p. 54.

fator de correlação de James-Martin para compressibilidade do gás de arraste, que pode ser calculado pela equação 38.

$$D = \frac{3 \left[\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^2 - 1 \right]}{2 \left[\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^3 - 1 \right]} \quad (38)$$

sendo P_i a pressão dentro da coluna e P_o a pressão fora da coluna. Para as condições utilizadas neste trabalho, descritas na parte experimental (item 4.5.2.10), o valor de D é aproximadamente unitário.

Utilizando os dados obtidos a partir dos cromatogramas apresentados na Figura 39 e utilizando a correção para picos assimétricos (Figura 40 e equação 36) determinou-se o volume de retenção das sondas apolares (equação 37). Tendo os volumes de retenção e os parâmetros característicos de cada um dos alcanos, e utilizando o método proposto por Schultz (Equação 8) foi plotado um gráfico $RT \ln V_n$ versus $a(\gamma_L^d)^{1/2}$ (Figura 41).

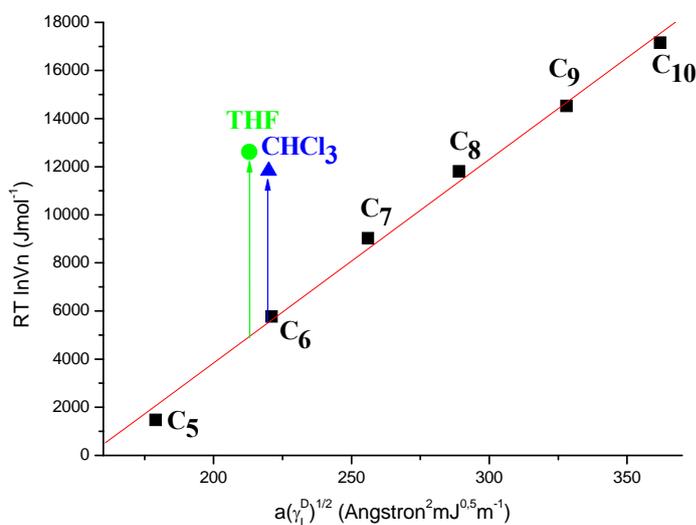


Figura 41 - Dados da análise de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com fibra de sisal.

Conforme já mencionado, os n-alcanos interagem com outras substâncias somente através das forças dispersivas. Neste trabalho, o pentano, hexano, heptano, octano, nonano e decano foram utilizados como sondas apolares. O tempo de retenção das sondas aumentou com o aumento do comprimento da cadeia, demonstrando que as sondas de maior massa molecular interagiram mais fortemente com a fase estacionária (fibras de sisal), como era

esperado, devido a interações de van der Waals mais intensas (PRICE *et al.*, 2007). A linearidade observada (Figura 41) indicou a adequação do uso de IGC para análise de fibras de sisal. Com os pontos obtidos foi traçada a melhor reta, e através do coeficiente angular calculou-se o componente dispersivo da energia da superfície das fibras de sisal (Tabela 13).

As sondas polares, correspondentes ao par doador/aceptor tetraidrofurano (THF)/clorofórmio (CHCl₃), foram injetadas, sendo os dados obtidos correlacionados com a linha de referência (Figura 41). A partir desta correlação, foi possível determinar os valores de AN_S e DN_S e, conseqüentemente, a relação AN_S/DN_S (Equações 9-15). Os valores obtidos para estes parâmetros também são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Componentes da energia dispersiva e caráter ácido/base da superfície da fibra de sisal, da celulose de sisal e da celulose microcristalina

	γ_s^d (mJ m ⁻²)	AN _S	DN _S	AN _S /DN _S
Fibra de Sisal	49,3	5845	5396	1,1
Celulose de Sisal	47,4	4633	2812	1,6
Celulose Microcristalina	43,4	4641	3020	1,5

O valor obtido para a energia dispersiva da superfície (γ_s^d) da fibra de sisal foi de 49,3 mJ m⁻², que é um valor próximo ao citado na literatura por Heng *et al.* (2007) que foi de 38,3 mJ m⁻². Neste trabalho, os autores destacaram que a componente dispersiva da energia de superfície das fibras naturais variaram entre 32 e 61 mJ m⁻². Além de depender das condições de análise, para uma mesma fibra, a energia de superfície pode variar, uma vez que dependendo das condições de cultivo as composições, propriedades morfológicas, cristalinidade, entre outras características, podem variar.

Com relação ao caráter ácido/base da superfície da fibra de sisal, verifica-se certa predominância de sítios ácidos, tendo em vista os maiores valores de AN_S em relação aos valores de DN_S, resultando numa superfície com caráter geral ácido (AN_S/DN_S = 1,1). Valor alto de DN_S indica predominância de sítios básicos na superfície, enquanto valor alto de AN_S revela predominância de grupos ácidos. Megiatto Jr. *et al.* (2007a) também observou caráter ácido nas fibras de sisal estudadas.

A Tabela 13 também apresenta os valores de γ_s^d , AN_s , DN_s e AN_s/DN_s da celulose extraída de sisal e da celulose microcristalina. Estes dados foram obtidos conforme descrito para a fibra de sisal (gráficos no Anexo 1).

Maiores valores de γ_s^d indicam que a interação das sondas apolares com a fase estacionária (amostra) foi maior. Quanto maior a interação da sonda com a amostra, maior será o tempo de retenção (t_r) e, conseqüentemente, maior será o volume de retenção (V_n), levando a maior inclinação da reta e ao maior valor de γ_s^d obtido. Levando-se em conta que as sondas são de natureza apolar, as interações predominantes entre sonda e amostra são fracas (interações de van der Waals), decorrentes das interações entre dipolos momentâneos (MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2007a). Portanto, quanto mais intenso for o caráter apolar da superfície da fase estacionária (amostra), mais intensas serão as interações com a sonda e, portanto, maior t_r e γ_s^d . Conseqüentemente, menores valores de γ_s^d indicam menor interação da amostra com as sondas apolares, e portanto indicam que a amostra tem um caráter menos apolar, ou mais polar.

As celulosas apresentaram menores valores de γ_s^d e, portanto, menor caráter apolar quando comparado à fibra de sisal. A remoção da lignina foi provavelmente um dos principais responsáveis por essa diminuição no caráter apolar, pois a lignina presente na fibra de sisal apresenta anéis aromáticos de baixa polaridade em sua estrutura. Além disso, o grande volume dessa macromolécula pode tornar os grupos polares, presentes na celulose e hemicelulose que também são componentes da fibra de sisal, menos acessíveis às sondas, devido ao impedimento estérico. Assim a remoção da lignina diminui a apolaridade do material, levando a redução das interações com as sondas apolares, diminuindo por isso o valor de γ_s^d .

Conforme mencionando previamente, valores altos de DN_s indicam predominância de sítios básicos na superfície, enquanto valores altos de AN_s revelam predominância de grupos ácidos. As celulosas apresentaram diminuição nos valores de AN_s e DN_s quando comparado às fibras de sisal, sendo que essa redução foi mais considerável no valor de DN_s , ou seja, ocorreu uma maior redução dos sítios básicos desses materiais. Conseqüentemente, as celulosas apresentam superfície com maior caráter ácido, ou seja, maior valor de AN_s/DN_s , quando comparado à fibra de sisal, provavelmente devido ao fato de as celulosas apresentarem uma maior proporção de grupos -OH (sítios ácidos) acessíveis para interagir

com as sondas. Adicionalmente, a ausência da macromolécula de lignina deve aumentar a exposição das hidroxilas na superfície.

O valor de γ_s^d da celulose microcristalina é próximo ao encontrado na literatura. Belgacem, Blayo e Gandini (1996) obtiveram valores de $40,3 \text{ mJ m}^{-2}$ para a componente dispersiva da energia superficial (γ_s^d) da celulose microcristalina. Abdelmouleh *et al.* (2002) obtiveram valores de γ_s^d de 38 mJ m^{-2} para a celulose microcristalina na temperatura de 50°C . Apesar da proximidade dos valores, é válido destacar que os valores obtidos são dependentes de parâmetros como temperatura, massa, morfologia e empacotamento da fase estacionária, entre outros (BELGACEM; GANDINI, 1999).

Esta caracterização foi feita visando buscar uma possível correlação entre estes parâmetros e a adesão reforço-matriz nos compósitos preparados no presente trabalho.

5.2 Caracterização da Lignina, Tanino e Pré-polímeros

5.2.1 Espectroscopia na Região de Infravermelho (IV)

5.2.1.1 Resina Fenólica

A Figura 42 apresenta o espectro de absorção na região de infravermelho da resina fenólica.

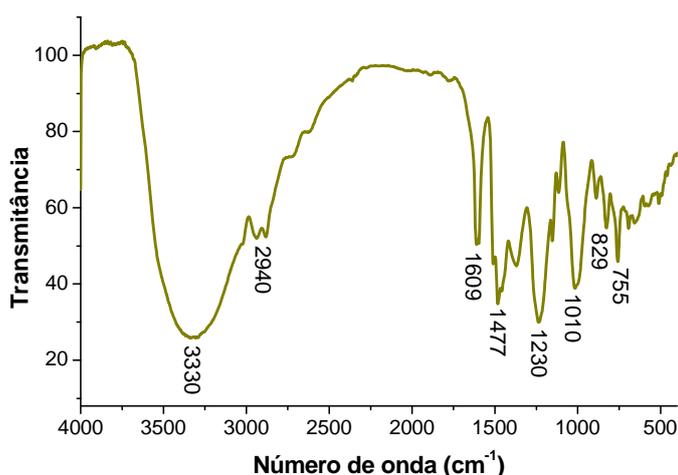


Figura 42 - Espectro na região de infravermelho da resina fenólica (pastilha de silício).

Na Tabela 14 são apresentadas as principais absorções observadas no espectro de infravermelho para a resina fenólica.

Tabela 14 - Principais absorções observadas no espectro de infravermelho da resina fenólica e seus respectivos modos vibracionais (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994).

Número de Onda (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições
3360-3330	Deformação axial simétrica das hidroxilas (-OH) dos grupos alcoólicos e fenólicos
2940-2890	Deformação no plano da ligação C-H em grupos metileno
1609	Deformação fora do plano da ligação C=C do anel aromático
1477	Deformação axial da ligação C=C do anel aromático
1230	Deformação axial da ligação C-O-C da ligação éter em CH ₂ -O-CH ₂
1010	Estiramento da ligação -C-O referente ao grupo hidroximetila -CH ₂ OH
829	Deformação angular da ligação C-H fora do plano em anéis unidos por ligações <i>orto-para</i>
755	Deformação angular da ligação C-H fora do plano em anéis unidos por ligações <i>orto-orto</i>

A banda observada em torno de 3330 cm⁻¹ corresponde a uma banda alargada e de grande intensidade devido à elevada proporção de grupos hidroxilas presentes no anel fenólico e nos grupos hidroximetila introduzidos durante a preparação do pré-polímero. Os picos observados em 829 e 755 cm⁻¹ correspondem à deformação da ligação C-H fora do plano em anéis unidos por ligações *orto-para* e *orto-orto*, respectivamente. A maior intensidade do pico em 755 cm⁻¹ se deve a predominância das ligações *orto-orto* no processo de crescimento da cadeia do pré-polímero.

5.2.1.2 Lignina e Resina Lignofenólica

A espectroscopia na região do infravermelho é uma ferramenta importante na caracterização da lignina. Apesar da superposição das bandas de absorção de diversos grupos, é possível se obter uma série de informações sobre a natureza da lignina. A Figura 43 apresenta o espectro de absorção na região de infravermelho da lignina organossolve e da resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído).

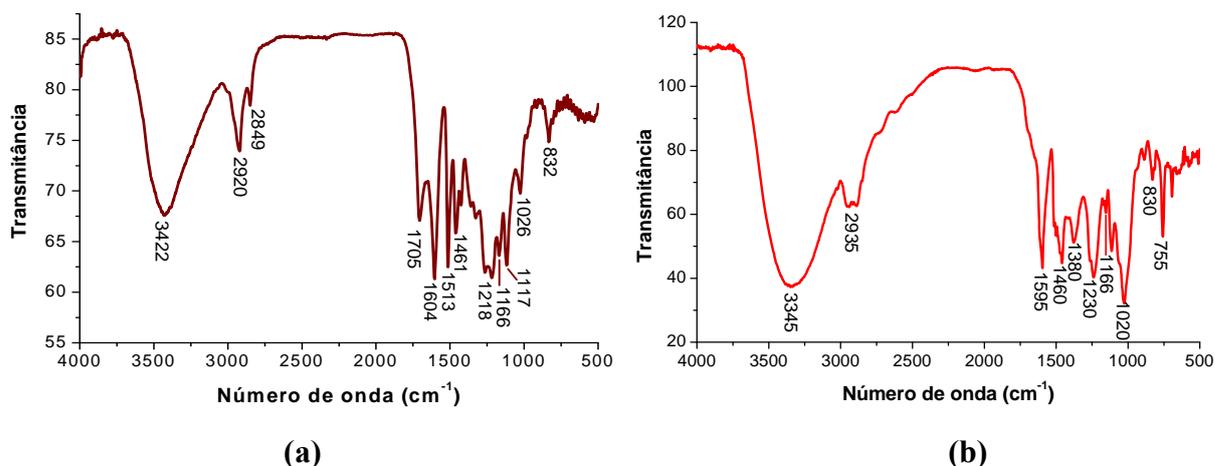


Figura 43 - Espectro na região de infravermelho: (a) lignina organossolve (pastilha de KBr); (b) resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído) (pastilha de silício).

Na Tabela 15 são apresentadas algumas bandas de absorção características de ligninas (FAIX, 1991) e na Tabela 16 são apresentadas as principais absorções observadas no espectro da resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído) (Figura 43b). O espectro da resina lignina-formaldeído (não mostrado) foi similar ao da resina lignofenólica (Figura 43b).

A espectroscopia na região de infravermelho (Figura 43) permite a classificação da lignina segundo a absorbância relativa das unidades básicas que a constituem: unidades *para*-hidroxifenila (H), unidades guaiacila (G) e unidades siringila (S), segundo o modelo de Faix (1991). A banda em 1166 cm⁻¹ devido à vibração da ligação C=O de ésteres é característica de ligninas do tipo HGS e a banda em 834 cm⁻¹ é característica da vibração C-H do esqueleto aromático fora do plano em unidades *para*-hidroxifenila. Portanto, baseado na presença dessas duas bandas de absorção foi possível afirmar que a lignina organossolve obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar, utilizada no presente trabalho, é uma lignina do tipo HGS.

No espectro de absorção no infravermelho da resina lignofenólica (Figura 43b) foram observadas bandas de absorção muito parecidas com os modos de vibração já citados para a resina fenólica. As absorções adicionais se referem à presença da lignina (Tabela 15).

Tabela 15 - Bandas de absorção na região de infravermelho características da lignina (FAIX, 1991)

Número de onda (cm ⁻¹)	Possíveis Atribuições
3400-3450	Alongamento da ligação O-H
3000-2842	Alongamento da ligação C-H dos grupos metila e metileno
1738-1705	Alongamento da ligação C=O de cetonas não conjugadas, ésteres ou ácidos carboxílicos
1600-1605	Vibração do esqueleto aromático e da ligação C=O
1505-1515	Vibrações dos esqueletos aromáticos
1460-1470	Deformações assimétricas da ligação C-H dos grupos CH ₂ e CH ₃
1422-1430	Vibrações do esqueleto aromático combinado com as deformações da ligação C-H no plano
1370-1385	Deformação da ligação C-H alifática
1325-1330	Unidades siringilas e guaiacilas condensadas
1262-1266	Unidades guaiacilas combinadas com alongação da ligação C=O
1218-1226	Alongamento das ligações C-C, C-O e C=O
1166	Alongamento da ligação C=O de grupos éster, característica da lignina do tipo HGS
1108-1123	Deformação da ligação C-O de álcool secundário Deformação da ligação C-H dos núcleos aromáticos
1028-1033	Deformação da ligação C-O de álcool primário Deformação de C-H do esqueleto aromático no plano Alongamento da ligação C=O
834	Vibração da ligação C-H fora do plano nas unidades <i>p</i> -hidroxifenila

No espectro da resina lignofenólica (Figura 43b) observa-se que o pico em 755 cm⁻¹ atribuído à deformação da ligação C-H fora do plano em anéis unidos por ligações *orto-orto* foi muito mais intenso do que o pico em 830 cm⁻¹ (anéis unidos por ligações *orto-para*). A lignina geralmente apresenta a posição *para* com relação à hidroxila ocupada por uma cadeia alifática. Assim, a hidroximetilação da lignina ocorre principalmente na posição *orto* e o

crescimento da cadeia do pré-polímero lignofenólico ocorre principalmente através de ligações *orto-orto*, justificando a intensidade do pico em 755 cm^{-1} , que não está presente na lignina de partida (Figura 43a).

Tabela 16 - Principais absorções observadas no espectro de infravermelho da resina lignofenólica (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994)

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
3345	Deformação axial simétrica da ligação O-H dos grupos alcoólicos e fenólicos
2935-2880	Deformação axial da ligação C-H em grupos metileno
1595 e 1460	Deformação axial da ligação C=C do anel aromático
1380	Deformação angular da ligação C-H de grupamentos metila
1230	Deformação angular simétrica no plano da ligação C-O
1020	Deformação axial simétrica de C-O-C de grupos metoxila
830	Deformação angular da ligação C-H fora do plano em anéis unidos por ligações <i>orto-para</i>
755	Deformação angular da ligação C-H fora do plano em anéis unidos por ligações <i>orto-orto</i>

5.2.1.3 Tanino e Resina Taninofenólica

A Figura 44 apresenta os espectros de absorção na região de infravermelho do tanino e da resina taninofenólica.

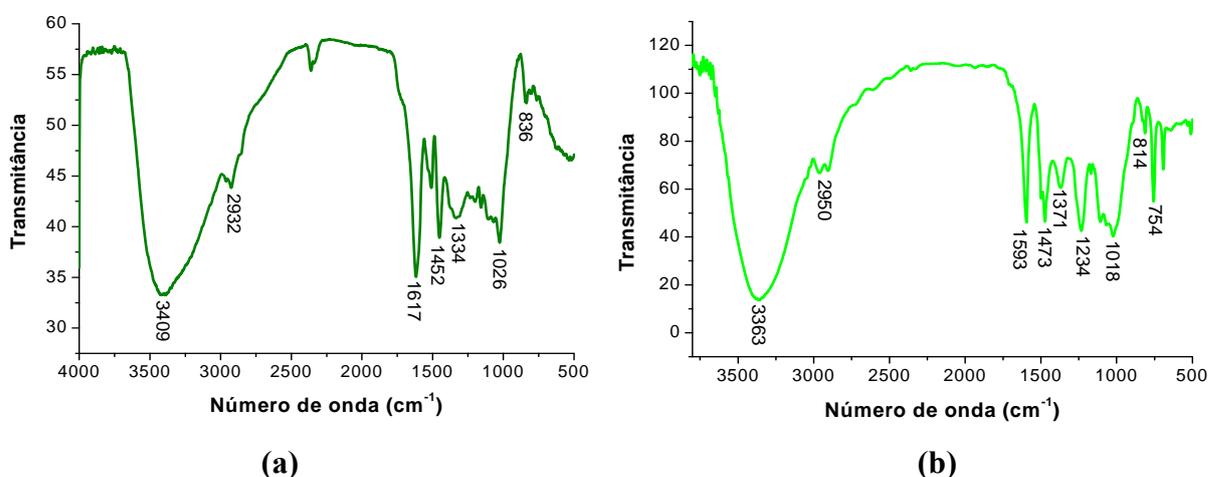


Figura 44 - Espectros na região de infravermelho: (a) tanino (pastilha de KBr); (b) resina taninofenólica (pastilha de silício).

Nos espectros de absorção na região de infravermelho do tanino e da resina taninofenólica (Figura 44) são observadas bandas largas e intensas na região de 3100 a 3500 cm^{-1} atribuídos ao estiramento da ligação $-\text{OH}$ e deformação de grupos alcoólicos e fenólicos. Em torno de 2900 cm^{-1} é observada uma banda fraca referente à deformação axial da ligação C-H. Na resina (Figura 44b) esta banda foi alargada devido à presença dos grupos $-\text{CH}_2\text{-OH}$ introduzidos durante a hidroximetilação dos anéis fenólicos. As bandas entre 1600 e 1450 cm^{-1} estão relacionadas à deformação axial da ligação C=C do anel aromático (LEE, LAN, 2006). As bandas entre 1350 e 1230 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial da ligação C-O-C. Em torno de 1010 e 1030 cm^{-1} é observada uma banda relacionada ao estiramento da ligação $-\text{C-OH}$. No espectro da resina esta banda é mais larga devido a maior quantidade destas ligações presentes nos grupos hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{OH}$). As bandas menos intensas em 814 e 754 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular da ligação C-H fora do plano dos anéis aromáticos em anéis unidos por ligações *orto-para* e *orto-orto*, respectivamente (ÖZACAR, ŞENGİL, 2003). Também neste caso, a maior intensidade da banda em 754 cm^{-1} indica que o crescimento do pré-polímero ocorreu principalmente através das ligações *orto-orto*. A ausência de bandas em torno de 1740 cm^{-1} , as quais são características da ligação C=O de grupos carbonila, confirma que o tanino usado no presente trabalho é do tipo condensado. O espectro de infravermelho do tanino hidrolisável apresenta esta banda devido à ligação éster presente em sua estrutura (ÖZACAR, ŞENGİL, 2003).

5.2.1.4 Resina Glioxal-Fenol

A Figura 45 apresenta o espectro de absorção na região de infravermelho da resina glioxal-fenol.

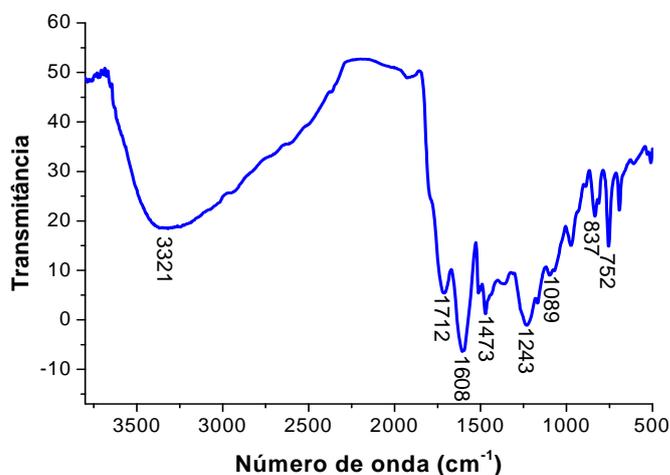


Figura 45 - Espectro na região de infravermelho de resina glioxal-fenol (pastilha de silício).

Nos espectros de absorção na região de infravermelho da resina glioxal-fenol (Figura 45) foi observada uma banda larga centrada em torno 3321 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação -OH . O alargamento dessa banda provavelmente encobriu a banda referente à deformação axial da ligação C-H . A banda em 1712 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C=O de grupos carbonila, de cetonas e ésteres. A discussão que será feita no próximo item e o esquema da Figura 59 mostram a possível presença destes grupos. As bandas entre 1608 e 1473 cm^{-1} estão relacionadas à deformação axial da ligação C=C do anel aromático. A banda em 1243 cm^{-1} está relacionada à deformação axial da ligação C-O-C , além do estiramento de C=O . A banda observada em 1089 cm^{-1} é relacionada ao estiramento da ligação -C-OH de álcoois. As bandas entre 837 e 752 cm^{-1} estão relacionadas à deformação angular da ligação C-H fora do plano dos anéis aromáticos unidos por ligações *orto-para* e *orto-orto*, respectivamente. O pico em 752 cm^{-1} é mais intenso devido à predominância das ligações *orto-orto* durante o crescimento da cadeia do pré-polímero glioxal-fenol.

5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

5.2.2.1 Lignina

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de prótons (^1H) é uma técnica frequentemente utilizada no estudo de ligninas tanto em nível qualitativo como quantitativo (FAIX; GRUNWALD; BEINHOFF, 1992). Os diferentes prótons presentes na lignina acetilada podem ser utilizados para quantificar os numerosos elementos estruturais dessa macromolécula. Conforme mencionado na parte experimental (item 4.5.1.1) a lignina foi acetilada porque os sinais dos prótons dos grupos hidroxila não são observáveis no espectro de ^1H RMN, porém, os sinais dos prótons dos grupos acetila introduzidos podem ser detectados e associados às hidroxilas aromáticas e alifáticas. Além disso, a acetilação contribui para desagregar as moléculas da lignina facilitando a obtenção do espectro. A Figura 46 apresenta o espectro de ^1H da lignina organossolve acetilada. Na Tabela 17 são apresentadas as atribuições dos picos presentes no espectro de RMN de ^1H da lignina organossolve acetilada (Figura 46).

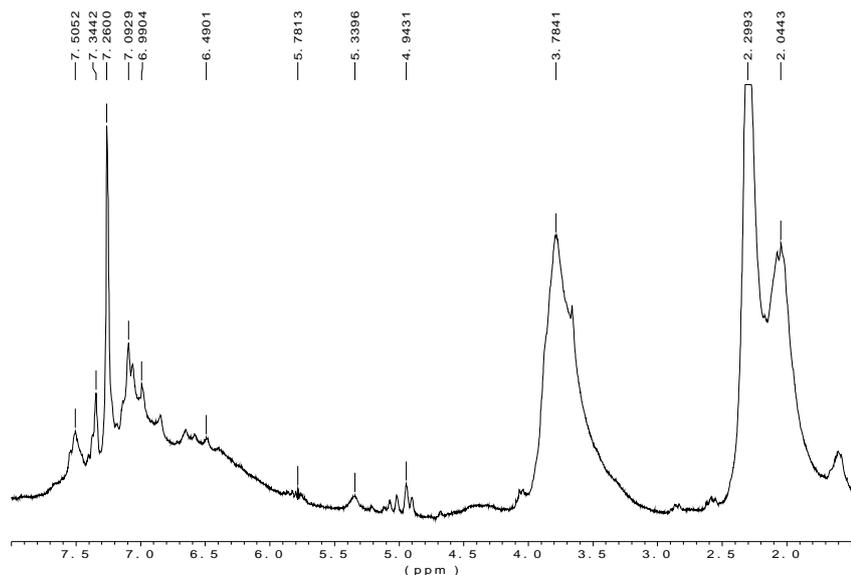


Figura 46 - Espectro de ^1H RMN da lignina organossolve acetilada (solvente: CDCl_3 , 120 varreduras).

Tabela 17 - Picos presentes no espectro de RMN de prótons da lignina acetilada (FAIX; GRUNWALD; BEINHOFF, 1992; HOAREAU, 2005; RAMIRES, 2007)

Deslocamento químico (ppm)	Possíveis Atribuições
	Prótons etilênicos
7,5 – 7,3	Prótons aromáticos de ácidos p-cumárico e ferúlico (Figura 48)
7,26	Solvente (clorofórmio deuterado)
7,1 – 6,8	Ar-H (unidades guaiacila)
6,8 – 6,2	Ar-H (unidades siringila e guaiacila condensadas)
6,2 – 5,7	H_α em unidades β -O-4 (Figura 48)
	Prótons etilênicos
5,6 – 5,2	H_α em benzil-aril éteres
5,0 – 4,6	H_β em unidades β -O-4 (Figura 48)
4,6 – 4,1	H_γ em diferentes estruturas H_α em estruturas condensadas
3,7	Prótons metoxílicos
2,2	Acetatos aromáticos
2,0	Acetatos alifáticos

O pico em 3,7 ppm corresponde aos prótons dos grupos metoxila, e os picos entre 6,2 e 7,5 ppm são referentes aos prótons aromáticos da lignina. Em 2,2 ppm é observado o pico dos acetatos aromáticos e em 2,0 ppm o pico dos acetatos alifáticos. Estes picos estão relacionados, respectivamente, às hidroxilas aromáticas e alifáticas, que estão presentes na lignina antes da acetilação e que foram substituídas pelos grupos acilas que puderam ser identificados no espectro de RMN de ^1H .

Na Figura 47 é apresentado o espectro de RMN de ^{13}C da lignina organossolve.

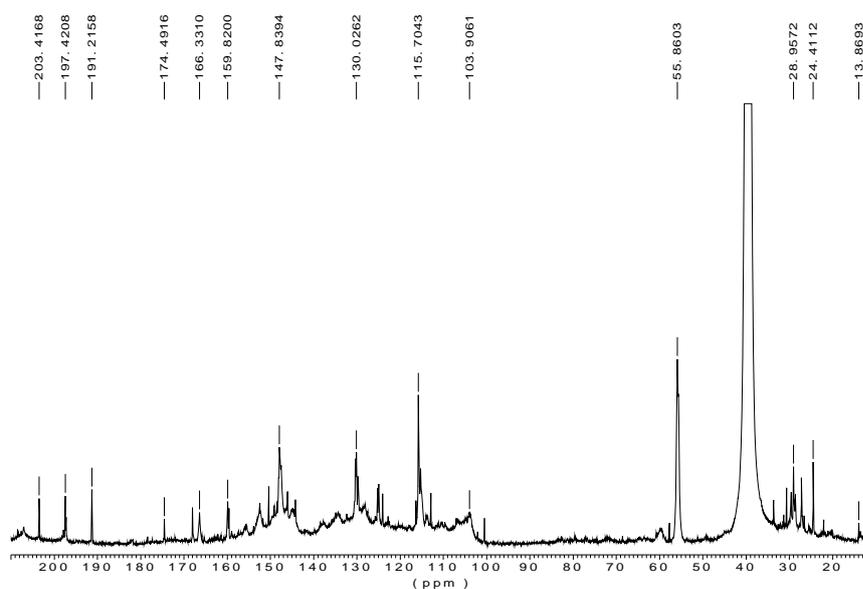


Figura 47 - Espectro de RMN de ^{13}C da lignina organossolve (solvente: DMSO-d₆, 20000 varreduras).

O espectro de RMN de ^{13}C (Figura 47) demonstrou que a lignina organossolve se apresentou livre da presença de sinais atribuídos a polissacarídeos residuais (celulose e hemicelulose) entre 57 e 100 ppm. O espectro de RMN de ^{13}C apresenta os picos característicos da ressonância de carbonos terciários das unidades siringila (sinais em 103 ppm), da unidade guaiacila (sinais em 112 ppm) e da unidade p-hidroxifenila (sinais em 130, 159 e 166 ppm) (Figura 10) (XIAO; SUN, X.; SUN, R., 2001). O forte sinal em 56 ppm foi atribuído ao grupo OCH_3 nas unidades siringila e guaiacila (Figura 10). Os sinais para os grupos γ -metil, α e β -metileno das cadeias laterais n-propil da lignina (Figura 48) aparecem no espectro entre 13 e 33 ppm (XIAO; SUN, X.; SUN, R., 2001). Os sinais em 197 e 203 ppm são provavelmente devido à cetonas conjugadas (Figura 48). O sinal em 191 ppm é indicativo de carbono- α de grupos aldeídos na unidade siringila, e sinal em 174 ppm devido a ésteres (Figura 48) (SUN *et al.*, 2004).

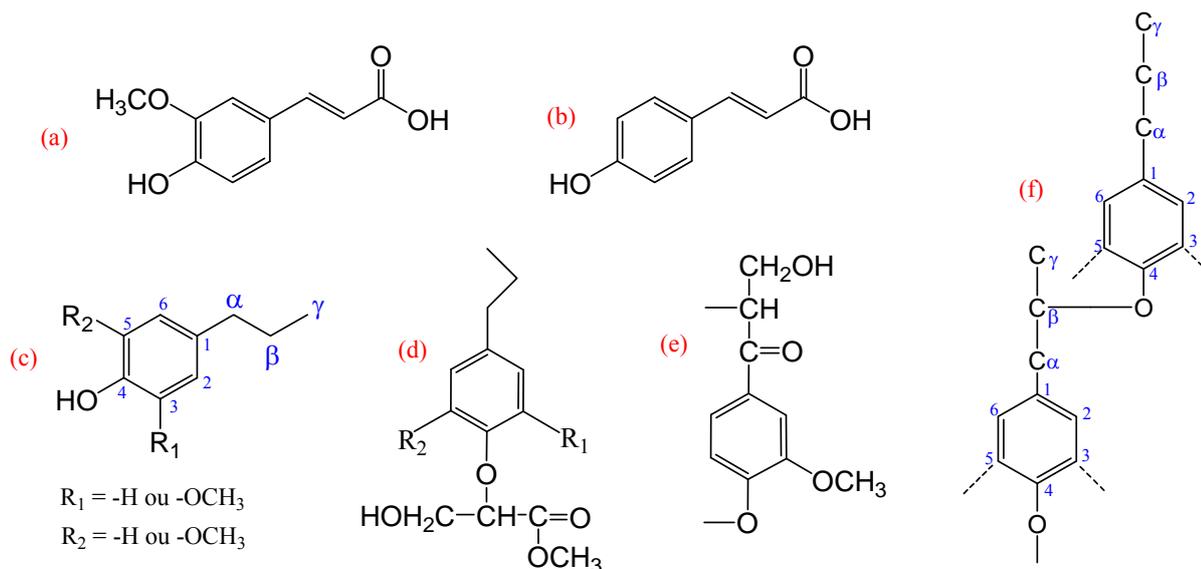


Figura 48 – Elementos estruturais da lignina. (a) ácido p-ferúlico, (b) ácido p-cumárico, (c) cadeia n-propil, (d) cadeia alifática contendo grupo éster, (e) cadeia alifática contendo cetona conjugada, (f) ligação do tipo β -O-4.

Os espectros de ^{31}P da lignina fosforilada foram realizados com o objetivo de quantificar os diferentes grupos hidroxila presentes. Este método, desenvolvido por Argyropoulos, tornou-se uma ferramenta muito importante na caracterização de ligninas de diferentes origens (ARGYROPOULOS, 1994). A lignina foi previamente derivatizada com 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano (Figura 49) que permite quantificar com boa precisão os grupos hidroxila alifáticos, siringilas, guaiacilas, p-hidroxifenila, unidades condensadas e ácidos carboxílicos (GRANATA, ARGYROPOULOS, 1995). O espectro de RMN de ^{31}P é mostrado na Figura 50.

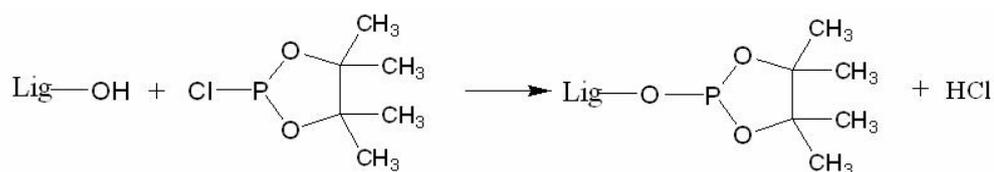


Figura 49 - Fosforilização da lignina.

O primeiro grupo de picos assinalados no espectro (1) é correspondente aos grupos OH alifáticos, tanto em ligações do tipo β -O-4, como de OH primários. Os picos 2, de baixa intensidade, correspondem aos OH fenólicos em unidades condensadas. Os picos 3, 4 e 5 foram atribuídos aos grupos fenólicos presentes nas unidades básicas siringila (S), guaiacila (G) e hidroxifenila (H), respectivamente. O pico 6 é referente as hidroxilas presentes em

ácidos carboxílicos (ARGYROPOULOS, 1994). A partir das integrais dos sinais apresentados no espectro e do número de mols da referência interna, foi possível quantificar os diferentes grupos hidroxila presentes na lignina (Tabela 18).

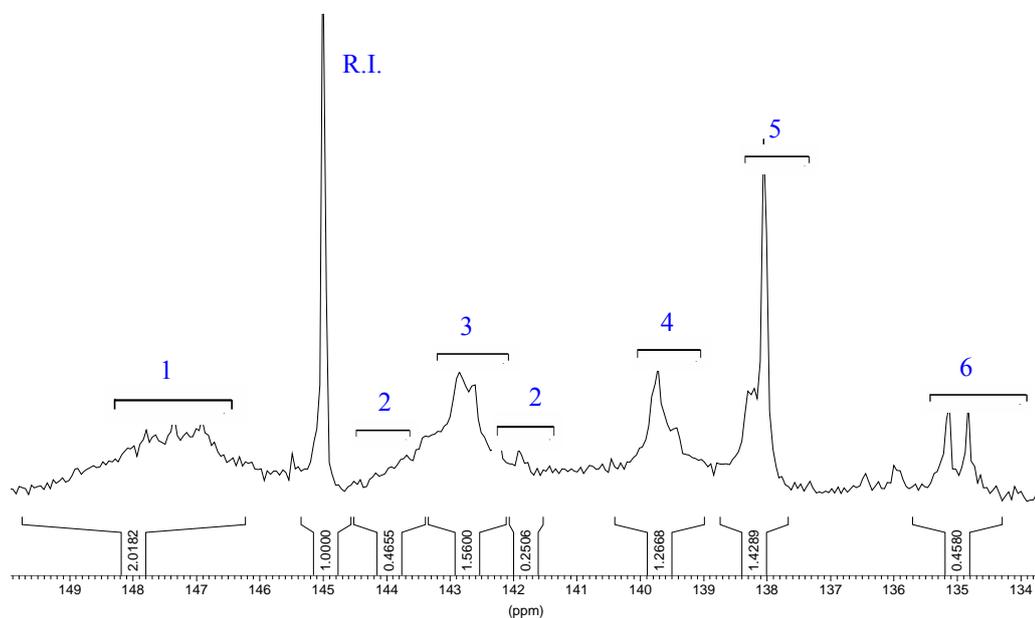


Figura 50 - Espectro de RMN de ^{31}P da lignina organossolve após a fosforilação com 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano (referência interna (R.I.): colesterol, solvente: CDCl_3 , 1000 varreduras).

Tabela 18 - Quantificação por RMN de ^{31}P dos grupos hidroxila da lignina organossolve (mmol g^{-1} de lignina).

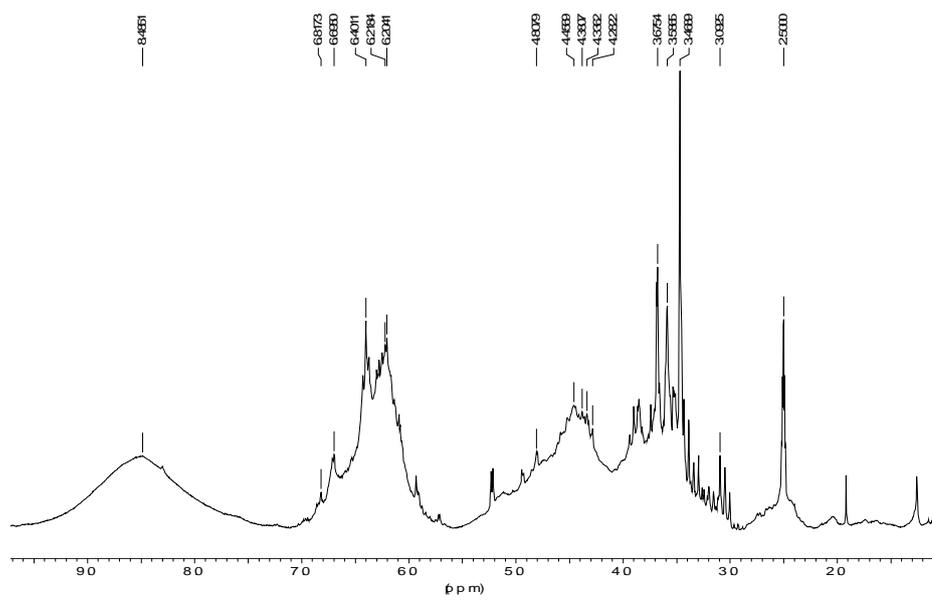
Amostra (mmol g^{-1})	OH- Alifáticos	S-OH*	G-OH	H-OH	5,5- Condensados	Fenol total	Ácidos
LIGNINA	0,75	0,58	0,47	0,53	0,27	1,85	0,17

* S-OH: grupo fenólico presente na unidade siringila, G-OH: grupo fenólico presente na unidade guaiacila, H-OH: grupo fenólico presente na unidade hidroxifenila, 5,5-Condensado: OH fenólico em unidades condensadas.

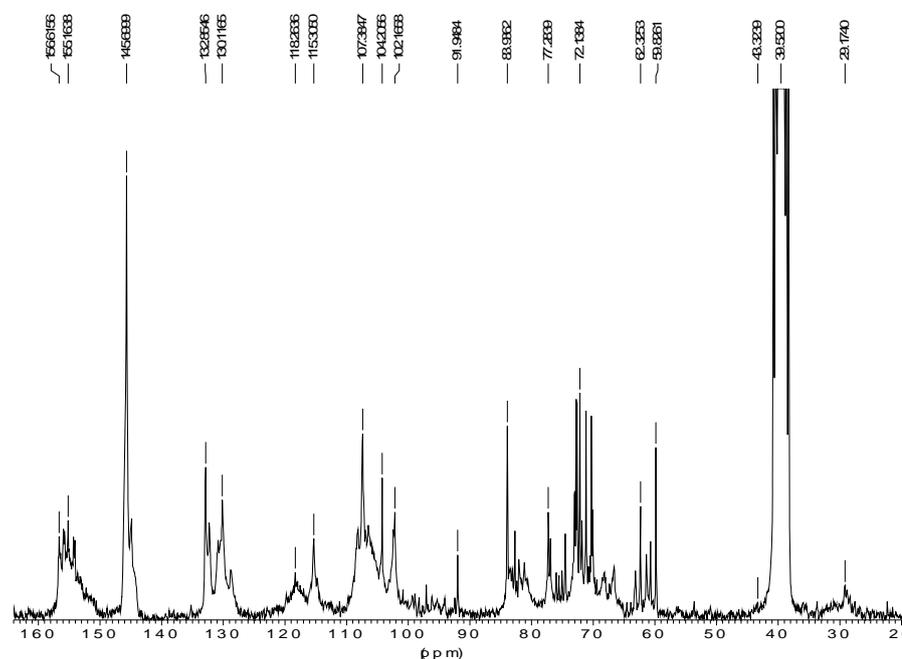
O espectro da lignina organossolve é um espectro típico de lignina do tipo HGS, pois esta lignina apresenta elevada proporção da unidade *para*-hidroxifenila (H) (CRESTINI, ARGYROPOULOS, 1997), confirmando o que foi previamente observado por espectroscopia na região de infravermelho (Figura 43). A partir das integrações (Tabela 18) a proporção relativa de fenóis dos tipos H, G e S foram calculados para a lignina. A proporção relativa para as estruturas dos fenóis H/G/S foi de 1,0/0,9/1,1.

5.2.2.2 Tanino

A Figura 51 apresenta os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do tanino condensado utilizado como substituto do fenol na preparação das resinas fenólicas, na Tabela 19 são apresentadas as atribuições dos picos presentes nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do tanino (Figura 51).



(a)



(b)

Figura 51 - Espectros de RMN do tanino condensado: (a) ^1H (solvente: DMSO- d_6 , 280 varreduras); (b) ^{13}C (solvente: DMSO- d_6 , 29000 varreduras).

Tabela 19 - Picos presentes nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do tanino (PIZZI, 1994; DUAN *et al.*, 2005; FOO, 1984; RAMIRES, 2007)

$R_1 = -\text{H}$ ou $-\text{OH}$

$R_2 = -\text{H}$ ou outra unidade (ligação 4-6 ou 4-8)

Deslocamento químico (ppm)	Possíveis Atribuições
^1H	
3,1	Próton 4 (H_4), quando $R_2 = -\text{H}$
3,4 – 3,6	H_3 e prótons de carboidratos residuais
4,3 – 4,4	H_2
4,8	H_4 , quando $R_2 =$ outra unidade ligada por C_6 ou C_8
6,2 – 6,8	Prótons aromáticos
8,4	Prótons de grupos $-\text{OH}$
^{13}C	
29,1	Carbono 4 (C_4) quando $R_2 = -\text{H}$
43,2	C_4 quando $R_2 =$ outra unidade ligada por C_6 ou C_8
59 – 84	C_3 , C_2 e carbonos de carboidratos residuais
91 – 107	C_6 e C_8
115	C_2' e C_5'
118	C_6'
130	C_1'
133	C_4'
145	C_3'
155 – 156	C_5 e C_7

A análise dos espectros de RMN do tanino (Figura 51) confirmou que o tanino utilizado no presente trabalho é do tipo condensado, com anéis fenólicos condensados e ligações do

tipo carbono-carbono interconectando os anéis. O espectro de RMN de ^{13}C do tanino do tipo hidrolisável deve apresentar um sinal característico de carbono de éster, porque neste tipo de tanino os anéis são interconectados por ligações do tipo éster (Figura 13) (MUELLER-HARVEY, 2001). Na região entre 60 e 84 ppm do espectro de RMN de ^{13}C é observada a presença de diversos sinais relacionados aos carbonos de carboidratos monoméricos e poliméricos, os quais estão sempre presentes como resíduos nos taninos industriais (PIZZI, 1994). Estes picos podem mascarar os picos dos carbonos 2 e 3 (C_2 e C_3) do tanino.

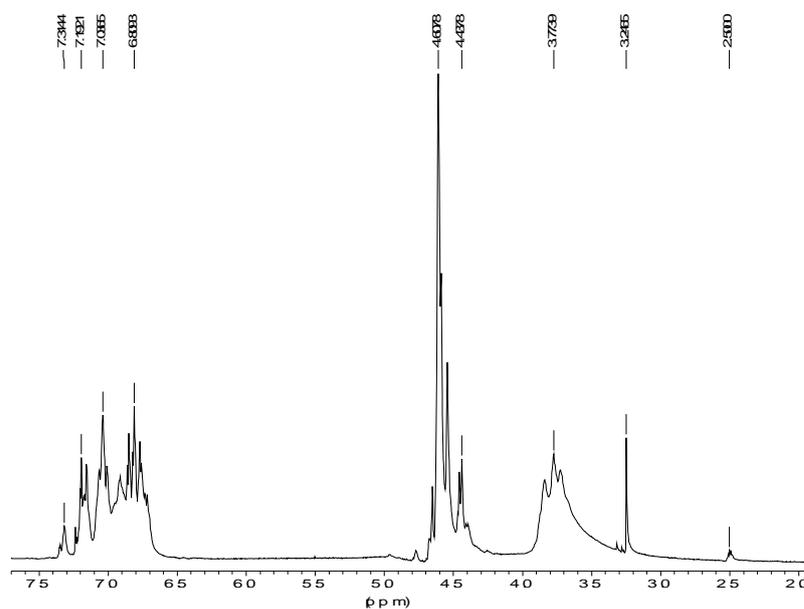
No espectro de RMN de ^1H o pico observado em 3,1 ppm está relacionado ao próton ligado ao carbono 4 (Figura 51), sendo $\text{R}_2=\text{H}$. Os picos entre 3,4 e 3,6 ppm são atribuídos a prótons ligados ao carbono 3 e aos prótons de carboidratos residuais. Os picos entre 4,3 e 4,4 ppm são devido a prótons ligados ao carbono 2. O pico em 4,8 ppm corresponde ao próton ligado ao carbono 4 quando R_2 corresponde a uma outra unidade ligada por uma ligação entre o carbono 4 de uma unidade e o carbono 6 ou 8 da outra unidade. Os picos observados entre 6,2 e 6,8 ppm são correspondentes aos prótons ligados aos carbonos do anel aromático em diferentes posições (DUAN *et al.*, 2005). O pico alargado em 8,4 ppm corresponde aos prótons dos grupos hidroxilas aromáticos (ligados ao carbono 5, 7, 3' e 4') e alifáticos (ligados ao carbono 3 e 4).

5.2.2.3 Resina Fenólica

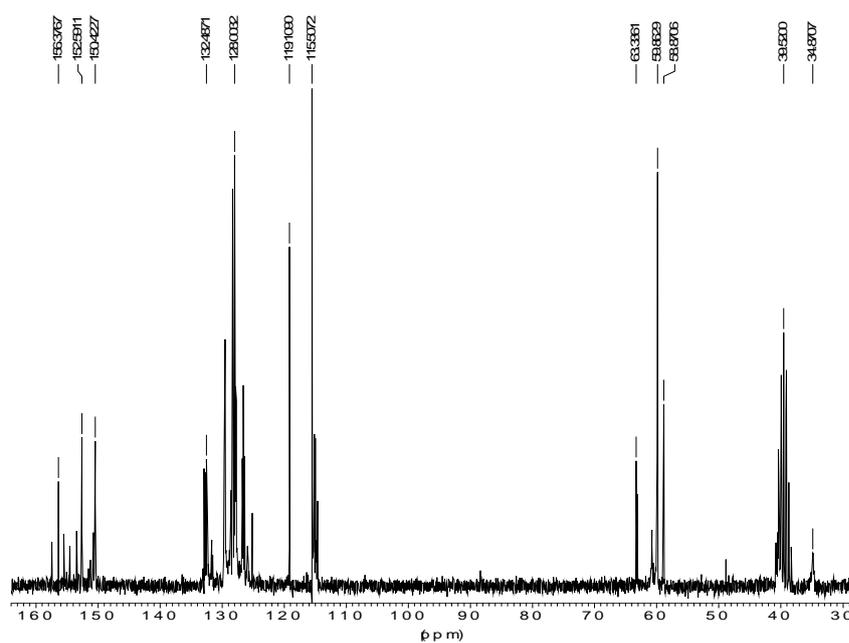
A Figura 52 apresenta os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C da resina fenólica e a Tabela 20 apresenta as atribuições dos picos do espectro de RMN de ^1H e ^{13}C da resina fenólica (Figura 52).

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C apresentaram sinais característicos da resina fenólica (LUUKKO *et al.*, 1998; SCARIAH *et al.*, 2003). No espectro de RMN de ^1H os picos observados entre 4,4 e 4,8 ppm correspondem aos prótons dos grupos hidroximetila ligados ao anel fenólico. Os picos entre 3,2 e 3,7 ppm são referentes às pontes metilênicas entre os anéis fenólicos, confirmando estrutura típica de resina fenólica. Os picos relacionados aos prótons aromáticos estão entre 6,8 e 7,3 ppm. No espectro de RMN de ^{13}C os picos entre 34 e 39 ppm são relacionados às pontes metilênicas, entre 59 e 63 ppm correspondem aos grupos hidroximetila e entre 115 e 156 ppm são correspondentes aos carbonos aromáticos.

Destaca-se que na análise das resinas, os termos *orto* e *para* são usados como indicadores das posições relativas frente a Ar-O-.



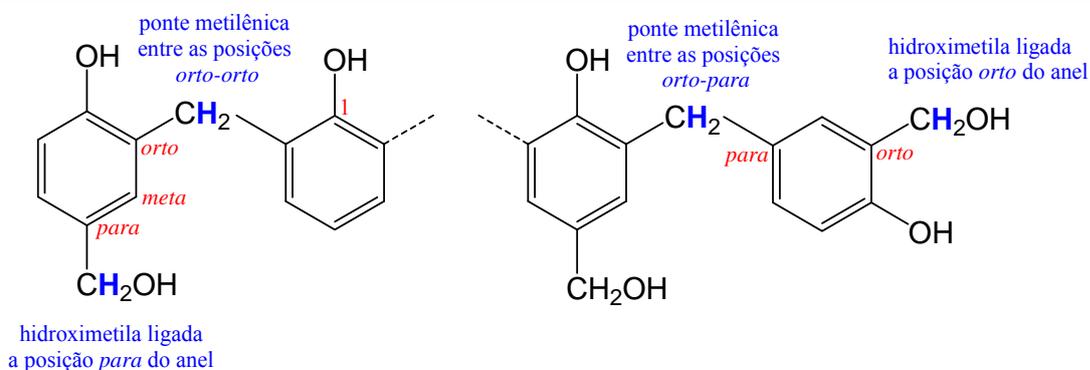
(a)



(b)

Figura 52 - Espectros de RMN da resina fenólica: (a) ^1H (solvente: DMSO-d₆, 32 varreduras); (b) ^{13}C (solvente: DMSO-d₆, 1176 varreduras).

Tabela 20 - Picos presentes no espectro de RMN de ^1H e ^{13}C da resina fenólica (POINT, 1979; WERSTLER, 1986; GRENIER-LOUSTALOT *et al.*, 1994; LUUKKO *et al.*, 1998; SCARIAH *et al.*, 2003; RAMIRES, 2007)



Deslocamento químico (ppm)	Possíveis Atribuições
^1H	
3,2	$-\text{CH}_2-$ de pontes metilênicas entre a posições <i>para-para</i>
3,7	$-\text{CH}_2-$ de pontes metilênicas entre a posições <i>orto-orto</i> e <i>orto-para</i>
4,4	$-\text{CH}_2-$ de hidroximetila ligada à posição <i>para</i> do anel
4,6	$-\text{CH}_2-$ de hidroximetila ligada à posição <i>orto</i> do anel
6,8 - 7,3	Prótons aromáticos
^{13}C	
34,8	CH_2 do grupo metileno entre dois anéis aromáticos na posição <i>orto-para</i>
39,0	CH_2 do grupo metileno entre dois anéis aromáticos na posição <i>para-para</i>
59,8	Grupo hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) na posição <i>orto</i>
63,3	Grupo hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) na posição <i>para</i>
115,5	C_1 do anel fenólico (ligado diretamente ao grupo OH)
128,0	Carbono na posição <i>meta</i> do anel fenólico
132,5	Carbono <i>orto</i> do anel fenólico
150,4	Carbono <i>orto</i> do anel fenólico
152,6	Carbono na posição <i>orto</i> do anel fenólico substituído
156,4	Carbono na posição <i>para</i> do anel fenólico substituído

5.2.2.4 Resina Lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído)

A Figura 53 apresenta os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C da resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído).

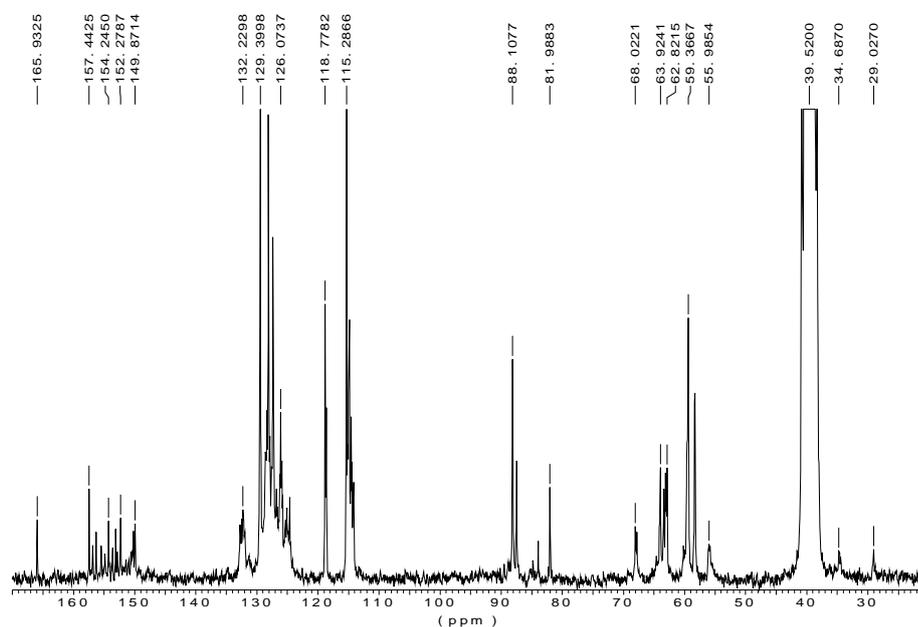
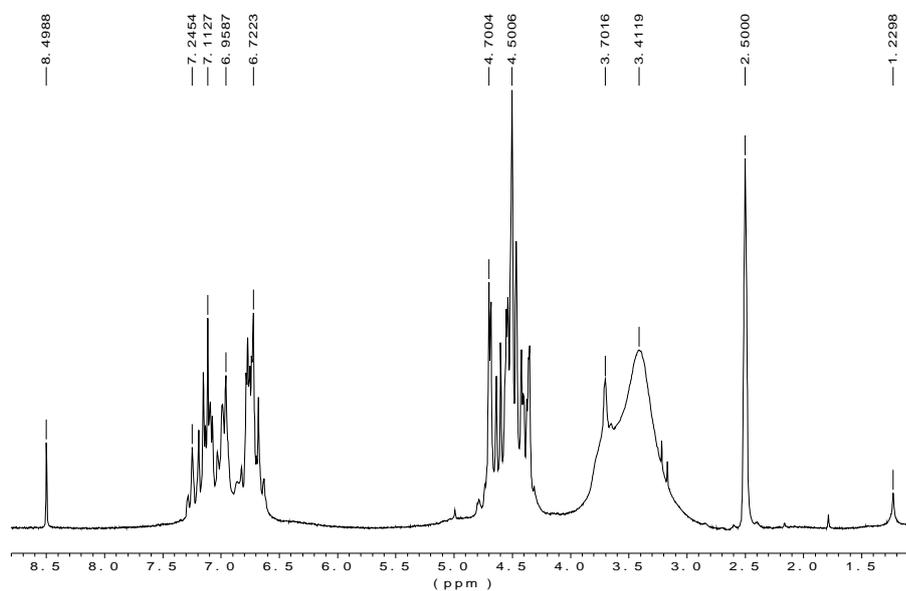


Figura 53 - Espectros de RMN da resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído): (a) ^1H (solvente: DMSO- d_6 , 128 varreduras); (b) ^{13}C (solvente: DMSO- d_6 , 73000 varreduras).

A Figura 54 apresenta parte da possível estrutura da resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído), com grupos e posições assinalados para facilitar a compreensão dos picos apresentados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C desta resina (Figura 53). No espectro de ^1H RMN observou-se a presença de um pico alargado em 3,41 ppm característico de prótons metoxílicos (Figura 54). Entre 6,72 e 7,24 ppm foram observados diversos picos característicos dos prótons aromáticos. Em 8,49 ppm observou-se um pico que pode ser atribuído à presença de formaldeído residual. Deve-se salientar que este formaldeído reage na próxima etapa, sendo incorporado à rede entrecruzada formada na etapa de cura. Em 1,22 ppm foi observado o pico relacionado aos prótons das cadeias alifáticas da lignina. Em 4,50 e 4,70 ppm foram observados os picos característicos dos grupos CH_2 , de hidroximetila e pontes metilênicas respectivamente.

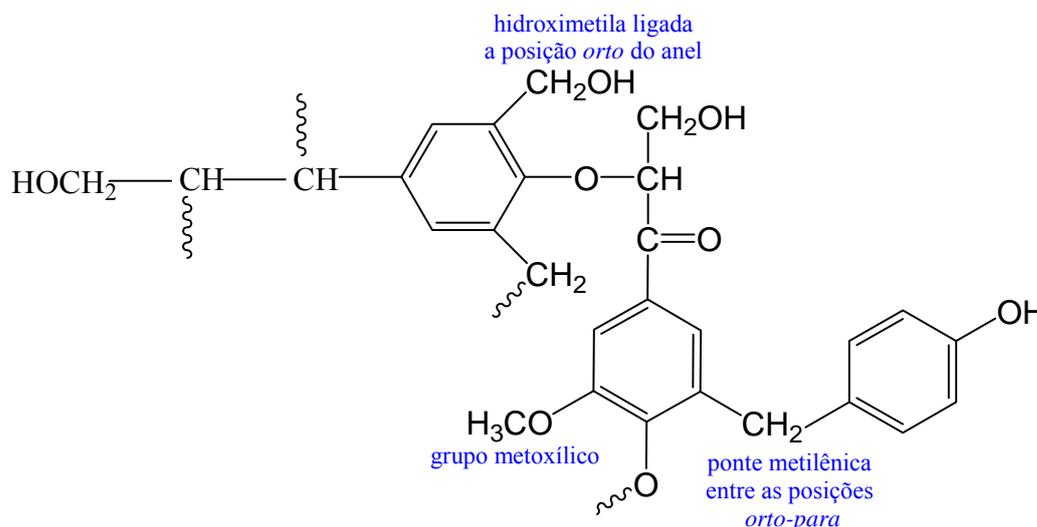


Figura 54 – Elemento estrutural da resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído).

No espectro de ^{13}C observou-se um pico em 55,9 ppm devido aos grupos metoxílicos (OCH_3). O pico em 29,0 ppm é relacionado a carbonos de cadeias alifáticas. O pico em 88,1 ppm é característico de carbono β em ligações do tipo β -O-Arila, típico de lignina (Figura 54). Em 81,9 ppm foi observado o pico relativo à presença de formaldeído residual. A partir de 115,2 ppm foram observados diversos picos, relacionados aos carbonos aromáticos. Entre 59,3 e 63,9 ppm foram observados picos característicos dos grupos hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{OH}$) e em 34,6 ppm foi observado o pico relacionado às pontes metilênicas. Estes picos confirmam a ocorrência da reação, gerando a resina lignofenólica.

5.2.2.5 Resina Lignina-Formaldeído

A Figura 55 apresenta os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C da resina lignina-formaldeído.

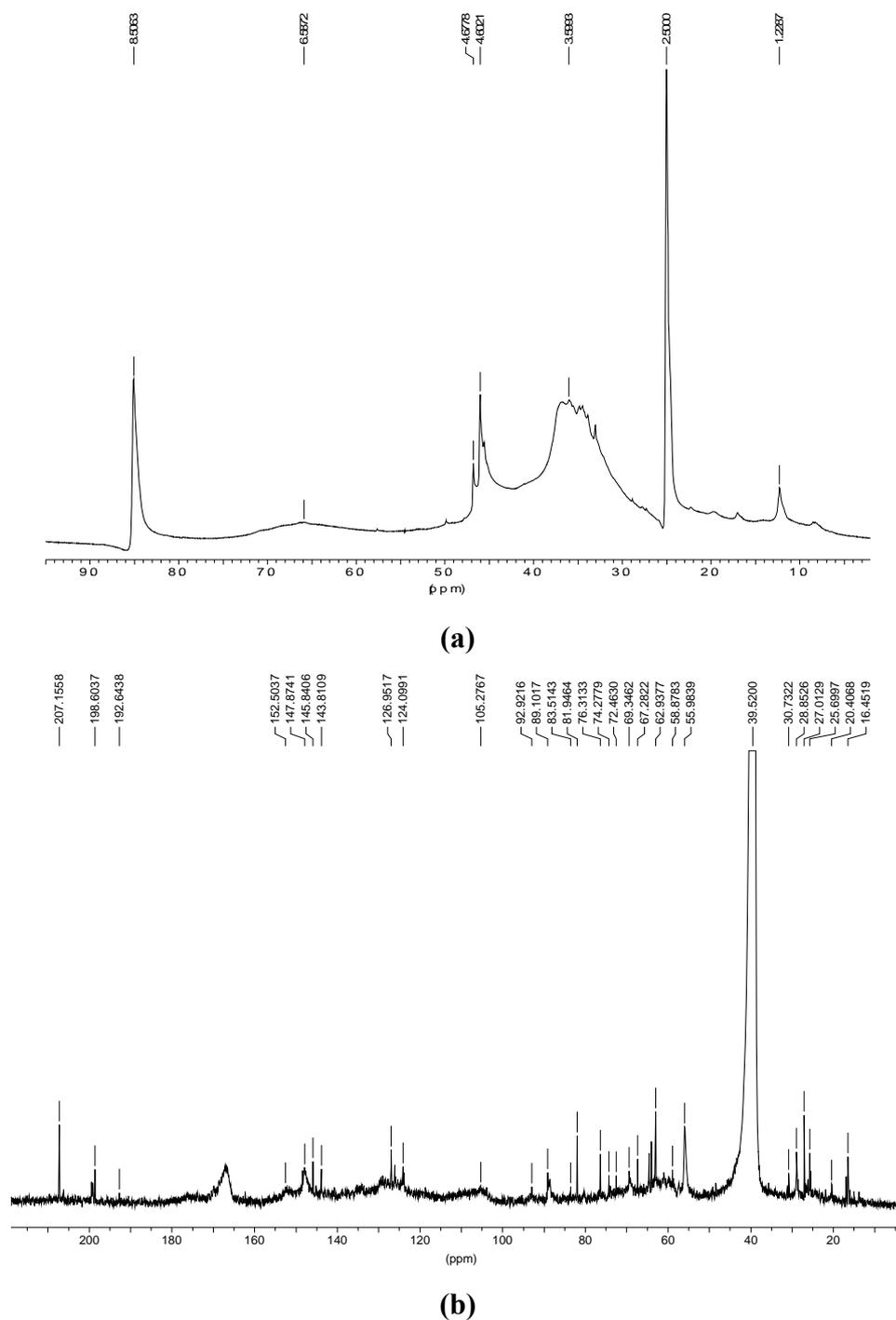


Figura 55 - Espectros de RMN da resina lignina-formaldeído: (a) ^1H (solvente: DMSO- d_6 , 1024 varreduras); (b) ^{13}C (solvente: DMSO- d_6 , 18000 varreduras).

No espectro de RMN de ^1H da resina lignina-formaldeído (Figura 55a) o pico característico de prótons metoxílicos (OCH_3) é observado em 3,59 ppm. O pico alargado

observado em 6,58 ppm é correspondente aos prótons aromáticos presentes na estrutura da resina. Em 8,5 ppm observou-se um pico devido ao formaldeído residual, o qual também reage na próxima etapa, sendo incorporado à rede entrecruzada formada na etapa de cura. Em 4,6 e 4,7 ppm foram observados os picos característicos da introdução dos grupos CH_2 na lignina, como hidroximetila e pontes metilênicas respectivamente, confirmando a ocorrência da reação.

No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 55b) os picos entre 16,4 e 28,8 ppm estão relacionados aos carbonos de cadeias alifáticas da lignina. O pico em 30,7 está relacionado às pontes metilênicas. O pico em 55,9 ppm é devido aos grupos metoxílicos (OCH_3). Os picos observados entre 58,8 e 76,3 ppm estão relacionados à entrada de grupos hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{OH}$) em diferentes posições da lignina, confirmando a ocorrência da reação. O pico em 81,9 ppm é relativo à presença de formaldeído residual. A partir de 124,0 ppm são observados diversos picos relacionados aos carbonos aromáticos. O pico em 192,6 ppm é devido ao carbono- α de grupos aldeídos e os picos em 198,6 e 207,6 ppm são provavelmente relacionados à cetonas conjugadas, conforme mostrado na Figura 54 para a resina lignina-fenol-formaldeído, que tem como diferença com relação à resina lignina-formaldeído o fato de ter estruturas típicas de fenol presentes.

5.2.2.6 Resina Taninofenólica

A Figura 56 apresenta parte da possível estrutura da resina taninofenólica, com algumas posições assinaladas para facilitar a compreensão dos picos apresentados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C desta resina (Figura 57).

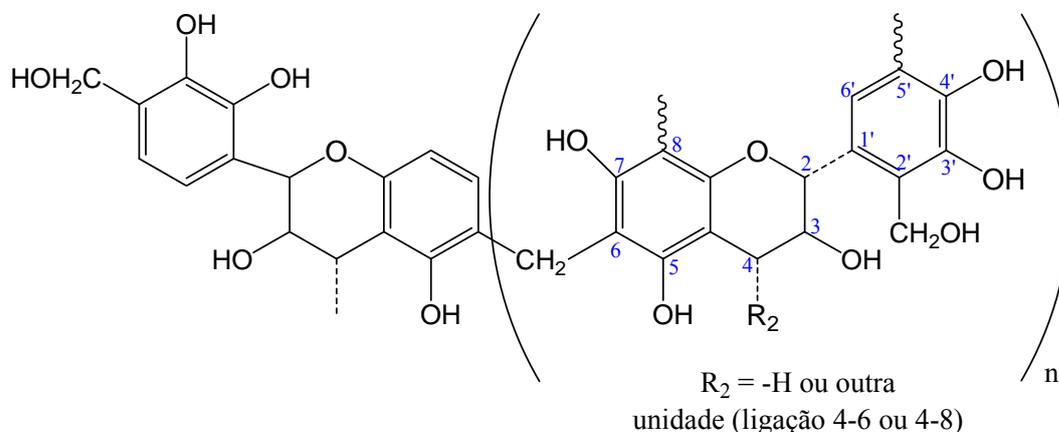
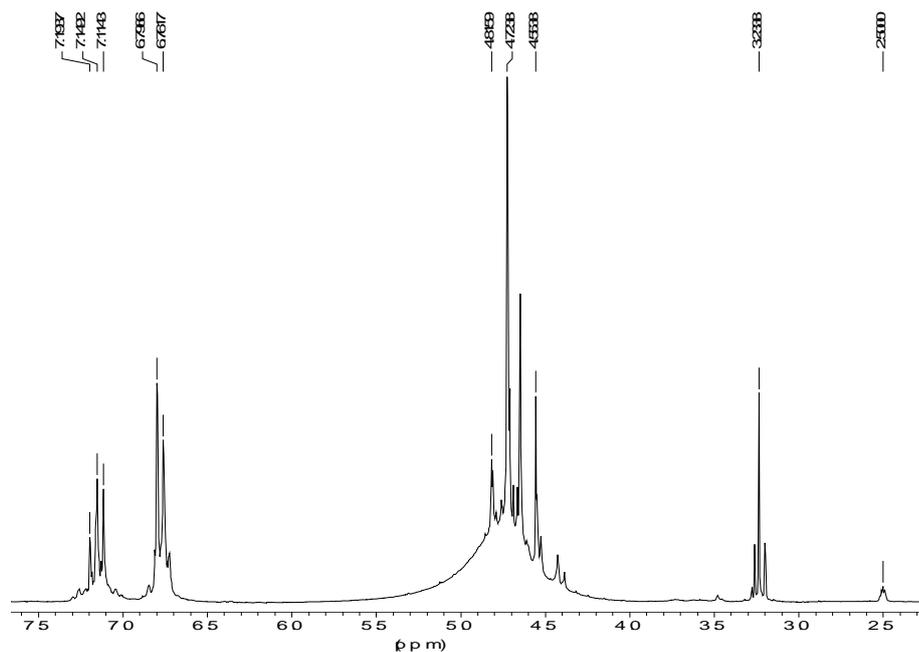
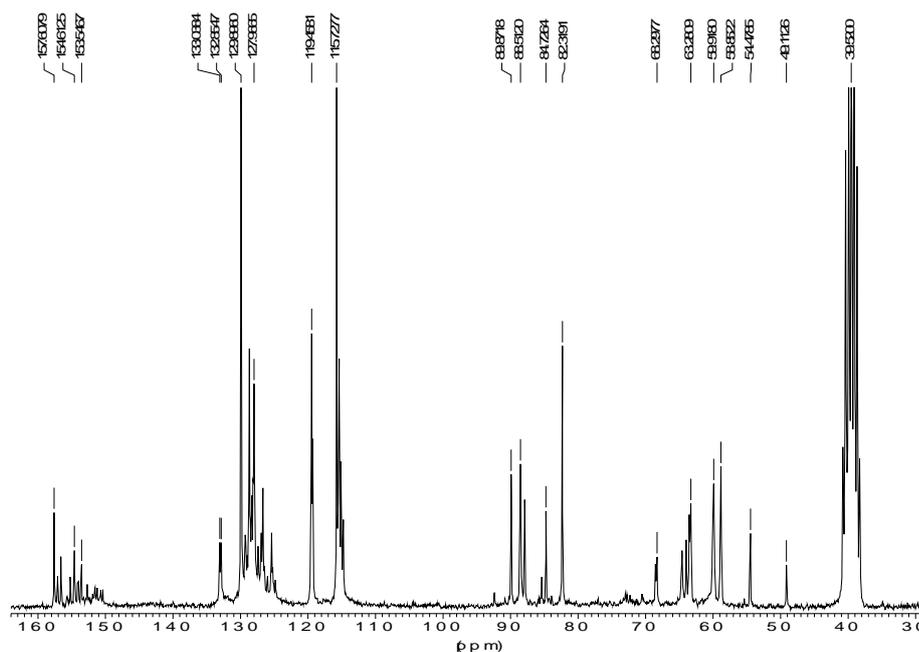


Figura 56 - Parte da estrutura da resina taninofenólica.



(a)



(b)

Figura 57 - Espectros de RMN da resina taninofenólica: (a) ^1H (solvente: DMSO-d₆, 512 varreduras); (b) ^{13}C (solvente: DMSO-d₆, 16800 varreduras).

No espectro de RMN de ^1H (Figura 57a) observa-se um pico muito intenso em 4,7 ppm que é característico de prótons de grupo hidroximetila ligados aos anéis aromáticos. O pico em 3,2 ppm corresponde ao próton ligado ao carbono 4, com $\text{R}_2=\text{H}$. O pico em 4,5 ppm corresponde ao próton ligado ao carbono 2 e o pico em 4,8 ppm ao próton ligado ao carbono

4, com R_2 =outra unidade. Na região dos prótons aromáticos são observados dois conjuntos de picos, entre 6,7 e 7,1 ppm, que correspondem a deslocamento químicos maiores quando comparado ao tanino isoladamente. Esses picos são devidos aos prótons aromáticos do tanino e do fenol hidroximetilados e/ou ligados por pontes metilênicas, formando a resina taninofenólica.

No espectro de ^{13}C RMN da resina taninofenólica (Figura 57b) os picos em 49 e 54 ppm demonstraram a introdução de grupos $-\text{CH}_2$ ligados aos anéis aromáticos. Não se observou os picos que apareciam entre 91 e 107 ppm no tanino, que são correspondentes aos carbonos 6 e 8 (posição orto no anel fenólico), pois provavelmente estas posições participaram da reação, e a entrada de grupos hidroximetila deve ter ocasionado o deslocamento do sinal decorrente desses carbonos. Os sinais referentes aos carbonos aromáticos apareceram em maiores valores de deslocamento químico, comparado ao tanino (Tabela 19) o que sinalizou a ocorrência da reação entre o tanino e o fenol, com introdução de grupos hidroximetila e formação de pontes metilênicas, resultando na resina taninofenólica.

5.2.2.7 Resina Glioxal-Fenol

A Figura 58 apresenta os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , DEPT e ^{31}P da resina glioxal-fenol.

Em solução aquosa, o glioxal é estabilizado pela hidratação de seus dois grupos carbonila (Figura 59a). Além disso, em meio alcalino o glioxal pode ser convertido a ácido glicólico pela reação de Cannizzaro (GUETTÉ *et al.*, 1982; SCHRAMM, RINDERER, 2003) (Figura 59b). No ânion fenolato, as posições *orto* e *para* do anel fenólico são ativadas para reação com aldeído (Figura 59c). Para o glioxal, a reação ocorre com os grupos aldeídos em equilíbrio com os seus hidratos, deslocando o equilíbrio progressivamente para as estruturas carboniladas (Figura 59d). Outras moléculas de glioxal podem reagir com as posições *orto* e *para* remanescentes, gerando fenóis di- ou tri- substituídos. Embora os produtos sejam relativamente estáveis, diversas reações podem ocorrer (Figura 59d). Usando os espectros RMN de ^1H , ^{13}C , DEPT e ^{31}P (Figura 58) e os espectros de RMN-2D (Cosy, HMQC e HMBC – não mostrados), foi possível propor uma estrutura geral para a resina obtida a partir da reação entre o glioxal e o fenol em meio alcalino (Figura 59d).

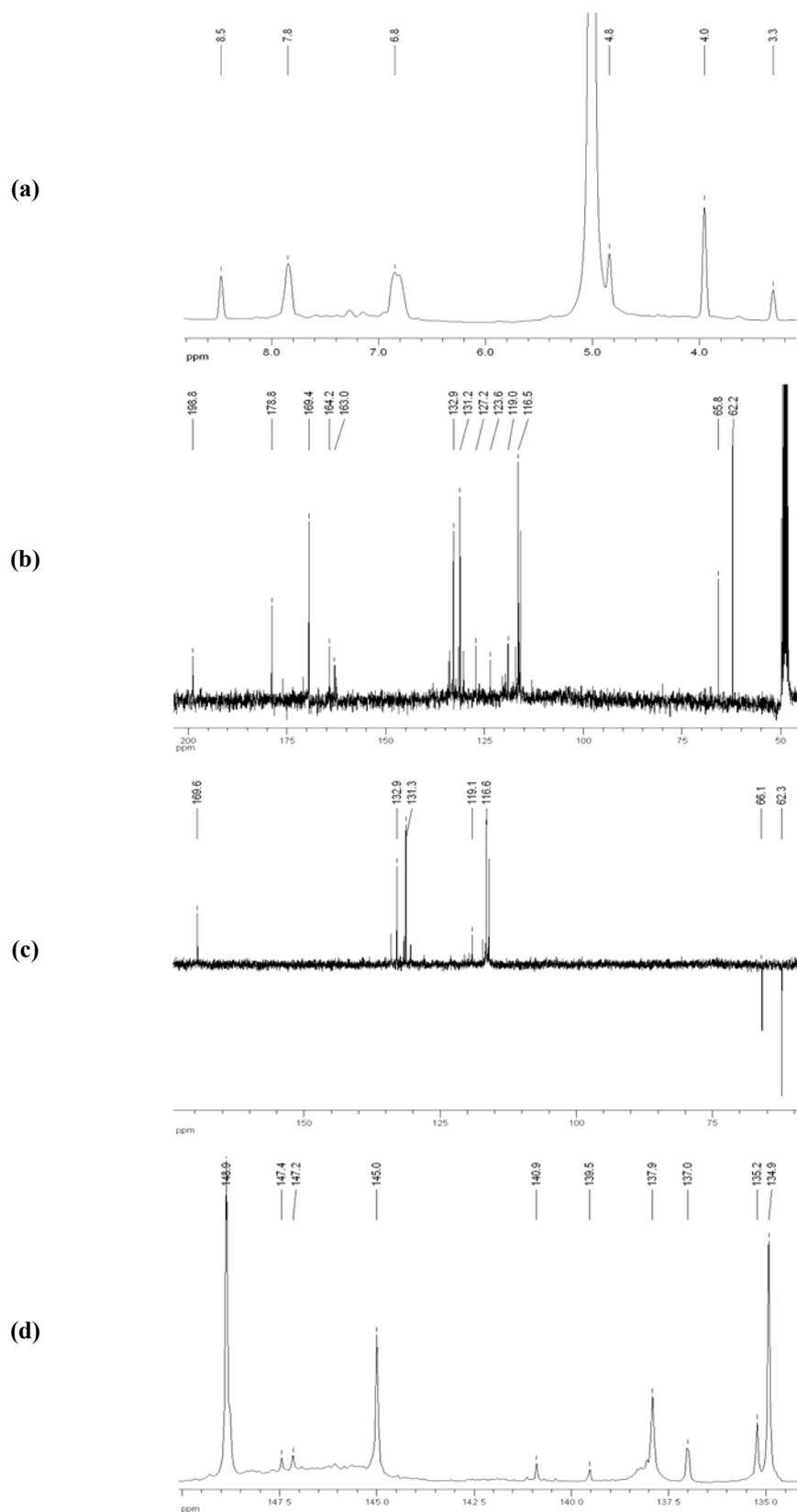
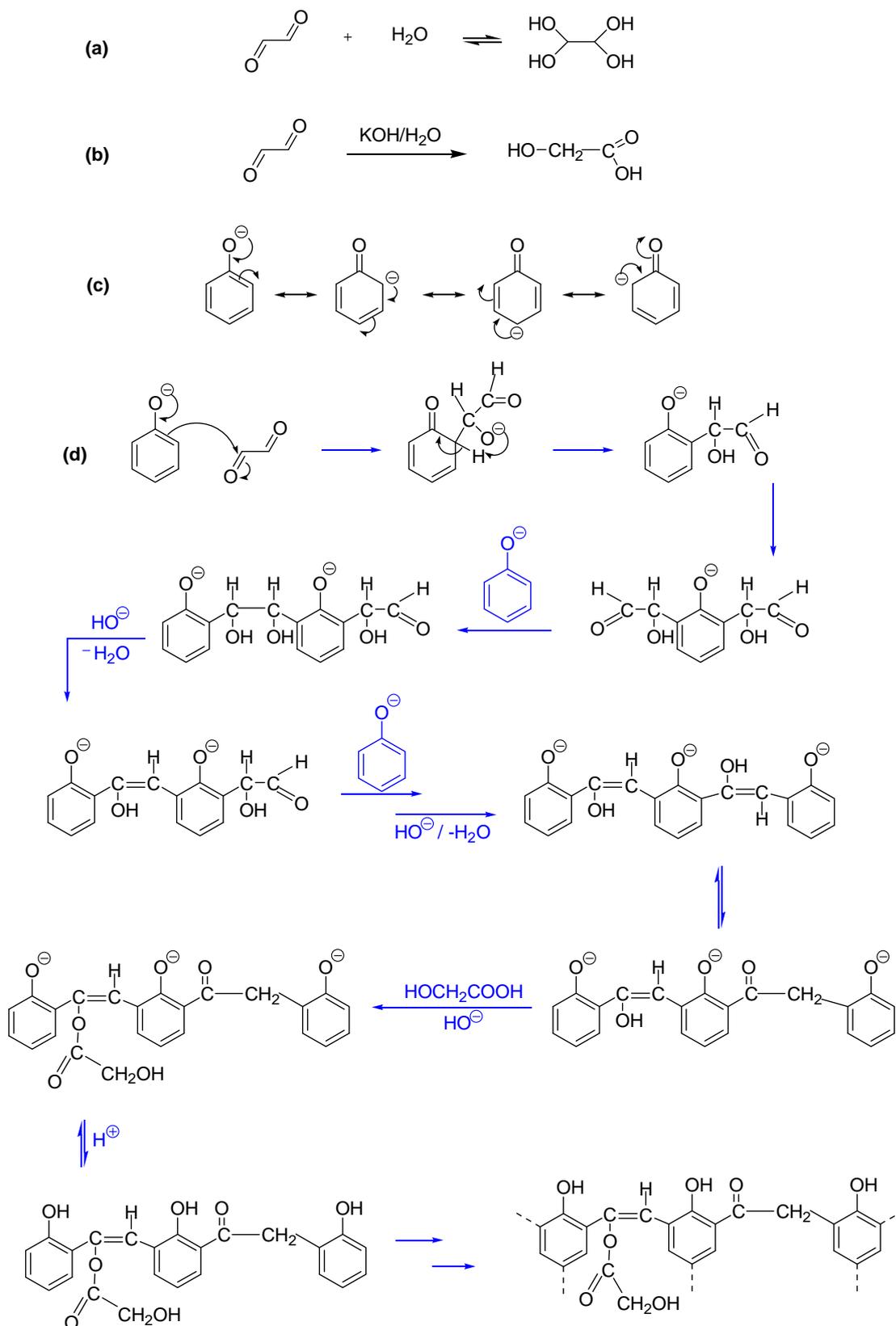


Figura 58 - Espectros de RMN da resina glicoxal-fenol: (a) ^1H (solvente: metanol, 96 varreduras); (b) ^{13}C (solvente: metanol, 2000 varreduras); (c) DEPT (solvente: metanol, 1000 varreduras); (d) ^{31}P após a fosforilização com 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano (referência interna: colesterol, solvente: CDCl_3 , 1000 varreduras).



(.....):outras substituições possíveis no anel benzênico

Figura 59 – (a) Reação de Cannizzaro do glicoxal em solução aquosa alcalina (GUETTÉ et al., 1982); (b) Possíveis reações entre o ânion fenolato e o glicoxal levando a resina glicoxal-fenol, de acordo com o observado nos espectros de RMN (Figura 58).

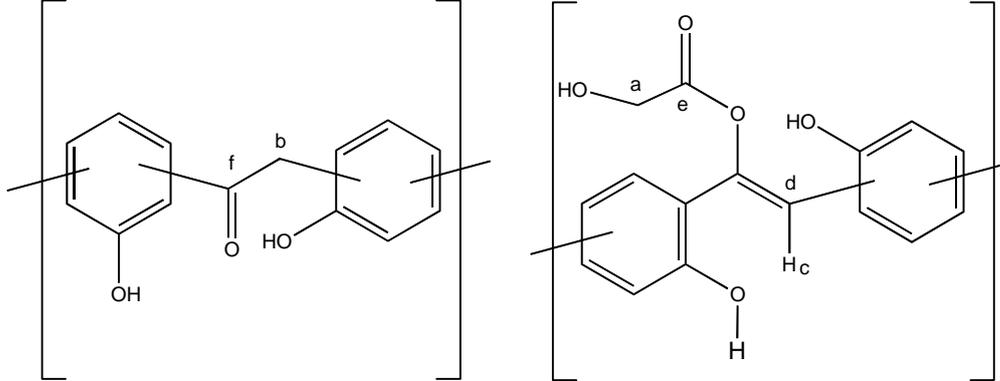
Após a reação do fenolato com o glioxal, o produto pode ser atacado tanto por uma molécula de glioxal como por um ânion fenolato. Na Figura 59d, a reatividade com glioxal foi inicialmente considerada.

A presença de dois grupos di-hidroxila vicinais permite a desidratação em meio alcalino, levando a unidades do tipo estilbeno, mais estabilizadas termodinamicamente. O estilbenol pode ser esterificado pelo ácido glicólico formado pela reação de Cannizzaro (Figura 59b), como mostrado pelo sinal característico de éster a 178,8 ppm no espectro de ^{13}C (Figura 58b), ou permanecer em equilíbrio com a forma cetônica, como revelado pelo sinal de carbonila observado em 198,8 ppm no espectro de ^{13}C (Figura 58b). Após o tratamento da resina glioxal-fenol com boroidreto de sódio, o espectro de RMN de ^{13}C indicou que o sinal de éster permaneceu, enquanto o sinal da cetona desapareceu.

Os espectros de HMQC e HMBC (não mostrados) revelaram que o sinal de carbonila de cetona (198,8 ppm, C_f) estava associado a um sinal de metileno (δ ^1H : 4,8 ppm, H_b ; δ ^{13}C : 65,8 ppm, C_b). O baixo campo do deslocamento químico do grupo metileno, observado no espectro de RMN de ^1H , indicou que este grupo estava entre um núcleo fenólico e a cetona. Os sinais em 8,4 ppm (^1H , H_c) e em 169,4 ppm (^{13}C , C_d) foram atribuídos a uma ligação C-H (espectro DEPT e HMQC) sem nenhum próton na vizinhança (HMQC). Provavelmente, o átomo de carbono está ligado a um carbono quaternário e o incomum deslocamento químico em campo baixo foi devido à estrutura completamente conjugada. A complexidade do espectro de ^{13}C (Figura 58b) não permitiu uma fácil atribuição deste átomo quaternário. Embora as reações apresentadas na Figura 59 mostrem a reatividade na posição *orto* do ânion fenolato, a reatividade na posição *para* também deve ser considerada.

A Tabela 21 apresenta as atribuições dos picos do espectro de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{31}P da resina glioxal-fenol (Figura 58) e um esquema dos oligômeros que formam a resina glioxal-fenol com alguns prótons e carbonos assinalados para facilitar a compreensão das atribuições dos sinais.

Tabela 21 - Deslocamento químico (ppm) e atribuição dos picos presentes nos espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{31}P da resina glioxal-fenol (RAMIRES *et al.*, 2010)

Deslocamento químico (ppm)	Possíveis Atribuições
	
^1H	
3,31	Solvente (metanol)
3,9	H _a
4,8	H _b
5,0	H ₂ O residual
6,8 - 7,8	Prótons aromáticos
8,4	H _c
^{13}C	
49,0	Solvente (metanol)
62,2	C _a
65,8	C _b
116,5 – 132,9	Carbonos aromáticos
169,4	C _d
178,8	C _e
198,8	C _f
^{31}P	
134,9 – 135,2	-OH de ácido carboxílico
137,0 – 140,9	-OH aromático fenólico
145,0	Colesterol (padrão interno)
147,1 – 148,8	-OH alifático

5.2.3 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

5.2.3.1 Resina Fenólica

A Figura 60 apresenta as curvas TG, dTG (derivada primeira da TG) e DSC da resina fenólica.

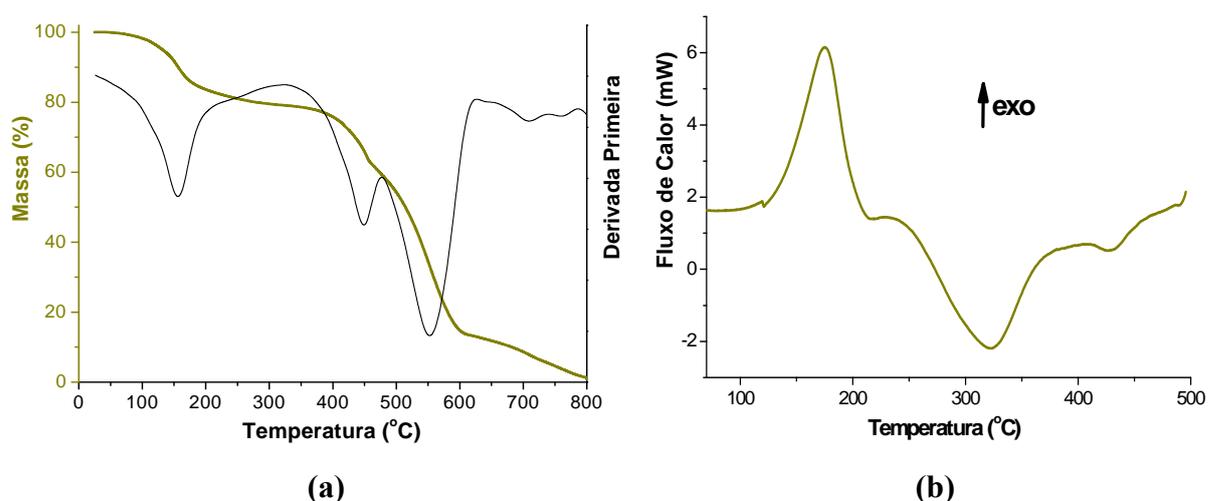


Figura 60 - Curvas (a) TG e dTG (derivada primeira) e (b) DSC da resina fenólica (atmosfera de ar sintético de 20mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹).

Nas curvas TG e dTG da resina fenólica (Figura 60a) o primeiro estágio de perda de massa é observado em torno de 150°C e está relacionado a etapas de condensação do pré-polímero fenólico, que ocorreram durante a varredura, e que foram acompanhadas de liberação de água. Deve-se destacar que estas varreduras foram feitas com uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e que as temperaturas dos picos atribuídos a reações de entrecruzamento foram mais altas que aquelas normalmente utilizadas nos ciclos de cura (Tabela 1, Experimental), em que o intervalo de permanência em cada temperatura foi muito superior ao desta análise dinâmica.

Entre 200 e 300°C praticamente não foi observada perda de massa no termorrígido fenólico, gerado pelo entrecruzamento ocorrido durante a varredura. Em torno de 450°C foi observado um pico de perda de massa na curva dTG devido à decomposição das cadeias poliméricas. O pico de maior perda de massa foi observado em torno de 550°C, devido à decomposição dos anéis aromáticos.

Os eventos que geram as perdas de massa observadas nas curvas TG são observados como picos exotérmicos ou endotérmicos nas curvas DSC, com possíveis deslocamentos nas temperaturas, inerentes às diferenças entre as duas técnicas.

Na curva DSC da resina fenólica (Figura 60b) observa-se um pico exotérmico em 175°C correspondente ao processo de cura térmica da resina fenólica. Durante a varredura DSC, as amostras de resina são transformadas em polímeros entrecruzados (termorrígidos) devido à ação da temperatura. As cadeias dos pré-polímeros fenólicos possuem grande proporção de grupos hidroximetila ligados aos anéis aromáticos. Assim, para entrecruzar o pré-polímero é necessário somente aquecê-lo para que as reações de condensação continuem.

Em 320°C foi observado um pico endotérmico, provavelmente, relacionado à vaporização de voláteis gerados nas reações de cura residual ou reações de oxidação causadas pela atmosfera utilizada, ou ainda outras reações de decomposição. Deve-se ressaltar que, embora as reações de cura sejam exotérmicas, quando ocorre a liberação de voláteis o pico endotérmico relacionado à vaporização destes pode mascarar o pico exotérmico da cura.

5.2.3.2 Lignina e Resina Lignofenólica

A Figura 61 apresenta as curvas TG, dTG (derivada primeira da TG) e DSC da lignina organossolve e da resina lignofenólica.

O pico observado na curva dTG com máximo em 400°C (Figura 61a) está relacionado ao início da decomposição da lignina. A decomposição térmica máxima da lignina ocorre em torno de 550°C, resultando num intenso pico na curva dTG, devido à decomposição dos anéis aromáticos. A perda de massa observada em torno de 150°C nas curvas TG e dTG da resina lignofenólica (Figura 61b) está relacionada a etapas de condensação do pré-polímero, que ocorreram durante a varredura e que foram acompanhadas de liberação de água. Estas reações podem corresponder a reações entre cadeias curtas, gerando cadeias mais longas e/ou reações de entrecruzamento (cura). A partir de 400°C ocorre um novo estágio de perda de massa devido à quebra de ligações da lignina incorporada à resina. A decomposição dos anéis aromáticos do termorrígido formado durante a varredura ocorreu em torno de 550°C (HOAREAU *et al.*, 2006).

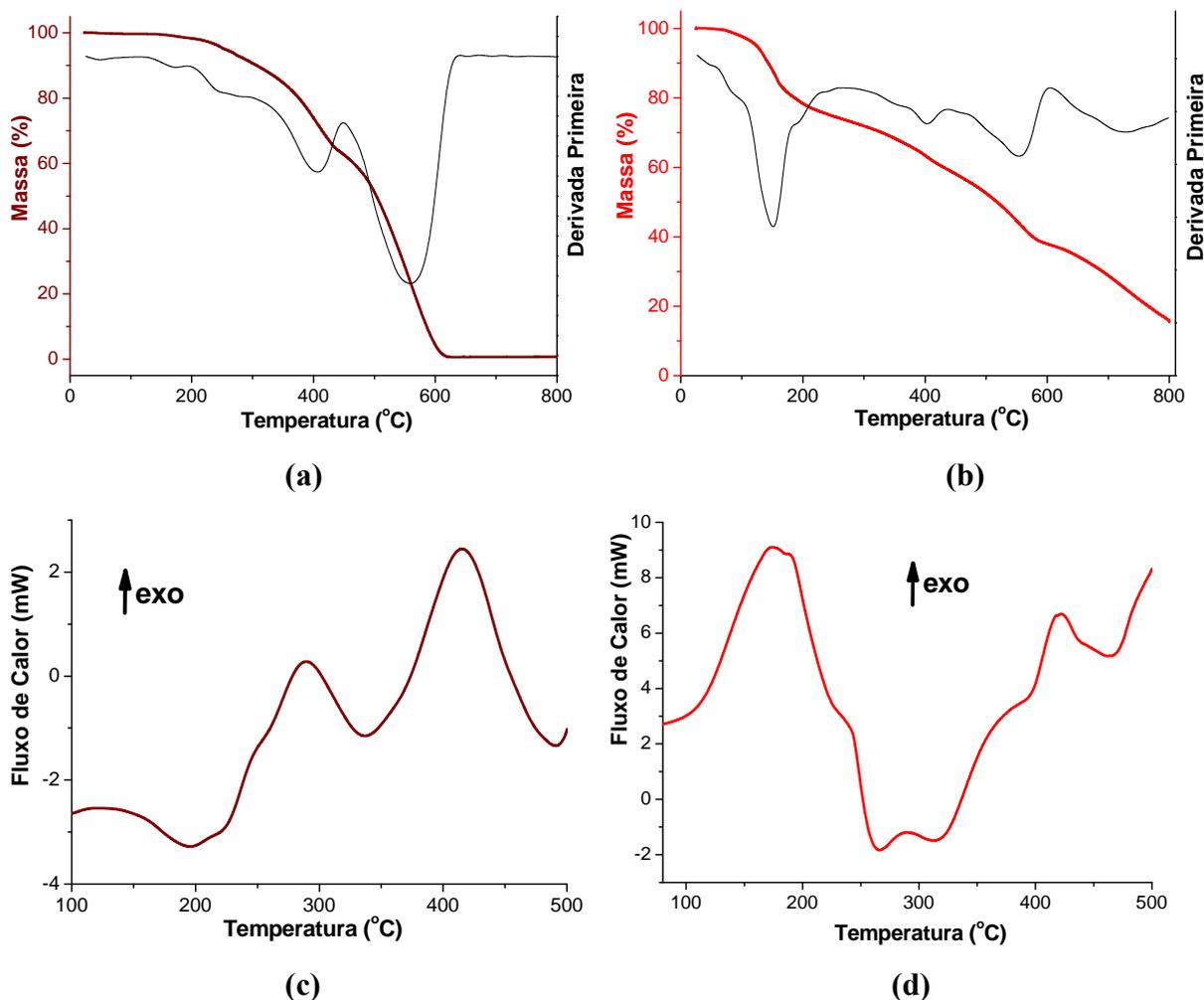


Figura 61 - Curvas: (a) TG e dTG da lignina; (b) TG e dTG da resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído); (c) DSC da lignina; (d) DSC da resina lignofenólica (atmosfera de ar sintético de 20mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Na curva DSC da lignina (Figura 61c) é possível observar um intenso pico exotérmico em 400°C referente à decomposição desta macromolécula. Também é possível observar um pico em torno de 300°C devido, provavelmente, a presença de hemiceluloses que não foram totalmente eliminadas no processo de purificação da lignina. Na curva DSC da resina lignofenólica (Figura 61d) observa-se um pico exotérmico em torno de 170°C relativo ao processo de cura térmica da resina lignofenólica. Entre 260 e 310°C observa-se um pico endotérmico largo, provavelmente relacionado a reações de lignina ainda não reagida ou ao crescimento de segmentos de cadeia contendo lignina, que levaram a liberação de água. O pico exotérmico que aparece em torno de 420°C está ligado a reações de decomposição da lignina incorporada ao material.

5.2.3.3 Tanino e Resina Taninofenólica

A Figura 62 apresenta as curvas TG, dTG (derivada primeira da TG) e DSC do tanino e da resina taninofenólica.

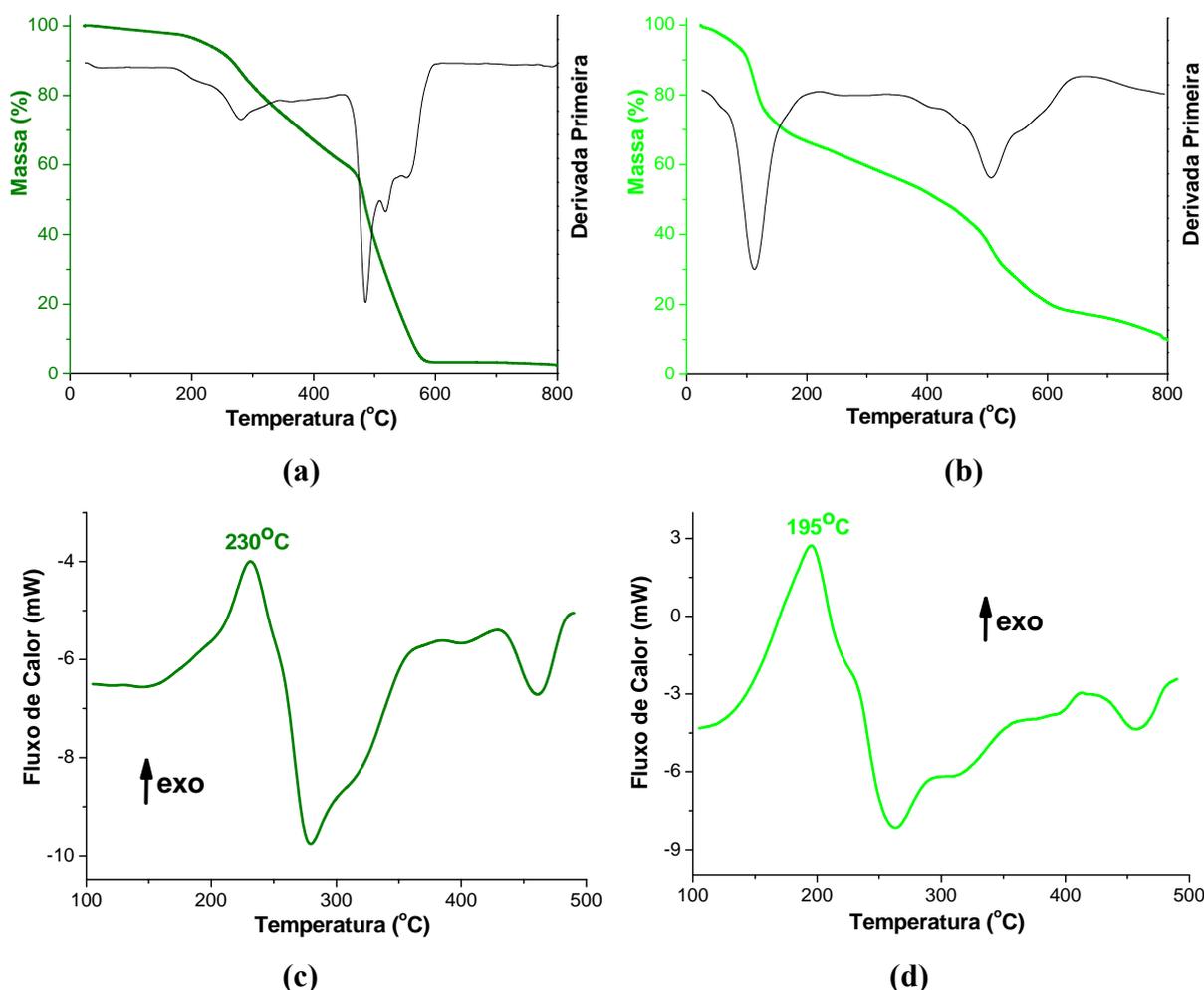


Figura 62 - Curvas: (a) TG e dTG do tanino; (b) TG e dTG da resina taninofenólica (tanino-fenol-formaldeído); (c) DSC do tanino; (d) DSC da resina taninofenólica (atmosfera de ar sintético de 20mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹).

A decomposição do tanino teve início em torno de 200°C, com um máximo na curva de dTG em 280°C (Figura 62a). O máximo da decomposição do tanino ocorreu em torno de 485°C, envolvendo a decomposição dos anéis aromáticos. O pico de perda de massa observado em 110°C na curva dTG da resina taninofenólica (Figura 62b) está relacionado aos estágios de condensação do pré-polímero, que ocorreram durante a realização do ensaio com liberação de moléculas de água. Estas reações podem representar reações entre cadeias curtas, gerando cadeias mais longas ou a início das reações de entrecruzamento (cura), à semelhança

do observado para a resina lignofenólica (Figura 61b). O pico em torno de 500°C corresponde a decomposição do termorrígido formado durante o ensaio, envolvendo a decomposição dos anéis aromáticos.

O primeiro pico observado na curva DSC do tanino (Figura 62c) corresponde a um pico exotérmico causado pelo início de sua decomposição. Em torno de 465°C foi observado um pico endotérmico devido à decomposição dos anéis aromáticos, acompanhado da liberação de voláteis. Na curva DSC da resina taninofenólica (Figura 62d) foi observado um pico exotérmico em torno de 195°C associado à condensação das cadeias de pré-polímero que ocorreram durante a varredura. Conforme mencionado anteriormente, estas reações podem representar reações entre cadeias curtas, gerando cadeias mais longas ou a início das reações de entrecruzamento (cura). Em torno de 460°C foi observado um pico endotérmico devido à decomposição dos anéis aromático da matriz taninofenólica.

5.2.3.4 Resina Glioxal-Fenol

A Figura 63 apresenta as curvas TG e dTG (derivada primeira da TG) da resina glioxal-fenol.

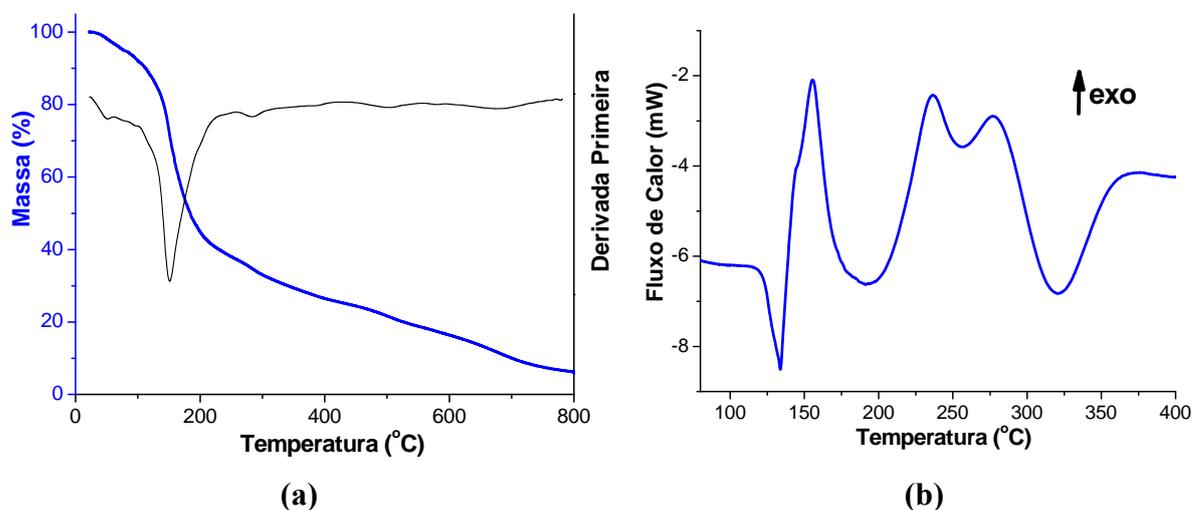


Figura 63 - Curvas (a) TG e dTG e (b) DSC da resina glioxal-fenol (atmosfera de ar sintético de 20mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹).

A pequena perda de massa que ocorreu no início está relacionada à vaporização da água que não foi totalmente eliminada durante a etapa de roto-evaporação do pré-polímero (Figura 63a). Entre 150 e 200°C, a perda de massa ocorreu devido à reações de cura que ocorreram durante a varredura, liberando água. Acima de 200°C observa-se uma acentuada perda de

massa, provavelmente, correspondentes a reações de cura mais complexas que ocorreram durante a varredura, com liberação de água. Em temperaturas mais altas iniciou-se a decomposição do polímero. Aos 800°C observa-se que o material estava praticamente todo decomposto.

Na curva DSC da resina glioxal-fenol (Figura 63b) observa-se um pico exotérmico em 150°C correspondente ao processo de cura térmica da resina. Entre 240 e 280°C observa-se dois picos relacionados a eventuais reações de cura mais complexas que aquelas que ocorreram anteriormente durante a varredura, somado a reações de decomposição das cadeias poliméricas do termorrígido glioxal-fenol, gerado durante a varredura. Os eventos observados na curva DSC são concordantes com aqueles observados na curva TG e dTG (Figura 63a).

5.2.4 Determinação de Massa Molar por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

5.2.4.1 Lignina e Resina Lignofenólica

A cromatografia de exclusão por tamanho foi utilizada para determinar a massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e a polidispersividade. Os cromatogramas de distribuição de massa molar obtidos por SEC para a lignina, resina lignofenólica e resina lignina-formaldeído são apresentados na Figura 64. A Tabela 22 apresenta as massas molares médias calculadas utilizando-se esses cromatogramas (Figura 64). É importante ressaltar que essas massas molares médias foram determinadas relativamente aos padrões e solvente utilizados (poliestireno e THF, respectivamente), não podendo ser consideradas em termos absolutos. É importante mencionar que as amostras não foram totalmente solúveis em THF, portanto, a massa molar determinada corresponde à massa molar da fração solúvel das amostras. Provavelmente a fração não solúvel corresponde à fração de maior massa molar das amostras, ou a agregados.

A fração mais significativa da lignina corresponde à indicada pelo pico 1 no cromatograma (Figura 64a). Assim, pode-se considerar que a fração solúvel em THF da lignina organossolve utilizada no presente trabalho possui massa molar ponderal média em torno de 1100 g mol⁻¹, massa molar numérica média de 698 g mol⁻¹ e polidispersividade de 1,6. Os picos 2 e 3 podem corresponder à anéis aromáticos ligados a substituintes como -OH e -OCH₃ (RAZERA, 2006). A lignina utilizada no presente trabalho foi extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo organossolve, em que ocorre a degradação da protolignina

(lignina nativa), o que leva a formação de diferentes estruturas, com massa molar diversificada.

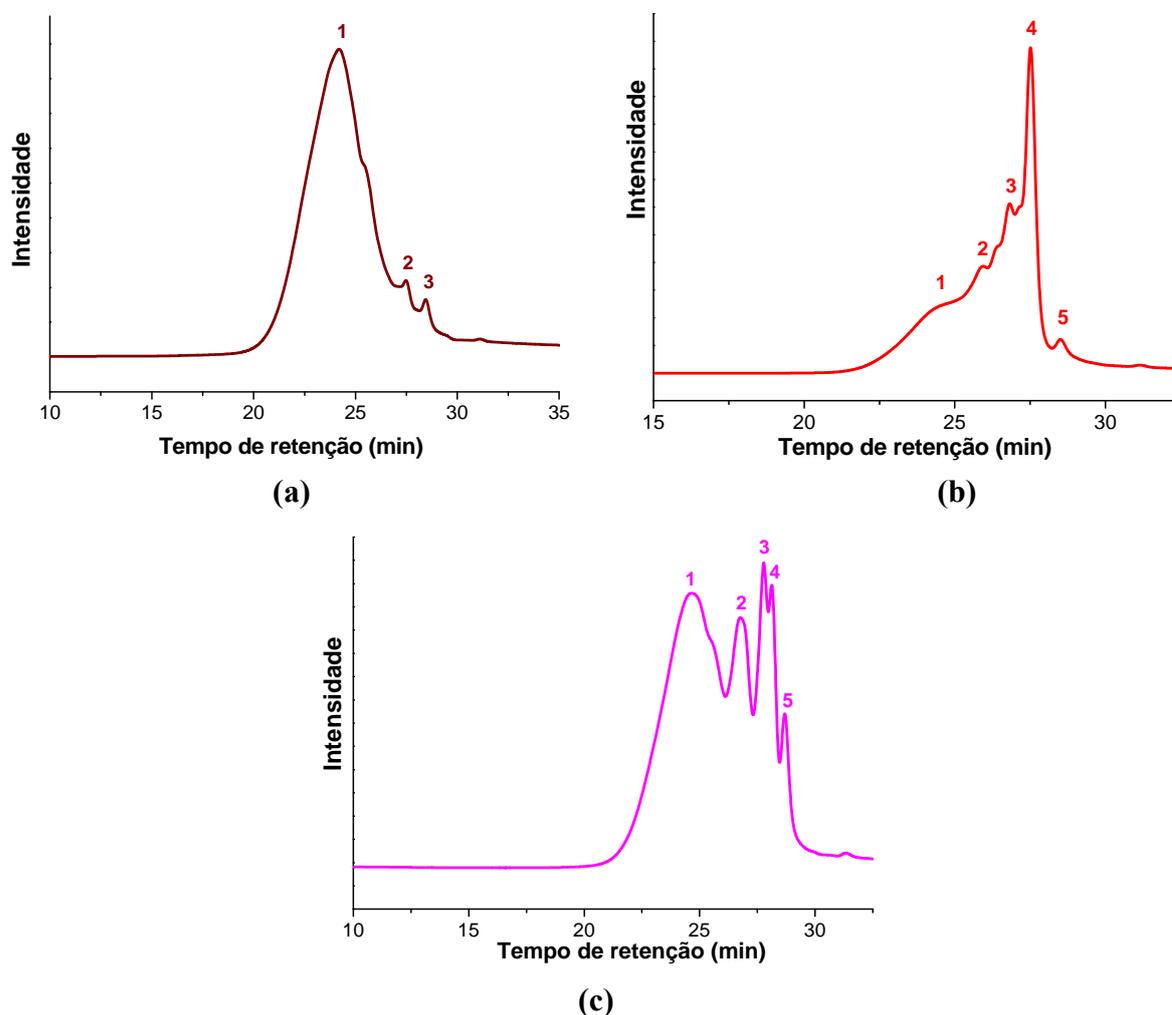


Figura 64 - Cromatogramas de distribuição de massa molar obtidos por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). (a) lignina; (b) resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído); (c) resina lignina-formaldeído.

As resinas lignofenólica e lignina-formaldeído apresentaram massa molar média muito próxima à da lignina, indicando que a fração solúvel em THF das resinas era formada principalmente por moléculas de lignina hidroximetilada. Ainda, deve-se considerar que durante a reação de hidroximetilação da lignina pode ocorrer clivagem de ligações desta macromolécula, gerando estruturas menores, que são então hidroximetiladas. Estes possíveis processos de clivagem levam a certa diminuição na massa molar média da resina, comparativamente à lignina. Na resina lignina-formaldeído a fração mais significativa foi a indicada pelo pico 1, com massa molar ponderal média em torno de 950 g mol^{-1} , massa molar

numérica média de 737 g mol^{-1} e polidispersividade de 1,3. A resina lignofenólica não apresentou um pico que possa ser considerado o mais significativo, todos tem contribuição considerável, com exceção do pico 5. Os picos relativos a frações de baixa massa molar podem corresponder a fenóis hidroximetilados não reagidos. O crescimento da cadeia, assim como a incorporação de fenol não reagido, ocorreu principalmente nas etapas de cura posteriores.

Tabela 22 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) da lignina, resina lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído) e resina lignina-formaldeído

Picos	$M_w \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	$M_n \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	M_w/M_n
Lignina			
1	1108	698	1,59
2	149	146	1,02
3	80	74	1,09
Resina Lignofenólica			
1	1076	955	1,13
2	453	436	1,04
3	257	253	1,02
4	163	160	1,02
5	74	65	1,14
Resina Lignina-Formaldeído			
1	950	737	1,29
2	264	257	1,03
3	156	154	1,01
4	117	117	1,0
5	81	77	1,05

5.2.4.2 Tanino e Resina Taninofenólica

Os cromatogramas de distribuição de massa molar obtidos por SEC do tanino e da resina taninofenólica são apresentados na Figura 66, e as massas molares médias e a polidispersividade calculadas a partir desses cromatogramas são apresentadas na Tabela 23.

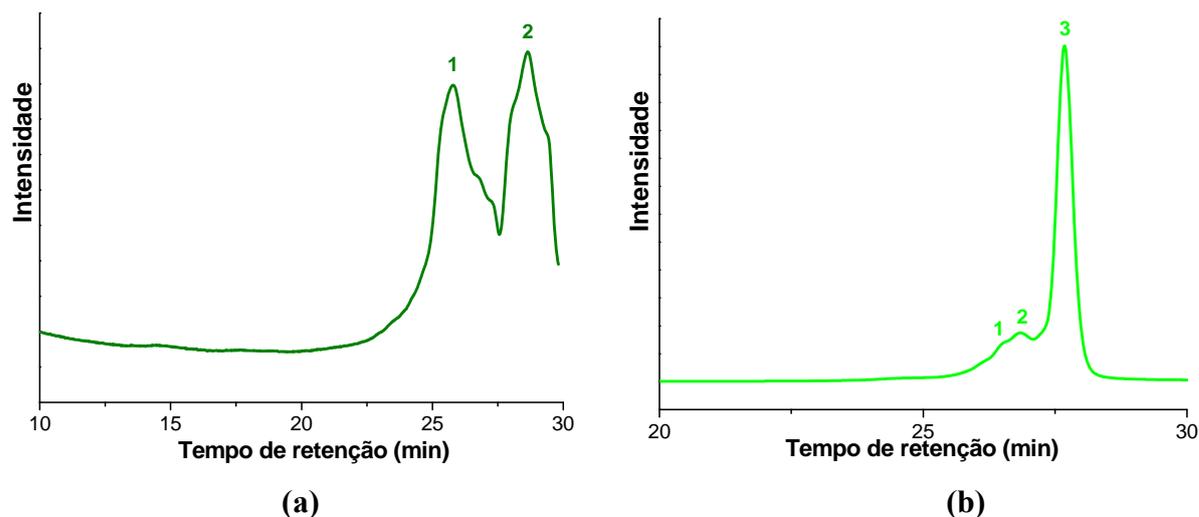


Figura 65 - Cromatogramas de distribuição de massa molar obtidos por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). (a) tanino; (b) resina taninofenólica

Tabela 23 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) do tanino e da resina taninofenólica

Picos	M_w (g mol^{-1})	M_n (g mol^{-1})	M_w/M_n
Tanino			
1	390	327	1,19
2	88	81	1,1
Resina Taninofenólica			
1	688	637	1,08
2	279	269	1,04
3	151	149	1,01

O tanino e resina taninofenólica foram pouco solúveis no THF e, portanto, a massa molar determinada corresponde à massa molar somente de uma pequena fração desses materiais, correspondente a de menor massa molar. Diversos testes foram realizados tentando solucionar esse problema, com a mudança de solvente, que fez necessário a modificação do material de preenchimento das colunas, porém em nenhum dos testes realizados os resultados obtidos foram satisfatórios. O que pode ser destacado, considerando as frações solúveis de tanino e resina taninofenólica, é que houve uma mudança no perfil das curvas de distribuição (Figura 65 a e b), confirmando ocorrência de reação.

5.2.4.3 Resina Fenólica e Resina Glioxal-Fenol

A Figura 66 apresenta os cromatogramas obtidos por SEC da resina fenólica e glioxal-fenol, e a Tabela 24 apresenta as massas molares médias e a polidispersividade destas resinas, calculadas a partir dos cromatogramas da Figura 66.

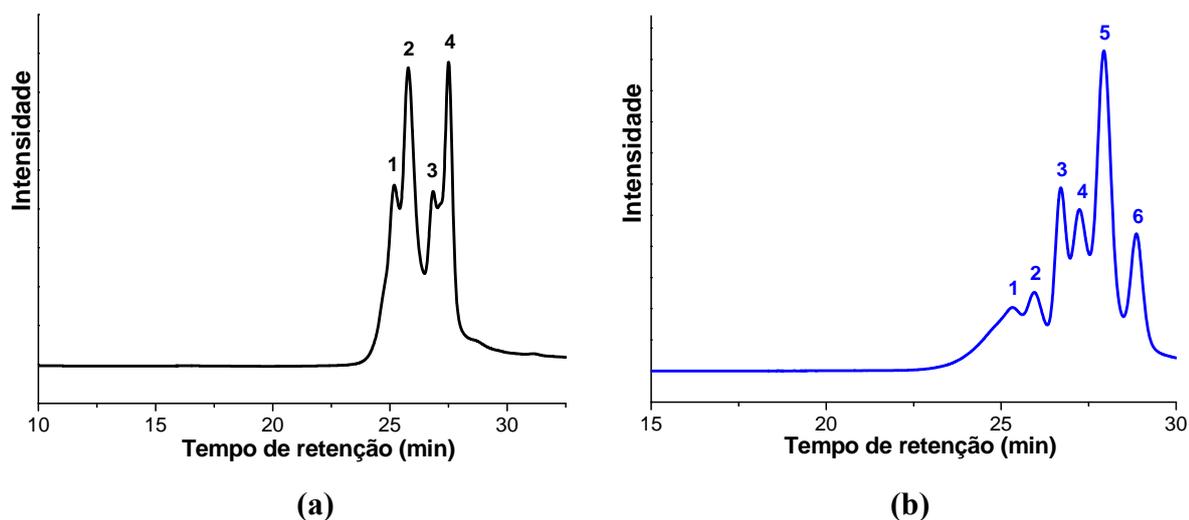


Figura 66 - Cromatogramas de distribuição de massa molar: (a) resina fenólica; (b) resina glioxal-fenol.

Tabela 24 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) da resina fenólica e resina glioxal-fenol

Picos	M_w (g mol^{-1})	M_n (g mol^{-1})	M_w/M_n
Resina Fenólica			
1	565	551	1,02
2	365	359	1,02
3	230	228	1,01
4	153	142	1,08
Resina Glioxal-fenol			
1	681	633	1,08
2	384	380	1,01
3	263	261	1,01
4	195	193	1,01
5	133	131	1,02
6	71	66	1,08

As resinas fenólica e glicoxal-fenol foram solúveis em THF. As massas molares médias determinadas para a resina fenólica demonstram que foram obtidos oligômeros, principalmente pentâmeros, tetrâmeros e trimeros. A resina glicoxal-fenol apresentou maior massa molar quando comparado à resina fenólica. Os picos relativos às frações de baixa massa molar devem corresponder a fenóis hidroximetilados não reagidos. O crescimento da cadeia, assim como a incorporação de fenol não reagido ocorreu principalmente nas etapas de cura posteriores.

5.2.4.4 Resinas Glicoxal-Fenol Novolaca (obtida em meio ácido)

A Figura 69 apresenta os cromatogramas obtidos por SEC das resinas glicoxal-fenol novolaca obtidas com diferentes proporções molares de glicoxal (proporção molar glicoxal:fenol de 0,23:1 e 0,5:1). A Tabela 25 apresenta as massas molares médias e a polidispersividade calculadas para estas resinas.

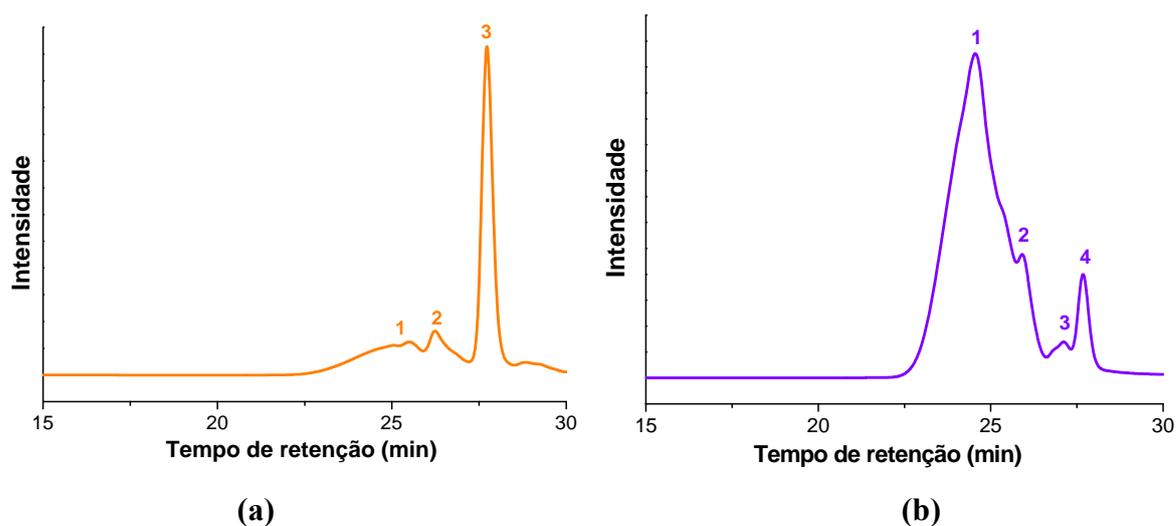


Figura 67 - Cromatogramas de distribuição de massa molar das resinas glicoxal-fenol novolaca (GFN) com diferentes proporções molares de glicoxal (proporção molar glicoxal:fenol de 0,23:1 e 0,5:1).

A resina glicoxal-fenol novolaca preparada com maior proporção molar de glicoxal (0,5:1) apresentou maior massa molar média comparado a resina glicoxal-fenol novolaca preparada com menor proporção molar de glicoxal (0,23:1) (Tabela 25).

Tabela 25 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) das resinas glioxal-fenol novolaca

Picos	M_w (g mol ⁻¹)	M_n (g mol ⁻¹)	M_w/M_n
Resina Glioxal-fenol (0,23:1)			
1	732	635	1,15
2	291	282	1,03
3	143	141	1,01
Resina Glioxal-fenol (0,5:1)			
1	826	746	1,11
2	359	355	1,01
3	217	215	1,01
4	144	139	1,04

A fração mais significativa da resina glioxal-fenol (0,5:1) corresponde à assinalada com o pico 1 (Figura 67), ou seja, a fração com maior massa molar média, com $M_w = 826$ g mol⁻¹ e $M_n = 746$ g mol⁻¹. Já a fração mais significativa da resina glioxal-fenol (0,23:1) corresponde à assinalada com o pico 3 (Figura 67), ou seja, uma fração de baixa massa molar média ($M_w = 143$ g mol⁻¹ e $M_n = 141$ g mol⁻¹). Portanto, o aumento da proporção de glioxal utilizado para preparar a resina levou a um aumento da massa molar média, o que levou ao aumento na viscosidade da resina observado visualmente.

5.3 Cromatografia Gasosa Inversa (IGC) dos Termorrígidos

A componente dispersiva da energia livre superficial (γ_s^d) e o caráter ácido-básico dos termorrígidos foram avaliados utilizando a cromatografia gasosa inversa. Os dados para os termorrígidos foram obtidos conforme descrito anteriormente para a fibra de sisal (item 5.1.8) e os gráficos obtidos são apresentados no Anexo 1. A Tabela 26 apresenta os valores de γ_s^d , AN_s , DN_s e AN_s/DN_s obtidos para os termorrígidos fenólico, lignofenólico e taninofenólico. O tanino, a lignina e os demais termorrígidos preparados neste trabalho ainda não foram analisados por IGC devido a problemas ocorridos com o equipamento e que atrasaram a realização desta análise.

Tabela 26 - Componentes da energia dispersiva e caráter ácido/base da superfície dos termorrígidos fenólico, lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído) e taninofenólico

	γ_s^d (mJ m ⁻²)	AN _s	DN _s	AN _s /DN _s
Termorrígido Fenólico	34,2	5104	3473	1,5
Termorrígido Lignofenólico	34,0	4293	3314	1,3
Termorrígido Taninofenólico	39,1	9043	2940	3,1

O valor de energia livre de superfície (γ_s^d) obtido para o termorrígido fenólico foi bem próximo ao encontrado na literatura. Megiatto Junior et al. (2008) obtiveram valor de γ_s^d para o termorrígido fenólico de 33,7 mJ m⁻². Os autores determinaram ainda que o termorrígido fenólico apresentava superfície com caráter ácido (AN_s/DN_s = 1,4). No presente trabalho também foi determinado que o termorrígido fenólico tem superfície ácida, com valor de AN_s/DN_s = 1,5, que também é bem próximo ao encontrado na literatura.

O termorrígido lignofenólico apresentou energia livre de superfície (γ_s^d) muito próximo do obtido para o termorrígido fenólico. Este resultado indicou que o uso da macromolécula de lignina em substituição parcial ao fenol praticamente não alterou o caráter apolar do termorrígido obtido.

O termorrígido lignofenólico apresentou valores de AN_s e DN_s menores quando comparado ao termorrígido fenólico, o que demonstrou que os sítios ácidos e básicos estavam em menor quantidade e/ou menos acessíveis no termorrígido lignofenólico. A lignina, incorporada à rede entrecruzada pode ter dificultado o acesso das sondas polares aos sítios livres para interação, devido ao impedimento estérico causado pelo grande volume da lignina, justificando os menores valores de AN_s e DN_s. O termorrígido lignofenólico também apresentou superfície com caráter ácido (AN_s/DN_s ≥ 1,1) devido à presença de sítios ácidos, principalmente hidroxilas, na superfície desse termorrígido. Porém a superfície do termorrígido lignofenólico é menos ácida (menor valor de AN_s/DN_s) quando comparado à superfície do termorrígido fenólico. Conforme já mencionado, o grande volume da macromolécula de lignina deve ter deixado os sítios ácidos menos acessíveis, diminuindo o valor de AN_s/DNS do termorrígido. Há que se considerar também que na resina fenólica, cada anel aromático presente envolve um grupo –OH, o que não acontece na resina lignofenólica, pois os anéis típicos da lignina não tem todos a mesma característica (Figura 11).

O termorrígido taninofenólico apresentou maior valor de energia livre de superfície (γ_s^d) e, portanto, maior caráter apolar quando comparado ao termorrígido fenólico. O aumento do valor de γ_s^d do termorrígido taninofenólico é decorrente da presença do tanino, que apresenta grande proporção de anéis aromáticos e não aromáticos condensados em sua estrutura (Figura 14), que levam ao aumento do caráter apolar do termorrígido.

O termorrígido taninofenólico apresenta certo decréscimo no valor de DN_S quando comparado ao termorrígido fenólico, mas apresentou valor de AN_S muito maior do que o do termorrígido fenólico. O valor de AN_S/DN_S do termorrígido taninofenólico foi muito superior ao apresentado pelo termorrígido fenólico, demonstrando que o termorrígido taninofenólico tem uma superfície com maior caráter ácido. O aumento do caráter ácido se deve provavelmente à maior acessibilidade das sondas aos sítios ácidos, principalmente hidroxilas, presentes em grande quantidade nos taninos condensados (Figura 14) e, portanto, no termorrígido taninofenólico. Isto também pode ter sido causado pelo menor entrecruzamento deste termorrígido (conforme será posteriormente demonstrado pelas análises térmico-dinâmico mecânicas (DMTA)– item 5.4.1.4) levando a uma quantidade mais significativa de grupos hidroxilas presentes na superfície do termorrígido taninofenólico, decorrentes, por exemplo, de grupos $-CH_2OH$ não reagidos.

Os termorrígidos fenólico e lignofenólico apresentaram valores de AN_S e DN_S (Tabela 26) próximos aos apresentados pela fibra de sisal, celulose de sisal e celulose microcristalina (Tabela 13), o que sugere que as interações reforço/matriz nos compósitos preparados com estes materiais ocorreu principalmente através de interações favoráveis entre os sítios ácidos e os sítios básicos, com o provável estabelecimento de ligações hidrogênio na interface reforço/matriz.

O termorrígido taninofenólico foi o que apresentou o valor de energia livre de superfície (γ_s^d) (Tabela 26) mais próximo aos apresentados pela fibra de sisal, celulose de sisal e celulose microcristalina (Tabela 13), o que favorece as interações entre regiões de baixa polaridade destes materiais. O alto valor de AN_S indica que um grande número de grupos com caráter ácido foram acessíveis à interações com a sonda e, provavelmente, estavam acessíveis para interações via ligação hidrogênio com os reforços usados nos compósitos preparados, cujas propriedades são discutidas na sequência deste texto.

5.4 Compósitos de Matriz Termorrígida Fenólica do Tipo Resol – Propriedades

Neste item, inicialmente serão discutidos os resultados obtidos para os compósitos de matriz fenólica e também aqueles obtidos para os compósitos em que tanino e lignina substituíram parcialmente fenol na formulação da matriz. Os compósitos em que lignina substituiu totalmente fenol (lignina-formaldeído) foram desenvolvidos como consequência das propriedades observadas para os compósitos lignofenólicos, e serão discutidos posteriormente no item 5.4.5.

5.4.1 Compósitos Fenólico, Lignofenólico (Lignina-Fenol-Formaldeído) e Taninofenólico (Tanino-Fenol-Formaldeído) reforçados com 30% de Fibra de Sisal

5.4.1.1 Ensaio de resistência ao impacto Izod

A avaliação de resistência ao impacto de materiais poliméricos é um fator decisivo na seleção de materiais para determinada aplicação. Os valores de resistência ao impacto representam a capacidade total do material de absorver a energia de um impacto. Nestes ensaios, carregamentos são aplicados em amostras com geometrias especificadas, através de impactos realizados por um martelo pendular, que é liberado de uma posição padronizada e uma altura fixada. A energia absorvida pelo material no momento do impacto, suficiente para quebrar o corpo de prova, é então medida na escala do equipamento utilizado (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000; HAGE JUNIOR, 2004).

Os polímeros são materiais viscoelástico, ou seja, armazenam parte da energia e dissipam outra parte. Quando os polímeros são submetidos a um determinado esforço de impacto, a energia aplicada é dissipada no ponto de impacto fazendo com que o material apresente certa resistência. Em um nível molecular, as cadeias podem ser rompidas, transferindo a sollicitação mecânica para as cadeias vizinhas, as quais poderão por sua vez sofrer clivagem, ocorrendo a propagação do efeito, que pode levar macroscopicamente à trinca (PAIVA; FROLLINI, 2002). Quando o material é reforçado, uma mesma cadeia polimérica pode interagir com várias unidades do agente de reforço. Se ocorrer a cisão desta cadeia devido ao impacto, a sollicitação mecânica desta cadeia é transferida para muitas outras, e o material pode permanecer macroscopicamente intacto.

Os principais mecanismos de microfalhas nos compósitos submetidos ao impacto são iniciação e propagação da fratura pela matriz, desligamento entre fibra-matriz (sem remoção da fibra), quebra da fibra e mecanismos “pull-out” (envolvendo a remoção da fibra) (SREEKALA; KUMARAN; THOMAS, 2000). O modo de fratura e os valores de resistência ao impacto dos compósitos dependem da natureza da matriz e da orientação, distribuição, quantidade, tamanho e natureza das fibras e mecanismos de adesão fibra/matriz.

A Tabela 27 apresenta os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% em massa de fibra lignocelulósica de sisal (com 3 cm de comprimento e distribuição aleatória). A escolha da proporção de 30% em massa e 3 cm de comprimento foi baseada em trabalhos realizados anteriormente (PAIVA, 2001). Os termorrígidos foram também caracterizados para serem considerados como “amostra controle”.

Tabela 27 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído) e taninofenólico e reforçados com 30% em massa de fibra de sisal (corpos-de-prova não entalhados)

	Resistência ao Impacto Izod (J m^{-1})	
	Termorrígido	Compósito/ 30% de fibra de sisal
Fenólico	15,1 ± 0,9 ^(*)	373 ± 19
Lignofenólico	15,7 ± 0,8	459 ± 22
Taninofenólico	14,1 ± 0,7	373 ± 27

(*) Desvio Padrão

Os resultados apresentados na Tabela 27 mostram que os termorrígidos fenólico, lignofenólico e taninofenólico apresentaram valores de resistência ao impacto semelhantes, ou seja, a introdução da lignina ou do tanino na matriz não alterou esta propriedade no termorrígido obtido. Assim, pode-se afirmar que a substituição do fenol por estas macromoléculas naturais é viável, representando ainda um ganho tanto do ponto de vista ambiental como econômico.

Comparando-se os compósitos com os termorrígidos de mesma matriz, observou-se que todos apresentaram aumento significativo na resistência ao impacto em relação aos termorrígidos. A energia necessária para quebrar os corpos-de-prova foi maior para os

compósitos, confirmando que a fibra lignocelulósica de sisal presente nos compósitos atua realmente como reforço.

O elevado valor de resistência ao impacto apresentado pelos compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal, comparativamente ao reforço de outras fibras lignocelulósicas (PAIVA, 2001; RAZERA, 2006; BARBOSA JUNIOR, 2007) se deve principalmente à grande eficiência do efeito de transferência de tensão da matriz para as fibras, que distribuem a carga aplicada, contribuindo para aumentar a resistência do material. Nestes compósitos, a maioria dos corpos-de-prova apresentou o mecanismo de “fiber bridging” (arqueamento de fibra). Neste mecanismo, nem todas as fibras de um compósito são “fraturadas” durante o impacto, ou seja, algumas permanecem formando uma espécie de “ponte” entre as duas partes da matriz fraturada (Figura 68). Como a trinca se propaga sob a ação da carga aplicada, parte da carga é transferida às fibras, as quais se deformam elasticamente. Este mecanismo proporciona uma redução no fator de intensidade de tensão da trinca, dificultando a propagação desta (MATTHEWS, RAWLINGS, 1994).

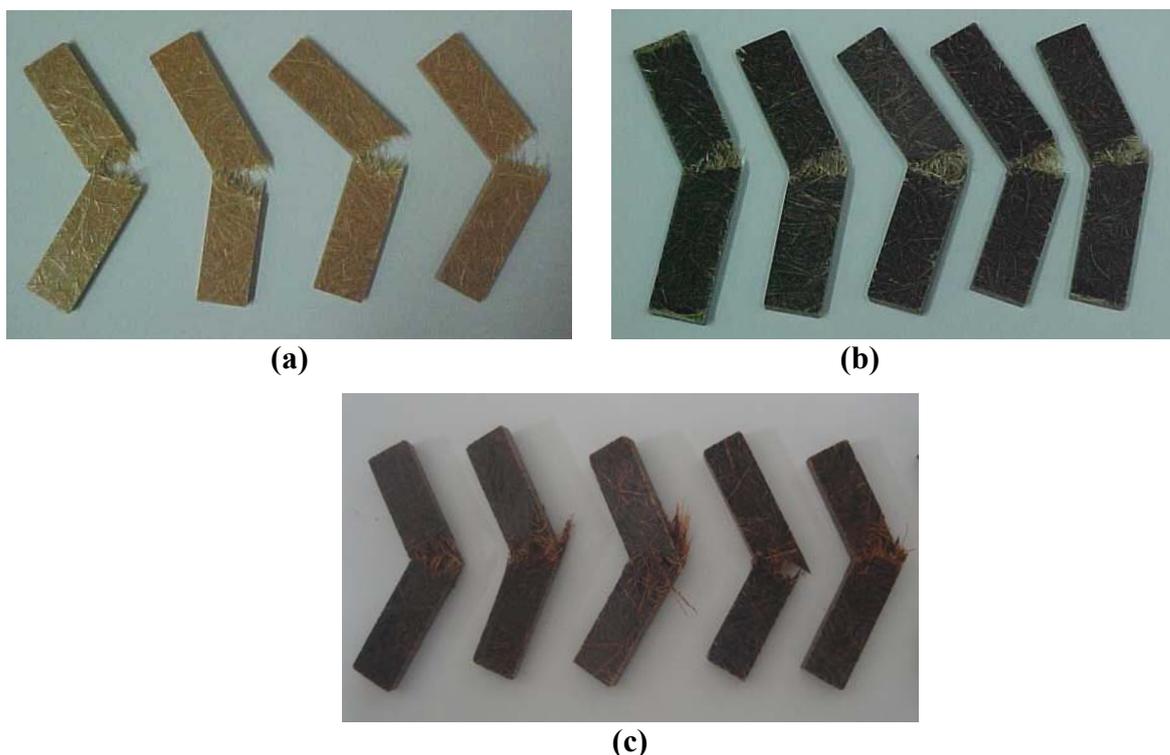


Figura 68 - Fotografia dos corpos-de-prova dos compósitos reforçados com 30% de fibra de sisal após ensaio de resistência ao impacto Izod (corpos-de-prova não entalhados). (a) fenólico; (b) lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído); (c) taninofenólico.

Acredita-se que o mecanismo “fiber bridging” possa ser considerado como um indicativo de “adesão intermediária” entre a matriz e o reforço, pois as fibras não são totalmente arrancadas ou descoladas da matriz, como no mecanismo “pull-out”, o qual indica falta de adesão; mas também não permanecem totalmente aderidas à matriz sofrendo fratura juntamente com esta, como no caso de forte adesão (PAIVA, 2001).

O compósito lignofenólico reforçado com 30% de fibra lignocelulósica de sisal foi o que apresentou a maior resistência ao impacto. Os parâmetros obtidos via IGC (Tabela 13 e Tabela 26), indicaram que as interações entre a matriz lignofenólica e a fibra de sisal devem ocorrer principalmente através de interações favoráveis entre os sítios ácidos e os sítios básicos destes materiais, possibilitando o estabelecimento de ligações hidrogênio na interface fibra/matriz, resultando em um compósito com boas propriedades mecânicas. Além disso, a presença de estruturas típicas de lignina na resina e nas fibras deve intensificar a afinidade entre ambas aumentando a “molhabilidade” da fibra durante a etapa de impregnação, futuramente intensificando a adesão fibra/matriz.

5.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica de imagem mais utilizada para o estudo de fraturas de compósitos contendo fibras longas ou curtas. O comportamento da fratura em compósitos é afetado por muitas variáveis, incluindo a natureza da fibra e da matriz, a interação fibra-matriz, a orientação das fibras, a quantidade de vazios (“voids”) na matriz, a carga e o ambiente a que foram submetidas as amostras. O estudo da fratura através da MEV pode revelar áreas nas quais ocorreram algumas das possíveis falhas em compósitos, tais como trincas na matriz e falha de ligação interfacial entre matriz e fibra (SAWYER, GRUBB, 1994; PAIVA, 2001).

A Figura 69 apresenta as micrografias dos termorrígidos fenólico, lignofenólico e taninofenólico após a realização do ensaio de impacto Izod. Com as micrografias foi possível observar a presença de microvazios (microvoids) nos termorrígidos (indicados pelas setas vermelhas). Os vazios aparecem porque os resíduos de água já presentes na resina, assim como a água produzida durante a reação de cura são vaporizadas durante a cura, ocasionando vazios na matriz curada. Os vazios podem agir como concentradores de tensão, reduzindo a capacidade de transporte da carga e a capacidade de absorção de energia do compósito (LIN; JANG, 1990). Com as micrografias também foi possível observar que a fratura de todos os termorrígidos é do tipo frágil, com regiões espelhadas (indicadas pelas setas azuis) e ocorrência de trincas na superfície de fratura.

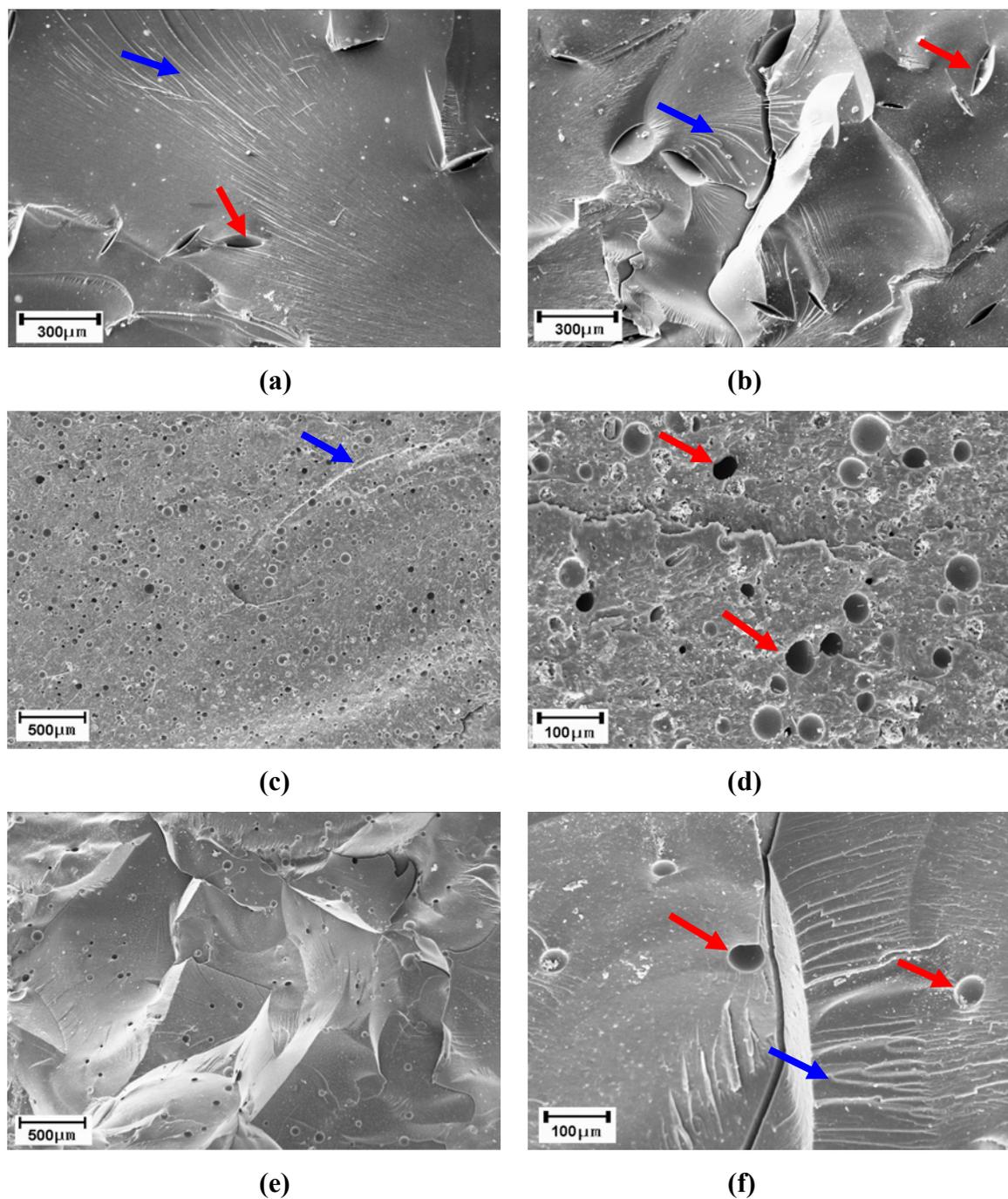


Figura 69 - Micrografias das superfícies fraturadas dos termorrígidos: (a) e (b) Fenólico; (c) e (d) Lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído); (e) e (f) Taninofenólico.

A Figura 70 apresenta as micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal.

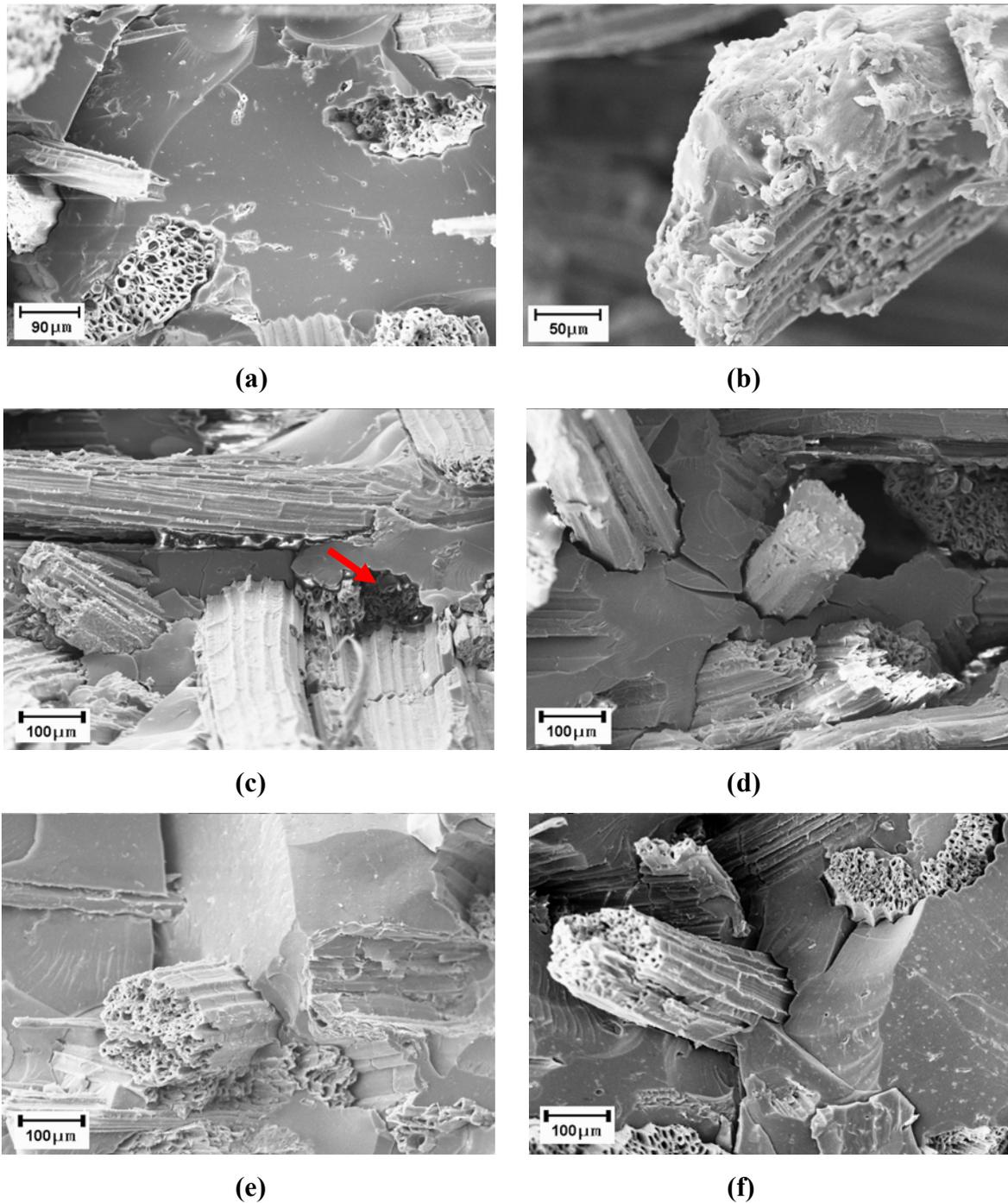


Figura 70 - Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal: (a) e (b) Fenólico; (c) e (d) Lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído); (e) e (f) Taninofenólico.

As micrografias da superfície fraturada dos compósitos reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal demonstraram uma boa adesão fibra/matriz, pois as fibras não ficaram soltas (Figura 70c) e muitas sofreram quebra junto com a matriz durante o ensaio de resistência ao impacto (Figura 70a e 70e). Foi possível observar o recobrimento e

preenchimento das fibras pela matriz (Figura 70b). Em algumas regiões observou-se a ocorrência de trincas ao redor das fibras (Figura 70d e 70f), as quais são indicativas da transferência da carga aplicada durante o ensaio de impacto da matriz para as fibras. Quando uma carga é aplicada sobre o compósito ocorre o surgimento de uma trinca no ponto de impacto, essa trinca se propaga pela matriz até encontrar a fibra lignocelulósica de sisal. Ao encontrar a fibra, a trinca se propaga ao redor desta, contornando-a. Desta forma, a energia envolvida na propagação da trinca é distribuída e absorvida pelas fibras. Esta energia é absorvida através do rompimento parcial das interações existentes entre fibra e matriz na região de interface, o que leva ao descolamento das fibras da matriz. Assim a energia do impacto é absorvida através da liberação da fibra da matriz, aumentando a resistência do compósito (MEGIATTO JUNIOR, 2006).

5.4.1.3 Absorção de água

Os ensaios de absorção de água permitem avaliar propriedades como a estabilidade dimensional dos materiais e a interface fibra/matriz (TANAKA, 2001). É importante ressaltar que as condições nas quais as amostras foram submetidas neste ensaio foram intencionalmente mais agressivas do que aquelas em que estes materiais são geralmente utilizados, visando avaliar a máxima absorção que poderia ocorrer sob condições desfavoráveis (HOAREAU *et al.*, 2006).

Na Figura 71 são apresentados os resultados do ensaio de absorção de água até a saturação dos termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal.

Observa-se que durante todo o ensaio, os termorrígidos lignofenólico e taninofenólico absorveram uma quantidade de água superior ao termorrígido fenólico (Figura 71). Acredita-se que esse resultado possa ser atribuído ao fato de a lignina e o tanino serem macromoléculas que foram usadas como “macromonomero” neste trabalho, o que pode ter levado a um menor número de entrecruzamentos, o que poderia facilitar a absorção de água.

A introdução da fibra lignocelulósica de sisal aumentou a porcentagem de água absorvida pelos compósitos (Figura 71) quando comparados aos respectivos termorrígidos, pois as fibras vegetais são materiais higroscópicos, com grupos polares em sua superfície que interagem facilmente com as moléculas de água. As hemiceluloses são consideradas como as principais responsáveis pela absorção de umidade, embora celulose não cristalina e lignina também desempenhem papel importante neste processo (DASH *et al.*, 2000). Isto justifica o fato de os compósitos reforçados com fibras lignocelulósica de sisal terem apresentado

elevados valores de absorção de água, pois o sisal é uma fibra lignocelulósica com uma considerável quantidade de hemiceluloses em sua estrutura (23,9%, Tabela 9), tendo ainda 9,7% de lignina, que são as principais responsáveis pela absorção de água. O compósito taninofenólico foi o que absorveu a maior quantidade de água, possivelmente devido ao menor entrecruzamento neste material, conforme discutido posteriormente. Os compósitos fenólico e lignofenólico absorveram praticamente a mesma quantidade de água.

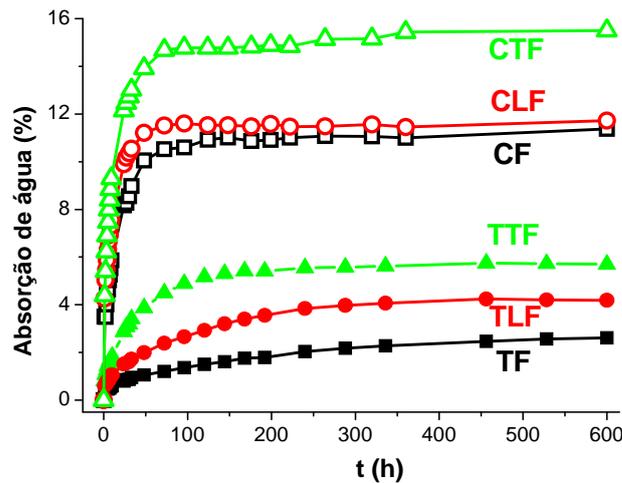


Figura 71 - Resultados do ensaio de absorção de água até a saturação dos termorrígidos e compósitos reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal. (TF-termorrígido fenólico, CF-compósito fenólico, TLF-termorrígido lignofenólico, CLF-compósito lignofenólico, TTF-termorrígido taninofenólico, CTF-compósito taninofenólico)

Conforme mencionado anteriormente (Técnicas de Caracterização – item 3.3.2) diversos autores estudando o processo de difusão de água em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais relataram que o modelo de difusão Fickiano pode ser válido para este tipo de material (POTHAN, THOMAS, 2004; ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; PANTHAPULAKKAL; SAIN, 2007).

Utilizando-se a lei de Fick para a difusão, os dados experimentais obtidos no ensaio de absorção de água para os termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal foram aplicados na equação 19, plotados num gráfico (Figura 72) e os parâmetros n e k foram obtidos a partir do coeficiente angular e linear da reta.

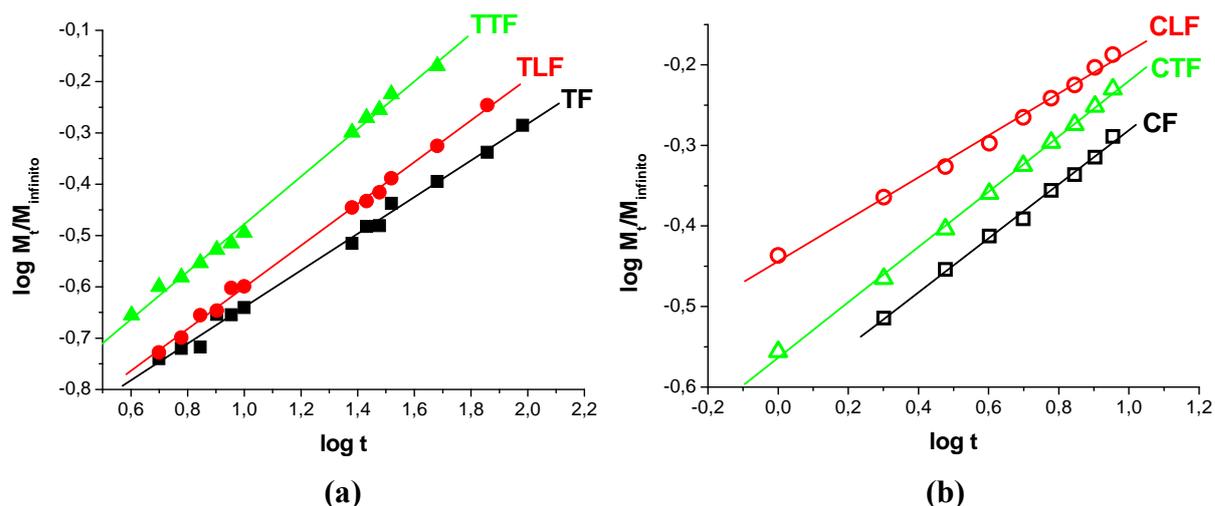


Figura 72 - Gráfico de $\log (M_t/M_\infty)$ versus $\log t$, para a determinação de n e k dos: (a) termorrígidos fenólico (TF), lignofenólico (TLF) e taninofenólico (TTF); e (b) compósitos fenólico (CF), lignofenólico (CLF) e taninofenólico (CTF) reforçados com 30% de fibra de sisal.

Os valores de n obtidos se situam em torno de 0,5 o que permite considerar que a difusão de água nos termorrígidos e compósitos segue o modelo de difusão Fickiano (COMYN, 1985). Os valores de k obtidos para os termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Valores de k obtidos para os termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído) e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal, calculados a partir da curva de $\log (M_t/M_\infty)$ versus $\log t$ (Figura 72)

	k (h ²)	
	Termorrígido	Compósito/ 30% de fibra de sisal
Fenólico	0,1	0,2
Lignofenólico	0,1	0,3
Taninofenólico	0,1	0,7

O parâmetro k está relacionado à afinidade entre os componentes do material e as moléculas de água. Os valores de k apresentados na Tabela 28 demonstram que todos os termorrígidos apresentam valores de k menor que aqueles dos compósitos e, portanto, têm

menor afinidade pelas moléculas de água. A introdução da fibra lignocelulósica de sisal resultou no aumento do valor de k , demonstrando uma maior afinidade dos compósitos quando comparado ao termorrígido. Este resultado demonstrou que a afinidade do material pela água é fortemente influenciada pelo material utilizado como reforço. Além disso, observa-se que apesar de os termorrígidos terem apresentado o mesmo valor de k , para os compósitos o valor de k variou conforme se variou a matriz. A maior diferença foi observada para o compósito de matriz taninofenólica. O menor entrecruzamento deste material pode ter deixado as fibras mais expostas às interações com água, levando a maior valor de k .

No modelo de Fick, a habilidade das moléculas de água em penetrar nos compósitos pode ser avaliada através da análise do coeficiente de difusão, D . Este parâmetro pode ser obtido através do coeficiente angular da reta obtida pelo ajuste dos valores experimentais a equação 20. As curvas obtidas para os termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal são apresentadas na Figura 73.

Os valores do coeficiente de difusão obtidos para os termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal são apresentados na Tabela 29.

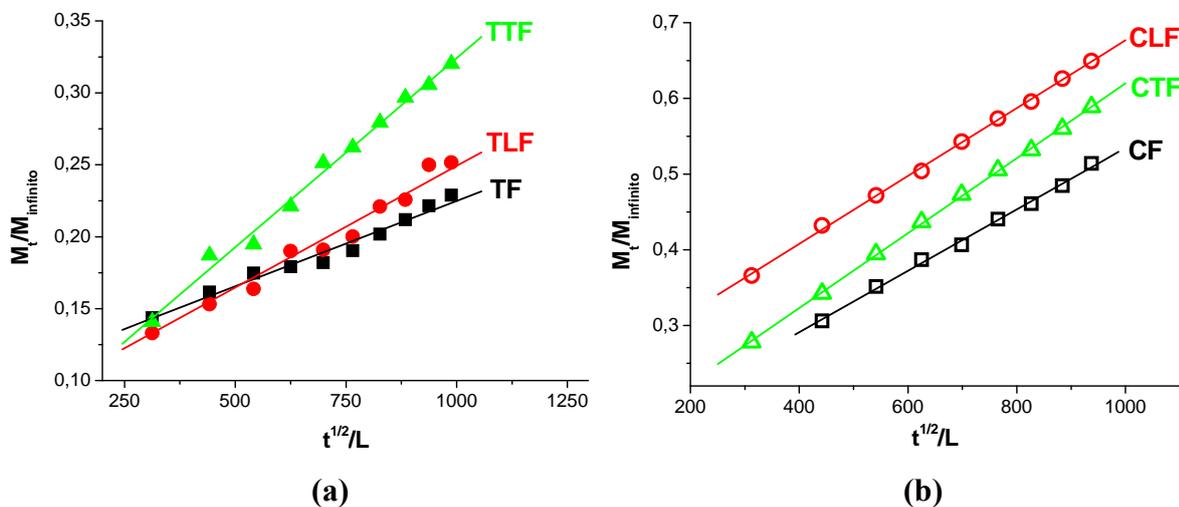


Figura 73 - Gráfico de M_t/M_{∞} versus $t^{1/2}/L$, para a determinação do coeficiente de difusão, D , dos: (a) termorrígidos fenólico (TF), lignofenólico (TLF) e taninofenólico (TTF); (b) compósitos fenólico (CF), lignofenólico (CLF) e taninofenólico (CTF) reforçados com 30% de fibra de sisal.

Tabela 29 - Valores do coeficiente de difusão, D , obtidos para os termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico (lignina-fenol-formaldeído) e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal, calculados a partir da curva de M_t/M_∞ versus $t^{1/2}/L$ (Figura 73)

	D ($\text{mm}^2 \text{h}^{-1}$) $\times 10^3$	
	Termorrígido	Compósito/ 30% de fibra de sisal
Fenólico	4	22
Lignofenólico	6	37
Taninofenólico	12	16

Os termorrígidos lignofenólico e taninofenólico apresentaram coeficiente de difusão de água maior do que o do termorrígido fenólico. Quando maior o valor de D , mais rápida é a difusão de moléculas de água no material. A presença de lignina e tanino nestes materiais provavelmente diminuiu o entrecruzamento, facilitando a difusão de água no interior destas matrizes. O maior valor de D para o termorrígido taninofenólico, comparativamente aos outros, pode ser tomado como indicativo de menor entrecruzamento neste material.

Os compósitos reforçados com fibras de sisal apresentaram valores de D maiores quando comparado com os termorrígidos. Como os canais internos das fibras, que são os componentes mais hidrofílicos, foram preenchidos pela resina (Figura 70b), a difusão de água através dos canais das fibras foi dificultada, favorecendo a difusão através da matriz. Devido às interações intensas fibra-matriz, esta tinha menor quantidade de grupos polares livres para interagir com a água, via ligação hidrogênio, comparativamente aos termorrígidos. Isto justifica o aumento no coeficiente de difusão, uma vez que o desenvolvimento de tais ligações hidrogênio entre material e água desacelera a difusão destas moléculas através do material.

O compósito lignofenólico foi o que apresentou o maior coeficiente de difusão, e maior valor de resistência ao impacto (Tabela 27), provavelmente resultante de uma melhor interação fibra-matriz. Essa melhor interação fibra-matriz resultou numa menor quantidade de grupos polares livres para interagir com as moléculas de água, acelerando a difusão de água no interior do material, quando comparado aos demais compósitos. O compósito taninofenólico foi o que apresentou menor coeficiente de difusão, provavelmente devido ao favorecimento de interações com a água, devido ao menor grau de entrecruzamento, conforme mencionado.

5.4.1.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) fornece informações a respeito do módulo de elasticidade ou armazenamento (E'), do módulo de dissipação viscosa ou perda (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma sollicitação dinâmica. As propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos são determinadas pelas propriedades de seus componentes, pela morfologia do sistema e pela natureza da interação entre os dois componentes. A camada da matriz que recobre as fibras, imediatamente posterior a interface, pode ter propriedades diferentes do restante do material, pois as interações com as fibras podem alterar a mobilidade das cadeias poliméricas da matriz (TRINDADE *et al.*, 2005; PAIVA, FROLLINI, 2002).

A Figura 74 apresenta as curvas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ versus a temperatura dos termorrígidos fenólico, lignofenólico e taninofenólico.

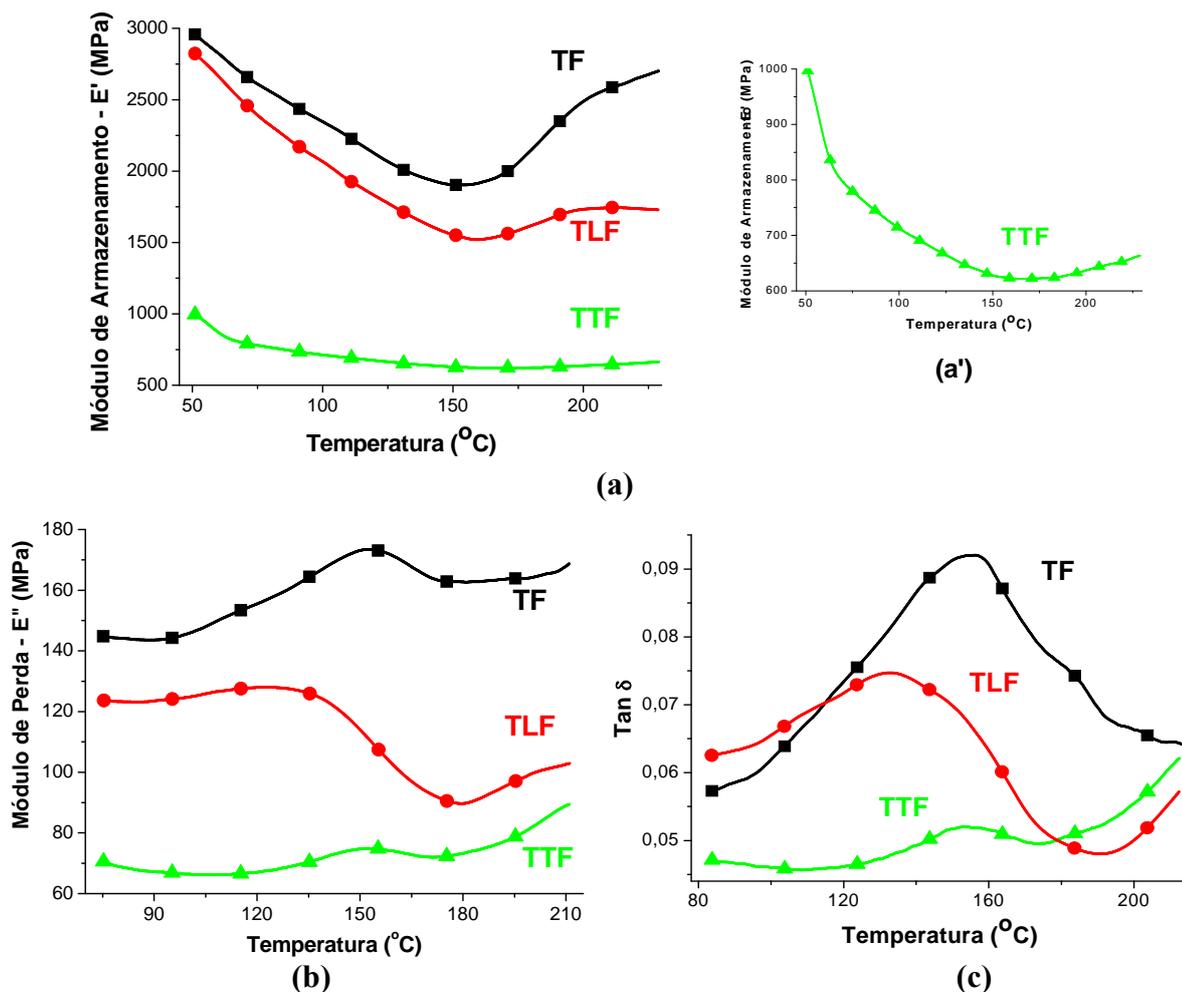


Figura 74 - Curvas DMTA dos termorrígidos fenólico (TF), **lignofenólico (TLF)** e **taninofenólico (TTF)**. (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.

Observa-se que a introdução da lignina na formulação da matriz fenólica levou a um pequeno decréscimo do módulo de armazenamento, já a introdução do tanino levou a um grande decréscimo neste módulo (Figura 74a e a'). Simplificadamente, pode-se considerar que o módulo aumenta, conforme a movimentação de segmentos da cadeia torna-se mais difícil. Em um polímero termorrígido, o módulo aumenta conforme aumenta o grau de entrecruzamento. Assim, o decréscimo no módulo de armazenamento dos termorrígidos pode ser tomado como um indicativo de redução do entrecruzamento. Quando o tanino foi utilizado como macromonômero em substituição ao fenol, o estabelecimento de ligações cruzadas pode ter sido dificultado, devido a maior dificuldade de acesso aos anéis aromáticos fenólicos, já que anéis alifáticos também estão presentes (Figura 14).

A partir de 160°C, para os termorrígidos fenólico e lignofenólico (Figura 74a) e 180°C para o termorrígido taninofenólico (Figura 74 a'), observou-se um aumento no módulo de armazenamento conforme aumenta a temperatura. No geral, o módulo de armazenamento permanece constante ou diminui em função da temperatura. Assim, esse aumento em E' deve ter sido causado por reações de cura residual, que ocorreram durante a varredura, tornando o polímero mais rígido e, portanto, aumentando seu módulo.

Apesar da estrutura entrecruzada das matrizes fenólicas, o entrecruzamento pode não ser completo e, portanto, podem ocorrer movimentações de segmentos de cadeias situados entre os pontos de entrecruzamento (PAIVA; FROLLINI, 2006). Assim, a temperatura de transição vítrea (T_g) dos termorrígidos foi determinada utilizando a curva do módulo de perda (E'') versus temperatura (Figura 74b). A temperatura da T_g do termorrígido fenólico foi 152°C, do termorrígido lignofenólico de 135°C e do termorrígido taninofenólico 152°C. Destaca-se que as análises via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG), apresentadas a seguir, demonstraram que a decomposição térmica desses materiais iniciou aproximadamente em 250°C.

A Figura 75 apresenta as curvas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ versus a temperatura dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal. Para os compósitos lignofenólico e taninofenólico observou-se aumento do módulo de armazenamento (Figura 75a) quando comparado aos respectivos termorrígidos (Figura 74a), o que significa que a incorporação da fibra lignocelulósica de sisal à matriz polimérica resultou no aumento da rigidez do material. Já no caso do compósito fenólico, o módulo de armazenamento praticamente não se alterou, o que significa que a introdução das fibras não alterou a rigidez desta matriz polimérica.

Nos compósitos, não foi observado o aumento do módulo de armazenamento causado pela cura residual como foi observado no caso dos termorrígidos. É possível que a menor quantidade de matriz polimérica nos compósitos tenha facilitado a cura, não sendo por isso observada cura residual durante a varredura de temperatura. Destaca-se que esta possível facilitação no entrecruzamento deve ser um dos fatores que levou a um compósito taninofenólico com módulo de armazenamento similar ao do fenólico, enquanto nos termorrígidos os respectivos módulos são consideravelmente diferentes (Figura 74a e a'). Adicionalmente, pode-se considerar que o alto índice de sítios ácidos nos taninos, confirmados pelos resultados de IGC, favoreceram as interações fibra-matriz, o que diminui a movimentação de segmentos e, portanto, aumenta o módulo, comparativamente ao termorrígido. A queda mais acentuada no módulo elástico dos compósitos, que iniciou em torno de 200°C, é atribuído provavelmente aos mecanismos de decomposição das fibras.

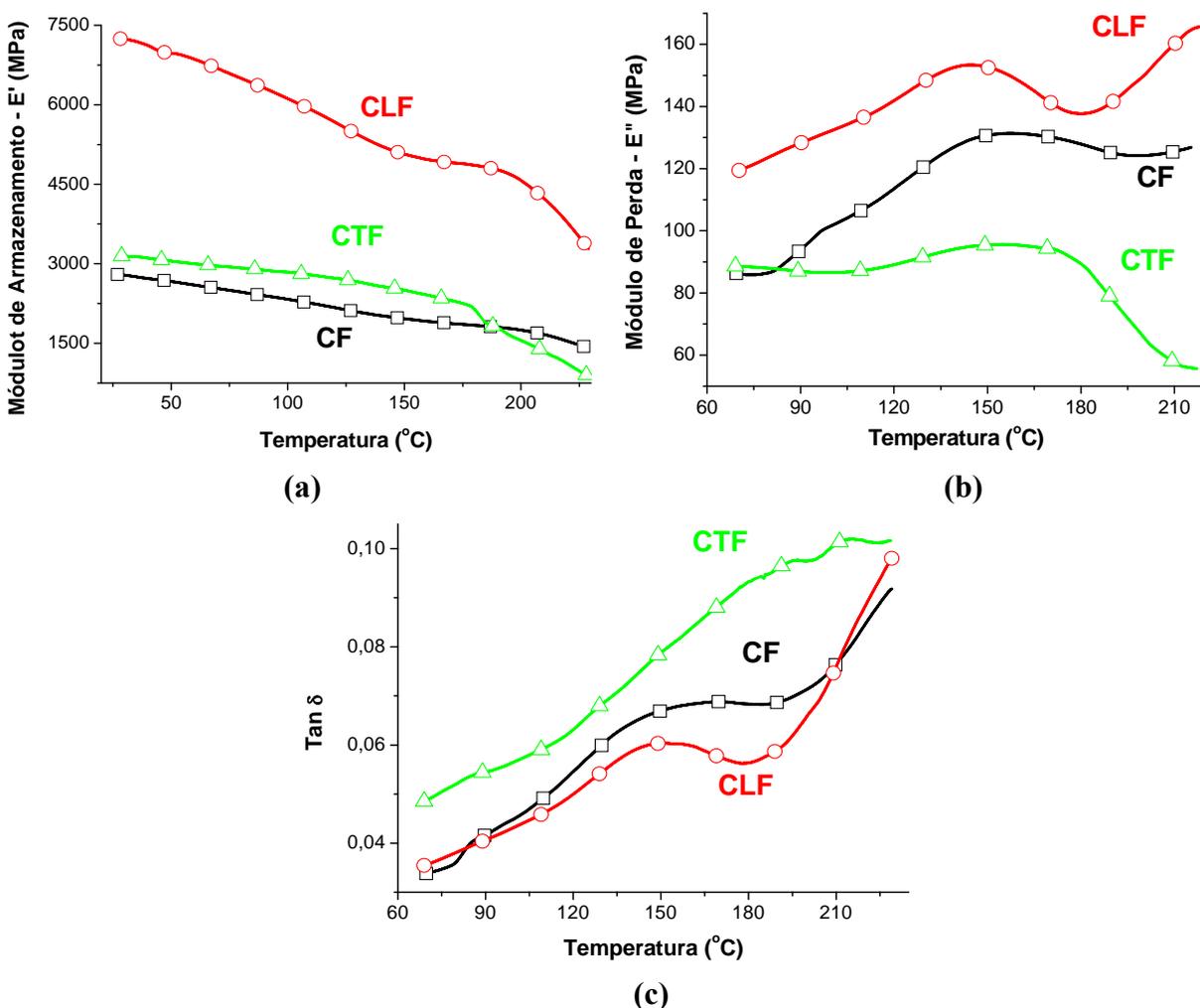


Figura 75 - Curvas DMTA dos compósitos fenólico (CF), **ligninofenólico (CLF)** e **taninofenólico (CTF)** reforçados com 30% de fibra de sisal. (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) tan δ versus temperatura.

Nos compósitos lignofenólico e taninofenólico, foi observado o aumento no módulo de perda (Figura 75b) quando comparado aos respectivos termorrígidos (Figura 74b), já para o compósito fenólico foi observada a diminuição deste módulo. A introdução das fibras provocou um alargamento nas curvas de E'' dos compósitos (Figura 75b). Os segmentos das cadeias da matriz que se encontravam na superfície tiveram maior facilidade de movimentação que aqueles que se encontravam na interface fibra/matriz, devido às interações entre fibra e matriz. Assim, a introdução de fibras provocou esse alargamento na curva de E'' , já que segmentos com diferentes características estão presentes.

A introdução das fibras dificultou a movimentação dos segmentos de cadeia da matriz, deslocando a T_g para maiores temperaturas em relação à T_g dos termorrígidos. A T_g do compósito lignofenólico foi de 145°C, do taninofenólico de 160°C e do fenólico de 155°C. Assim observou-se que os maiores deslocamentos na temperatura de transição vítrea ocorreram para os compósitos lignofenólico e taninofenólico. A interação fibra/matriz em nível molecular (devido à presença dos grupos polares tanto na matriz como nas fibras) deve ter dificultado a movimentação de segmentos das cadeias da matriz, fazendo com que a transição vítrea dos compósitos ocorresse em temperaturas mais altas. Destaca-se que a presença de estruturas típicas de lignina na matriz e na fibra de sisal deve intensificar a afinidade entre ambas, ocorrendo o mesmo com as interações na interface.

5.4.1.5 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A termogravimetria permite avaliar a estabilidade térmica dos materiais, que também corresponde a uma propriedade muito importante para definir a faixa de aplicação de um determinado material. A Figura 76 apresenta as curvas TG, dTG (derivada primeira da TG) e DSC dos termorrígidos fenólico, lignofenólico e taninofenólico.

Comparando-se as curvas TG e dTG do termorrígido fenólico e dos termorrígidos lignofenólico e taninofenólico é possível observar que o uso das macromoléculas naturais como macromonômero diminuiu a estabilidade térmica do termorrígido obtido. A decomposição térmica do termorrígido lignofenólico (Figura 76c) iniciou em torno de 400°C com o início da decomposição térmica das frações típicas de lignina presentes. A decomposição do termorrígido taninofenólico (Figura 76e) iniciou em torno de 350°C com o início da decomposição térmica do tanino. A presença de grupos alifáticos na lignina (Figura 48) e no tanino (Figura 14), que se decompõe antes dos aromáticos, desloca o início da decomposição para menores temperaturas, comparativamente ao termorrígido fenólico.

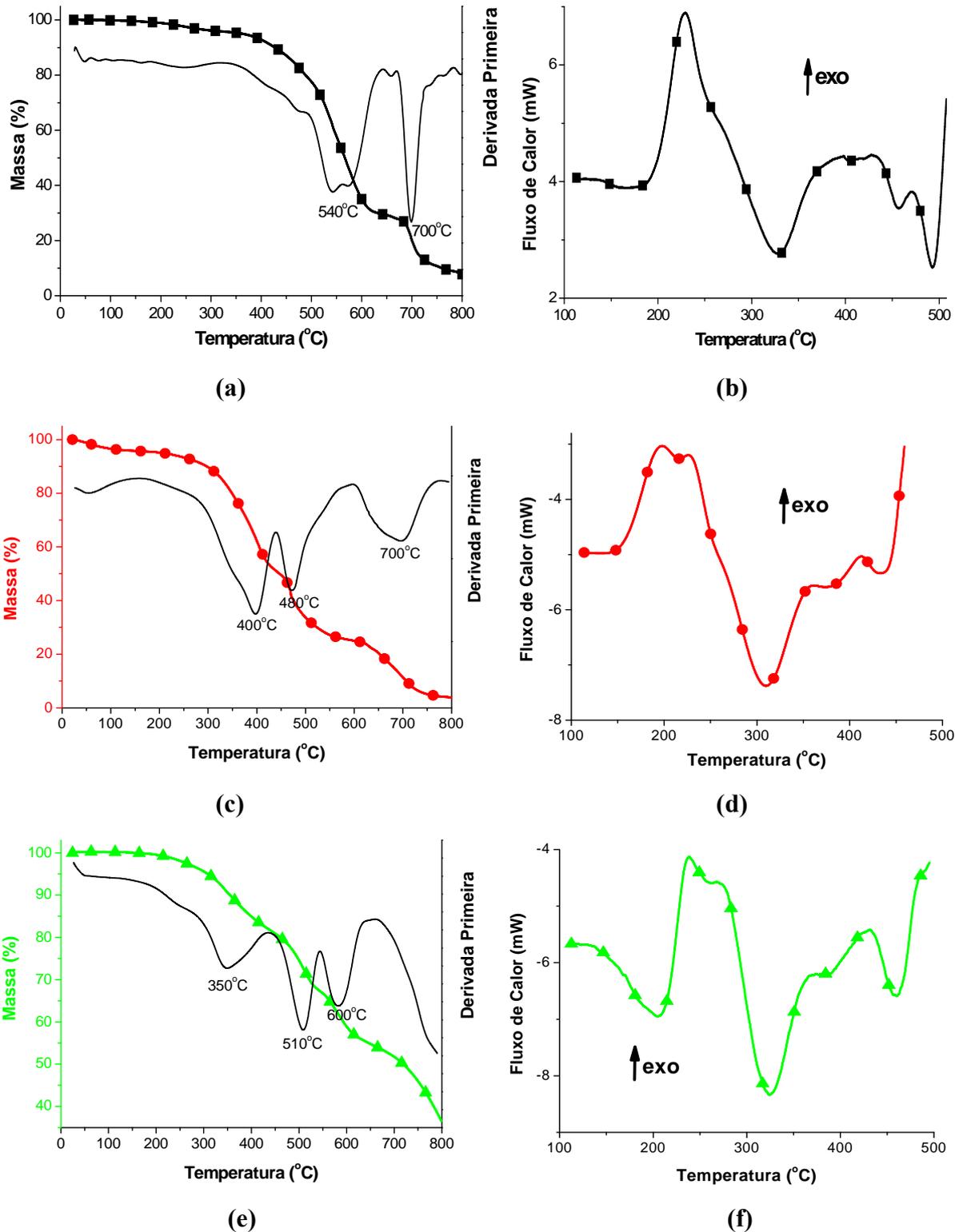


Figura 76 - Curvas dos termorrígidos: (a) TG e dTG - fenólico; (b) DSC - fenólico; (c) TG e dTG - lignofenólico; (d) DSC - lignofenólico; (e) TG e dTG - taninofenólico; (f) DSC - taninofenólico (atmosfera de ar sintético de 20mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Para todos os termorrígidos foi possível observar uma significativa perda de massa na curva TG e um pico na curva dTG em torno de 500°C, relacionado à decomposição térmica dos anéis aromáticos. Um outro processo de perda de massa, também relacionado à decomposição dos anéis aromáticos foi observado em torno de 700°C para os termorrígidos fenólico e lignofenólico (Figura 76a e c) e 600°C para o termorrígido taninofenólico (Figura 76e).

O primeiro evento observado nas curvas DSC dos termorrígidos corresponde a um pico exotérmico, provavelmente relacionado à etapa de cura residual dos termorrígidos. Este pico aparece em torno de 230°C para o termorrígido fenólico (Figura 76b), 200°C para o termorrígido lignofenólico (Figura 76d), e 235°C para o termorrígido taninofenólico (Figura 76f). Nas curvas de E' versus temperatura dos termorrígidos (Figura 74a e a') foi observado o aumento do módulo de armazenamento em torno dessas temperaturas, causado por essas reações de cura residual, conforme discutido anteriormente. As diferenças nas temperaturas de cura residual se devem principalmente as diferenças estruturais das matrizes e da temperatura em que os termorrígidos foram previamente curados (até 125°C para o fenólico e lignofenólico e 150°C para o taninofenólico).

Em torno de 310°C para o termorrígido lignofenólico e 325°C para os termorrígidos fenólico e taninofenólico foi observado um pico endotérmico referente à liberação de voláteis gerados nos processos de decomposição oxidativos que ocorrem devido a utilização de atmosfera de ar nas análises. Em 495°C para o termorrígido fenólico, 440°C para o termorrígido lignofenólico e 460°C para o termorrígido taninofenólico foi observado um novo pico endotérmico referente à liberação de voláteis gerados na decomposição das matrizes, com a quebra de pontes metilênicas, e no caso dos termorrígidos lignofenólico e taninofenólico a decomposição da lignina e tanino.

A Figura 77 apresenta as curvas TG, dTG e DSC dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal. Analisando-se as curvas TG e dTG dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal (Figura 77) observa-se que os compósitos apresentam estabilidade térmica menor que a dos termorrígidos (Figura 76), em consequência da presença das fibras de sisal que se decompõem em temperatura inferior à dos termorrígidos. Até 100°C é possível observar uma pequena perda de massa, relacionada à umidade absorvida pelos compósitos. Porém, é válido ressaltar que essa perda de massa é bem menor para os compósitos, comparado com as fibras de sisal isoladas (Figura 36), porque a resina protege as fibras, devido às interações entre fibra e matriz, que diminuem os sítios disponíveis para interação com moléculas de água.

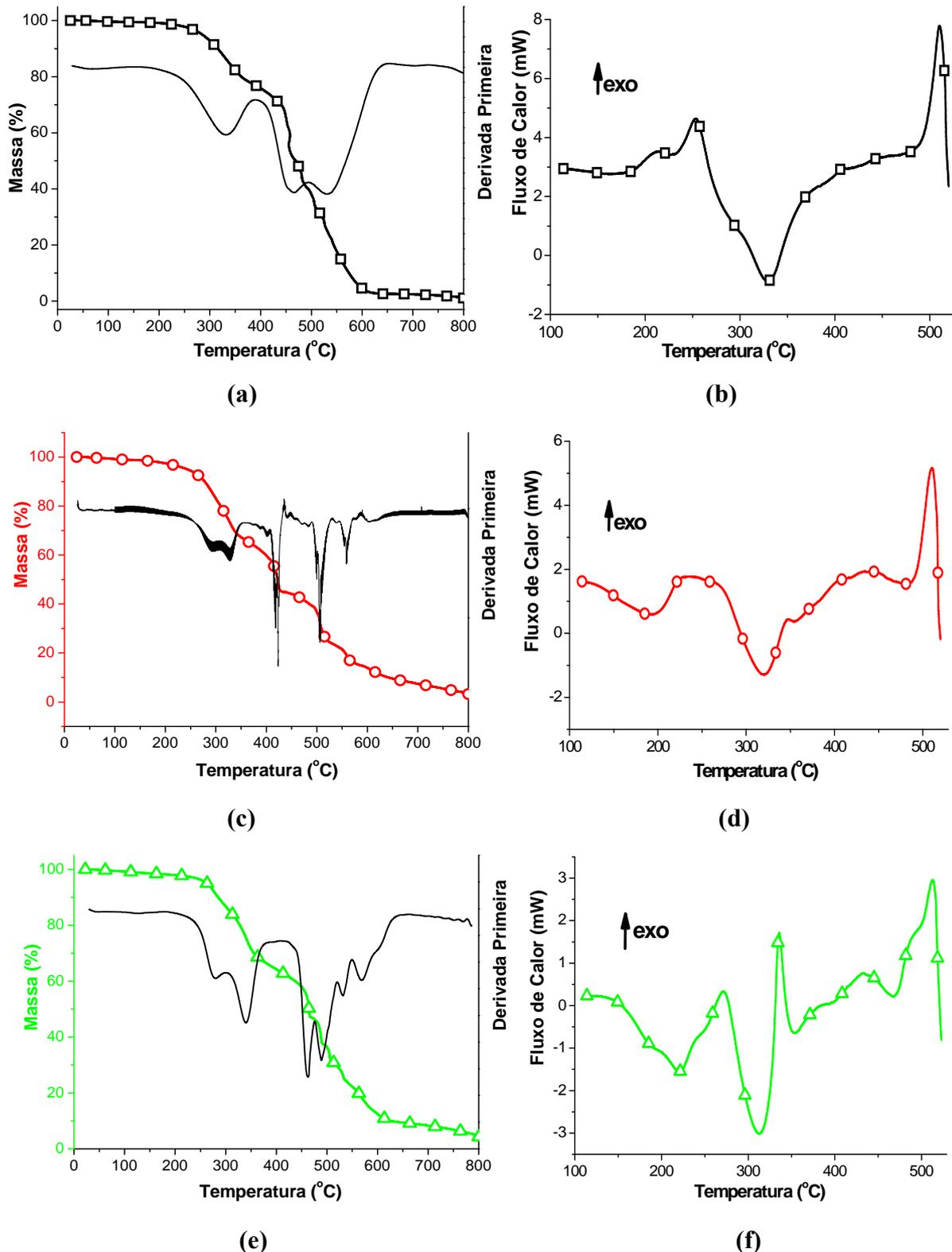


Figura 77 - Curvas dos compósitos reforçados com 30% de fibra de sisal: ((a) TG e dTG - fenólico; (b) DSC - fenólico; (c) TG e dTG - lignofenólico; (d) DSC - lignofenólico; (e) TG e dTG - taninofenólico; (f) DSC - taninofenólico (atmosfera de ar sintético de 20mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

A decomposição térmica dos compósitos iniciou aproximadamente na mesma temperatura, a partir de 250°C, devido à decomposição térmica das fibras de sisal. Este evento é representado na curva dTG por um pico com máximo em torno de 300°C, devido à decomposição térmica da celulose presente na fibra de sisal.

Nos compósitos lignofenólico e taninofenólico foi possível observar um pico em torno de 250°C, correspondente a decomposição térmica das hemiceluloses. A partir de 400°C a perda de massa está relacionada à decomposição da lignina presente na fibra de sisal, e na também na matriz no caso do compósito lignofenólico (Figura 77c). Em torno de 500°C inicia um novo estágio de perda de massa, devido à decomposição das cadeias poliméricas e dos anéis aromáticos da matriz.

Nas curvas DSC de todos os compósitos (Figura 77b, d, f) foi possível observar a presença de um pico exotérmico em torno de 250°C associado à decomposição da hemicelulose presente nas fibras de sisal. Em 320°C observou-se nas curvas DSC dos compósitos um pico endotérmico referente à volatilização de moléculas de baixa massa molar, provavelmente geradas em processos oxidativos, facilitados devido ao uso de atmosfera de ar durante as análises, aliado aos voláteis gerados na decomposição da celulose presente nas fibras de sisal. Um outro pico exotérmico foi observado em torno de 500°C relacionado à decomposição das matrizes poliméricas.

5.4.2 Compósitos Fenólico, Lignofenólico (Lignina-Fenol-Formaldeído) e Taninofenólico (Tanino-Fenol-Formaldeído) reforçados com 30% e 60% de Celulose de Sisal e Celulose Microcristalina

Celulose isolada da fibra lignocelulósica de sisal, assim como celulose microcristalina obtida por hidrólise ácida da fibra lignocelulósica de madeira foram utilizadas como material de reforço nos compósitos com o objetivo de avaliar a importância da estrutura lignocelulósica da fibra, ou seja, qual o comportamento quando celulose não faz parte de uma matriz lignocelulósica. Ainda, a celulose microcristalina foi usada para avaliar a importância da estrutura fibrosa na ação como reforço, através da comparação com os resultados obtidos para a celulose extraída de sisal (fibrosa).

Visando avaliar a influência da fração do material de reforço sobre as propriedades dos compósitos, foram utilizadas duas proporções diferentes de celulose extraída de sisal e celulose microcristalina como reforço nos compósitos fenólico, lignofenólico e

taninofenólico. É importante ressaltar que as celuloses utilizadas não se apresentavam na forma de fio. Macroscopicamente, as celuloses utilizadas correspondiam a um pó. Porém, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 33) mostraram que a celulose extraída de sisal apresenta uma microestrutura fibrosa e a celulose microcristalina apresenta microestrutura de fibras fragmentadas e partículas.

5.4.2.1 Ensaio de resistência ao impacto Izod

Na Figura 78 são apresentados os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos termorrígidos e compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30 e 60% em massa de celulose extraída de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM).

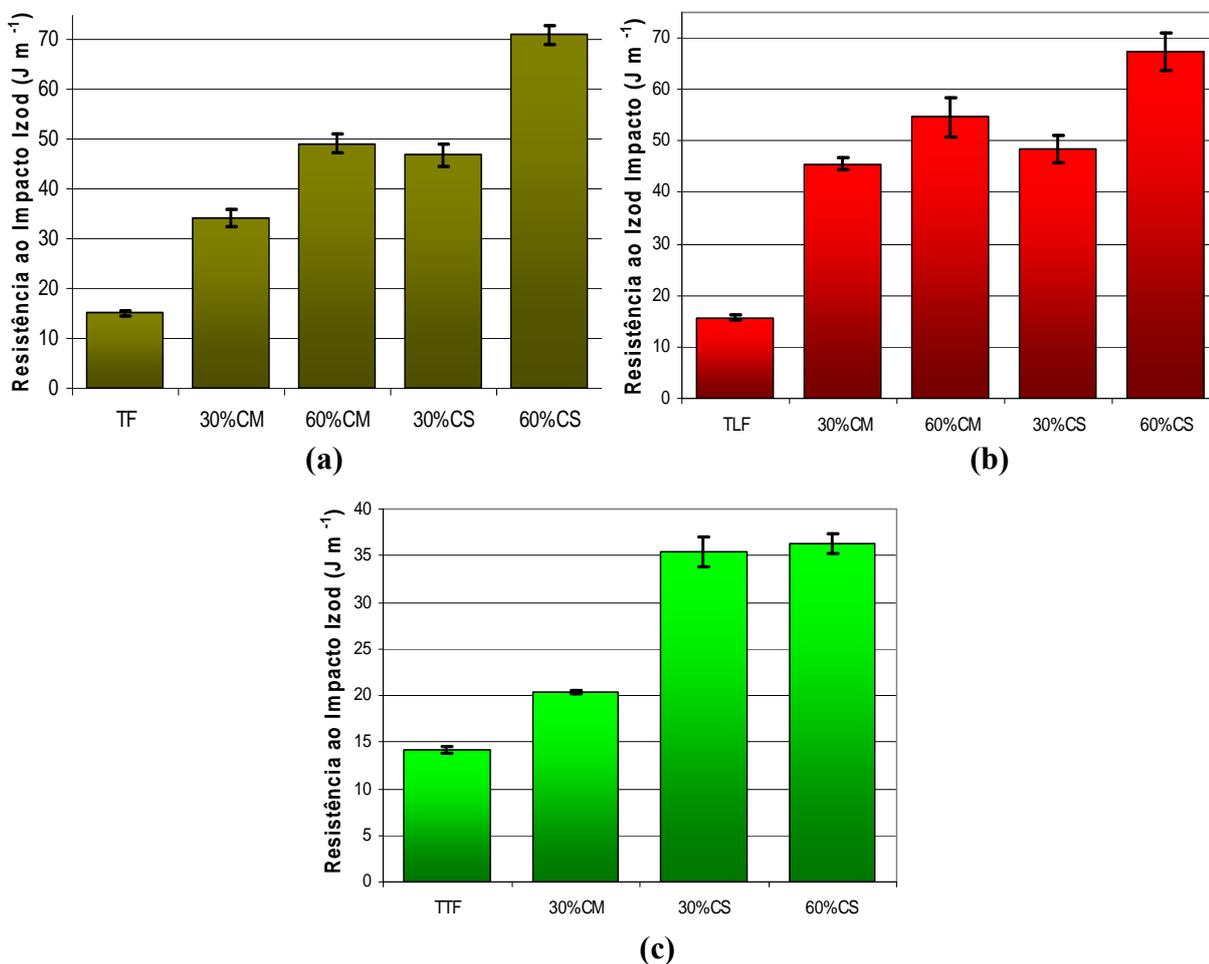


Figura 78 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos termorrígidos e compósitos reforçados com 30% e 60% (em massa) de celulose extraída de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM) (corpos-de-prova não entalhados): (a) fenólicos; (b) lignofenólicos (lignina-fenol-formaldeído); (c) taninofenólicos.

Os resultados obtidos demonstraram que a resistência ao impacto dos compósitos aumentou com o aumento na proporção em massa de celulose utilizada como reforço, apesar de que para os compósitos taninofenólicos os erros aproximam os valores de resistência ao impacto (Figura 78). Normalmente, o aumento de resistência ao impacto acontece até que se atinja uma concentração crítica a partir da qual se tem um contato entre as partículas do reforço muito maior, o que causa uma aglomeração do agente de reforço e resulta na diminuição ou não aumento nas propriedades mecânicas a partir desta concentração crítica.

A resistência ao impacto dos compósitos reforçados com celulose extraída de sisal foi superior à dos compósitos com celulose microcristalina, considerando a mesma proporção de reforço, o que demonstra que a estrutura das fibras é importante na ação como reforço, pois enquanto a celulose microcristalina corresponde a uma mistura de microfibras fragmentadas e partículas, a celulose extraída de sisal mantém uma estrutura totalmente microfibrosa.

5.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figura 79 e Figura 80 apresentam as micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de celulose extraída de sisal e 30% de celulose microcristalina, respectivamente.

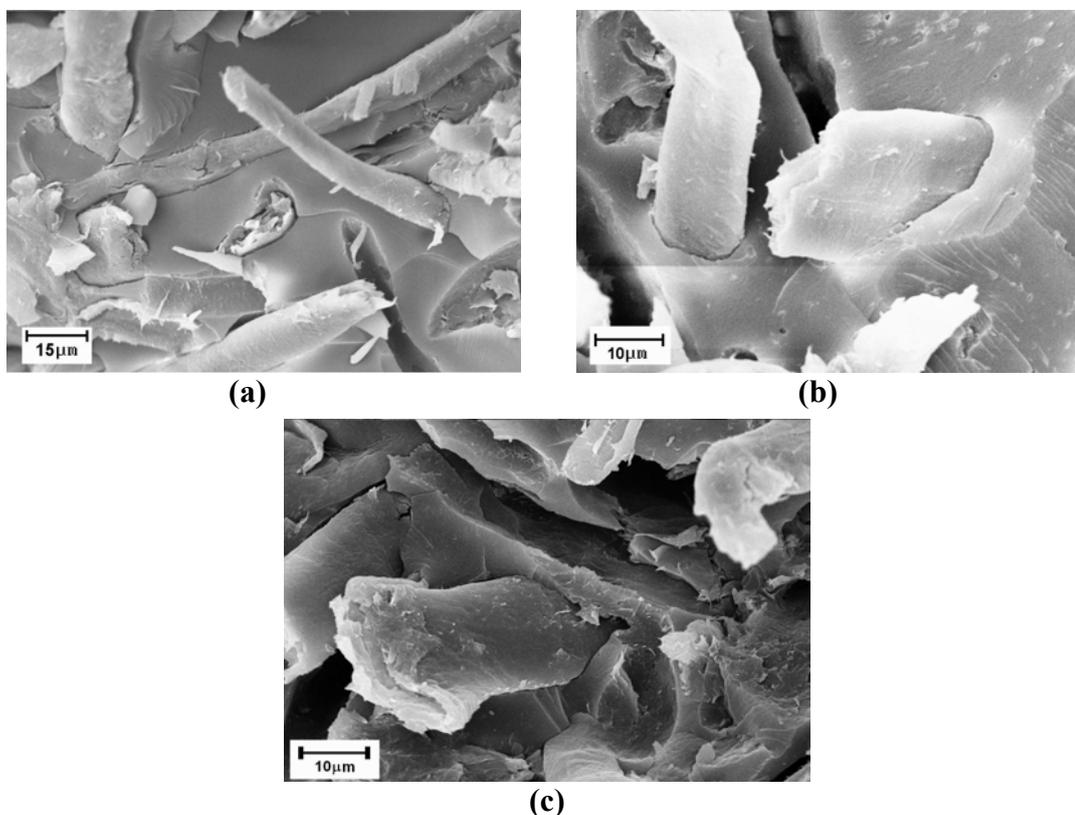


Figura 79 - Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos reforçados com 30% de celulose extraída de sisal: (a) Fenólico; (b) Lignofenólico; (c) Taninofenólico.

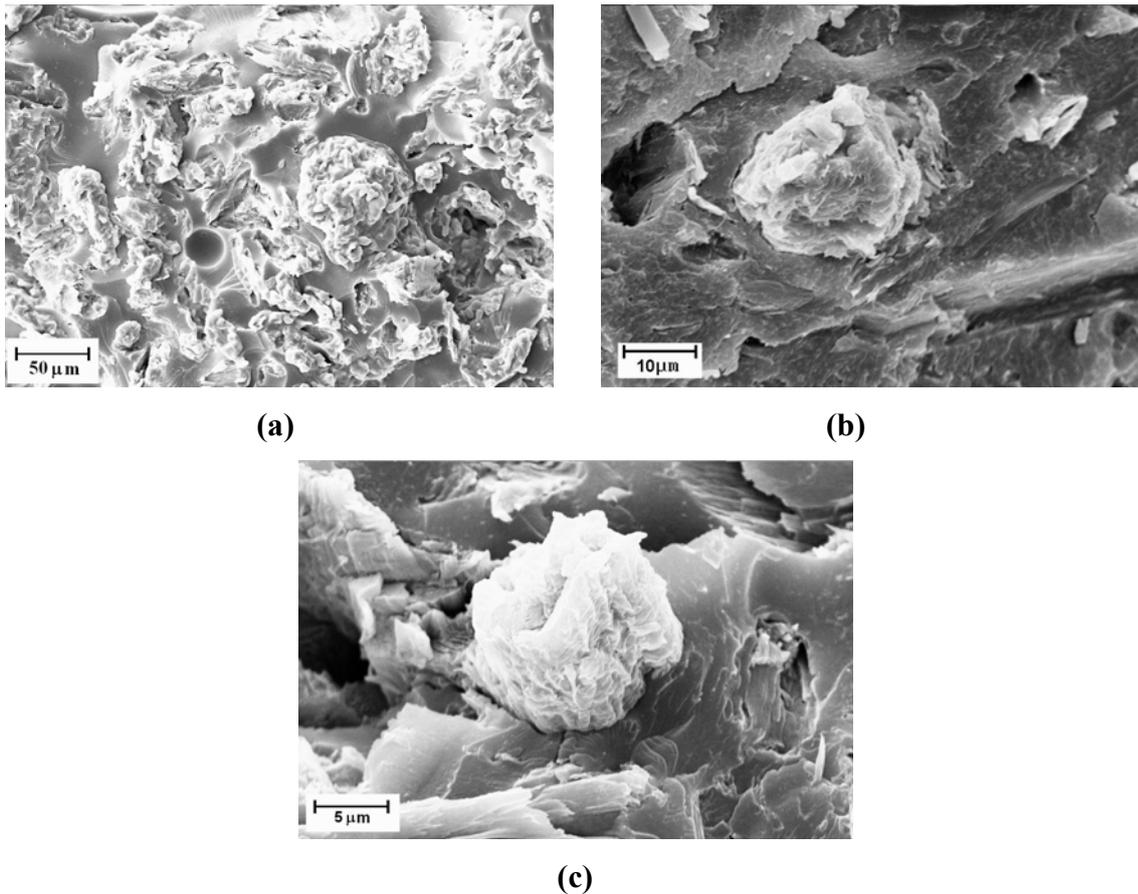


Figura 80 - Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos reforçados com 30% de celulose microcristalina: (a) Fenólico; (b) Lignofenólico; (c) Taninofenólico.

Observa-se que a celulose microcristalina se apresenta como microfibras fragmentadas e aglomeradas, distribuídas irregularmente pela matriz (Figura 80). Já a celulose de sisal se manteve como microfibras íntegras que se apresentaram dispersas de uma maneira mais homogênea, sendo possível observar vários mecanismos de fratura como o deslocamento, quebra e arrancamento da fibra (Figura 79). No compósito reforçado com celulose microcristalina, se observa que algumas microfibras e partículas foram arrancadas, enquanto outras permaneceram bem aderidas à matriz. O fato de a celulose microcristalina se apresentar como microfibras fragmentadas e aglomeradas pode também justificar o menor valor de resistência ao impacto (Figura 78) com relação ao compósito reforçado com celulose de sisal, que é um material microfibrroso, com microfibrilas íntegras, as quais, portanto, distribuíram melhor a tensão que foi aplicada sobre o material.

As Figura 81 e Figura 82 apresentam as micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 60% de celulose extraída de sisal e 60% de celulose microcristalina, respectivamente.

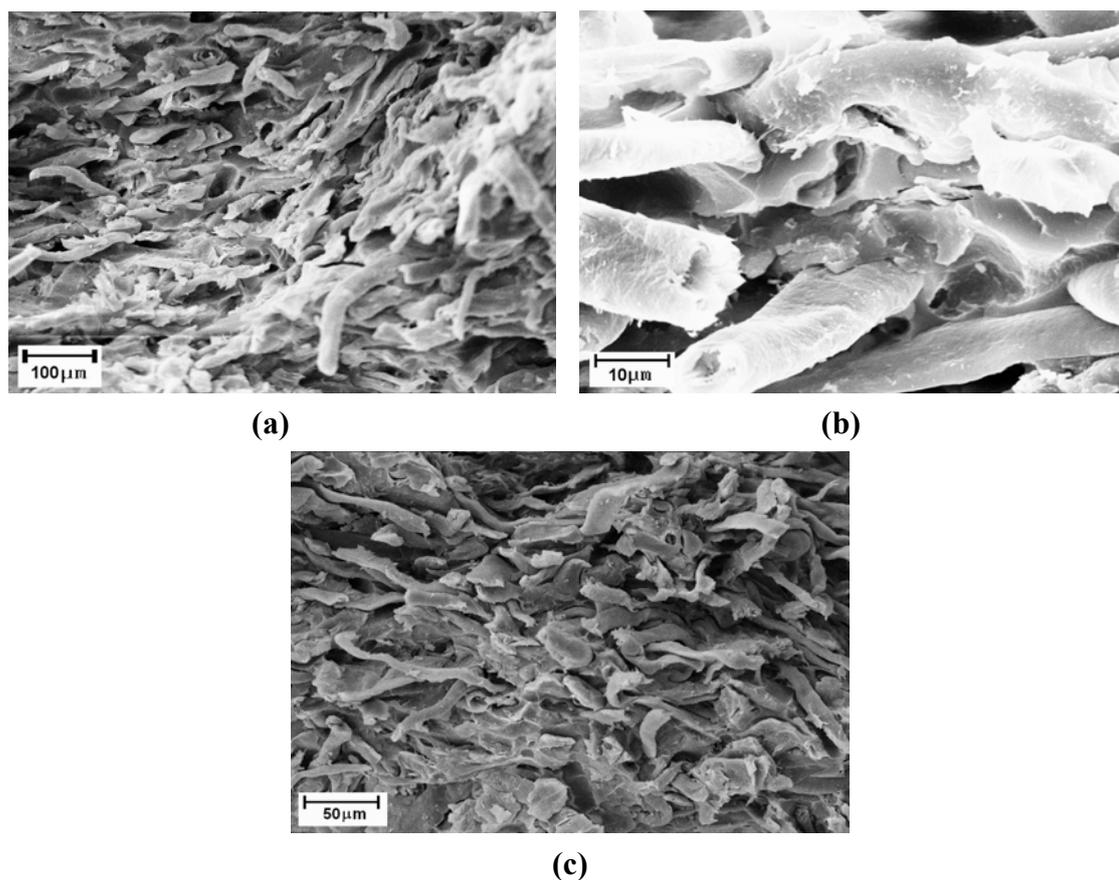


Figura 81 - Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos reforçados com 60% de celulose extraída de sisal: (a) Fenólico; (b) Lignofenólico; (c) Taninofenólico.

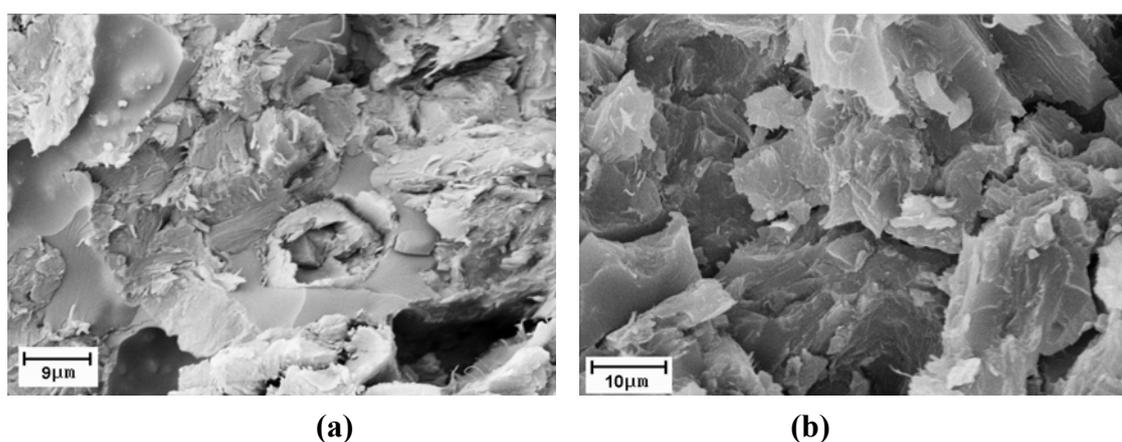


Figura 82 - Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos reforçados com 60% de celulose microcristalina: (a) Fenólico; (b) Lignofenólico.

O aumento da quantidade de celulose utilizada como reforço nos compósitos distribuiu melhor as tensões no compósito quando a força foi aplicada, contribuindo para que os compósitos reforçados com 60% de celulose de sisal e de celulose microcristalina

apresentassem resistência ao impacto mais alta que os compósitos reforçados com 30% em massa da respectiva celulose.

5.4.2.3 Absorção de água

Na Figura 83 são apresentados os resultados do ensaio de absorção de água até a saturação do termorrígido e dos compósitos fenólicos, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30 e 60% de celulose extraída de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM).

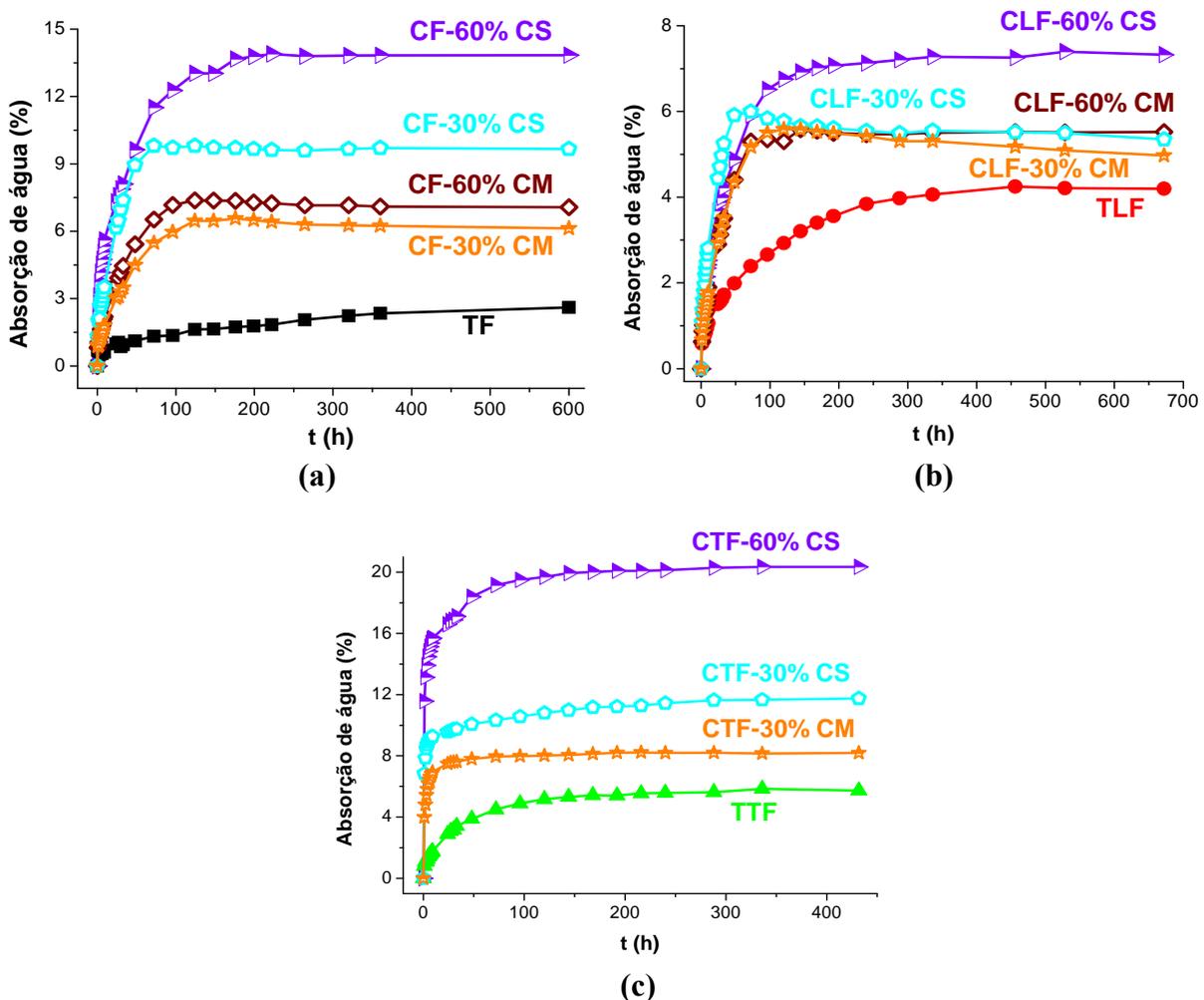


Figura 83 - Resultados do ensaio de absorção de água dos termorrígidos e compósitos reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM).

(a) fenólico (TF e CF); (b) lignofenólico (TLF e CLF); (c) taninofenólico (TTF e CTF).

A introdução da celulose de sisal e da celulose microcristalina aumentou a porcentagem de água absorvida pelos compósitos (Figura 83) quando comparado aos termorrígidos. Porém, a porcentagem de água absorvida nestes compósitos foi menor que a absorção dos compósitos

reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal (Figura 71), pois o sisal apresenta maior quantidade de hemiceluloses e ainda celulose não cristalina, que são as principais responsáveis pela absorção de água neste tipo de material, conforme já mencionado.

O aumento da quantidade de celulose utilizada como reforço nos compósitos resultou no aumento da porcentagem de água absorvida, porém é válido lembrar que o aumento da quantidade de celulose também resultou no aumento da resistência ao impacto dos compósitos obtidos (Figura 78). Os compósitos reforçados com celulose microcristalina foram os que apresentaram menor absorção de água, uma vez que esta é composta por cadeias de celulose que, em sua maioria, se encontram em regiões cristalinas do material (83% de cristalinidade, Tabela 10), em que a difusão de moléculas de água é dificultada, devido ao empacotamento eficiente das cadeias. Os compósitos reforçados com celulose de sisal apresentaram uma porcentagem de absorção de água um pouco maior, pois esta fibra apresenta menor índice de cristalinidade (70%, Tabela 10) e ainda pequena quantidade de hemiceluloses (Tabela 9), que não foram totalmente eliminadas no processo de extração da celulose, podendo, portanto, interagir mais facilmente com as moléculas de água.

Os dados experimentais obtidos nos ensaios de absorção de água foram aplicados à equação 19. As curvas obtidas são apresentadas no Anexo 2. Os valores de n se situaram entre 0,4 e 0,5, o que permite considerar que o modelo de Fick pode ser usado (COMYN, 1985). A Tabela 30 apresenta os valores de k calculados para os compósitos fenólicos, lignofenólicos e taninofenólicos reforçados com celulose extraída de sisal e celulose microcristalina.

Comparando-se os valores de k para os compósitos reforçados com celulose extraída de sisal e celulose microcristalina (Tabela 30) e os reforçados com fibra lignocelulósica de sisal (Tabela 28) observa-se que os compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal apresentam maiores valores de k , demonstrando uma maior afinidade pelas moléculas de água. Este resultado demonstrou que a afinidade do material pela água foi mais pronunciadamente dependente da composição e das propriedades das fibras utilizadas como reforço. As fibras de sisal apresentam uma proporção considerável de hemiceluloses (Tabela 9), que têm uma grande afinidade pelas moléculas de água.

Os compósitos fenólico e lignofenólico reforçados com celulose microcristalina apresentaram valor de k equivalente ao dos respectivos termorrígidos, provavelmente como consequência da elevada cristalinidade da celulose microcristalina (83%) (Tabela 10) aliado ao bom recobrimento dessa celulose pela matriz.

Tabela 30 - Valores de k e do coeficiente de difusão, D , obtidos para os compósitos fenólicos, lignofenólicos e taninofenólicos reforçados com 30% e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina, calculados a partir da curva de $\log (M_t/M_\infty)$ versus $\log t$ e M_t/M_∞ versus $t^{1/2}/L$, respectivamente (Anexo 2)

<i>Termorrígidos e compósitos</i> ^(*)	$k (h^2)$	$D (mm^2 \cdot h^{-1}) \times 10^3$
FENÓLICOS		
TF	0,1	4
CF- 30% de celulose de sisal	0,1	36
CF- 60% de celulose de sisal	0,2	14
CF- 30% de celulose microcristalina	0,1	23
CF- 60% de celulose microcristalina	0,1	19
LIGNOFENÓLICOS		
TLF	0,1	6
CLF- 30% de celulose de sisal	0,2	53
CLF- 60% de celulose de sisal	0,2	15
CLF- 30% de celulose microcristalina	0,1	30
CLF- 60% de celulose microcristalina	0,1	20
TANINOFENÓLICOS		
TTF	0,1	12
CTF- 30% de celulose de sisal	0,5	18
CTF- 60% de celulose de sisal	0,5	21
CTF- 30% de celulose microcristalina	0,4	22

^(*) TF- termorrígido fenólico, CF- compósito fenólico, TLF- termorrígido lignofenólico, CLF- compósito lignofenólico, TTF- termorrígido taninofenólico, CTF- compósito taninofenólico

Os coeficientes de difusão dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina foram obtidos através do coeficiente angular da reta obtida pelo ajuste dos valores experimentais a equação 20 (Figuras apresentadas no Anexo 2). Os valores de D obtidos são apresentados na Tabela 30.

Todos os compósitos apresentaram valores de D maiores do que os dos respectivos termorrígidos (Tabela 30). Devido às interações celulose/matriz intensas, os compósitos

apresentam baixa proporção de grupos polares livres para interagir com as moléculas de água, via ligação hidrogênio. O estabelecimento de ligações hidrogênio entre os componentes do compósito e as moléculas de água resulta na diminuição da velocidade de difusão. A menor ocorrência dessas interações leva a aceleração do processo de difusão das moléculas de água e, portanto, maior é o valor de D dos compósitos.

Os compósitos fenólicos e lignofenólicos reforçados com 30% de celulose de sisal e celulose microcristalina apresentaram maior coeficiente de difusão de água quando comparado aos compósitos reforçados com 60% da mesma celulose. O aumento na proporção resultou numa maior dificuldade de dispersão da celulose na matriz, o que levou a uma interação menos intensa na interface celulose/matriz e, conseqüentemente, resultou numa maior proporção de grupos polares livres para interagir com as moléculas de água nos compósitos reforçados com 60% de celulose. A maior proporção de grupos polares livres possibilita o estabelecimento de ligações hidrogênio com as moléculas de água em maior extensão, o que desacelera a difusão da água e, conseqüentemente, diminui D .

5.4.2.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

Na Figura 84 são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ em função da temperatura para o termorrígido e os compósitos fenólicos reforçados com 30 e 60% de celulose extraída de sisal e celulose microcristalina. Os compósitos lignofenólicos e taninofenólicos reforçados com estas celulosas apresentaram comportamento similar, sendo as figuras apresentadas no Anexo 3.

As curvas de E' versus temperatura (Figura 84a) mostram que a introdução da celulose aumentou o módulo de armazenamento dos compósitos e, portanto, a rigidez quando comparado ao respectivo termorrígido. A celulose é um material de alta cristalinidade que pode agir como entrecruzador físico, e melhorar consideravelmente a rigidez, e conseqüentemente o módulo dos compósitos (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005). O aumento da concentração de celulose utilizada como reforço nos compósitos (de 30 para 60% em massa) resultou num aumento ainda maior da rigidez dos materiais, observado pelos maiores valores do módulo de armazenamento. Os resultados obtidos para os módulos de armazenamento seguiram o observado nos resultados de resistência ao impacto Izod, em que se observou que a introdução da celulose como reforço aumentou a resistência dos compósitos, quando comparados aos termorrígidos e, ainda, que essa resistência aumentou com o aumento da proporção de celulose utilizada.

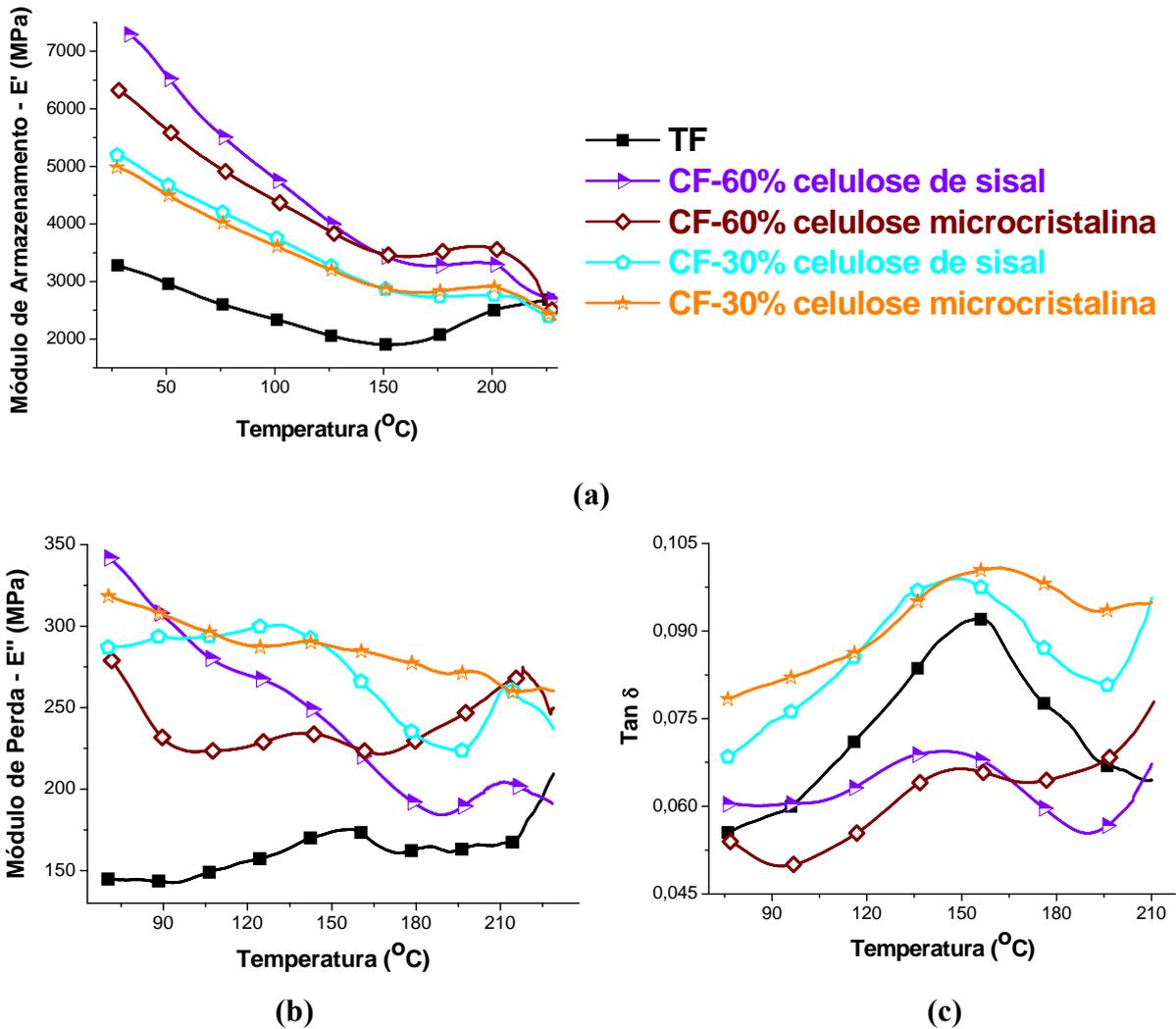


Figura 84 - Curvas DMTA do termorrígido (TF) e compósitos fenólicos (CF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\text{tan } \delta$ versus temperatura.

A partir de 180 $^{\circ}\text{C}$ é observado um aumento de E' para termorrígido e compósitos (Figura 84a), devido à reações de cura residual, que ocorreram durante a varredura, tornando o polímero mais rígido e, portanto, aumentando seu módulo.

Nas curvas apresentadas na Figura 84b se observa que o módulo de perda de todos os compósitos é maior que o do termorrígido. O alargamento observado nos picos das curvas de E'' e $\text{tan } \delta$ dos compósitos reforçados com maior teor de celulose apresentaram uma estrutura mais heterogênea, com regiões com densidade de entrecruzamento diversificada (TRINDADE *et al.*, 2005). Um maior volume de reforço significa menor volume de matriz. Durante o entrecruzamento, torna-se mais difícil a difusão das cadeias de pré-polímeros para o estabelecimento de ligações entrecruzadas podendo resultar em material menos homogêneo.

Além disso, camadas mais próximas e mais distantes da interface podem ter diferentes comportamentos, conforme já mencionado, o que também pode ter levado ao alargamento do pico $\tan \delta$. No caso do compósito lignofenólico (Anexo 3), além do alargamento se observa também o deslocamento da T_g para temperaturas mais altas. Esse deslocamento foi causado pela maior dificuldade na movimentação dos segmentos de cadeia devido à introdução da celulose que funcionou como agente de entrecruzamento físico da matriz.

5.4.2.5 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 85 apresenta as curvas TG, dTG (derivada primeira de TG) e DSC dos compósitos fenólicos reforçados com 30 e 60% de celulose extraída de sisal e celulose microcristalina. Os compósitos lignofenólicos e taninofenólicos reforçados com estas celulosas apresentaram comportamento similar, sendo as figuras apresentadas no Anexo 4.

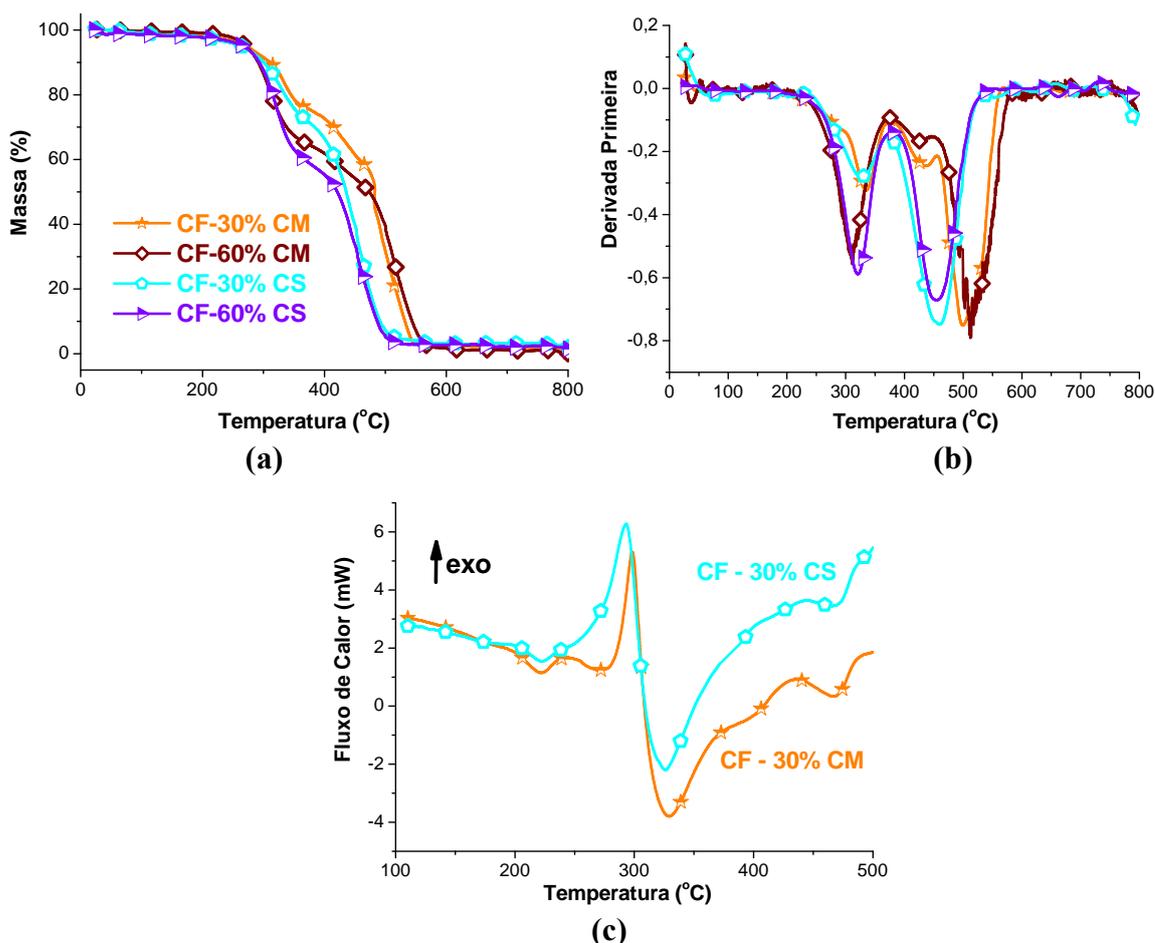


Figura 85 - Curvas (a) TG (b) dTG (derivada primeira) e (c) DSC dos compósitos fenólicos (CF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM), obtidos em atmosfera de ar sintético (20 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Conforme observado pelas curvas TG e dTG, os compósitos reforçados com celulose de sisal e celulose microcristalina (Figura 85a e b) apresentaram estabilidade térmica inferior a dos termorrígidos (Figura 76), devido à celulose utilizada como reforço nos compósitos se decompor em temperatura inferior à da matriz polimérica.

O aumento da porcentagem em massa da celulose utilizada como reforço não alterou a temperatura de início da decomposição térmica dos compósitos, que começou a ocorrer em torno de 250°C. A maior inclinação das curvas TG dos compósitos com 60% de celulose entre 300 e 400°C e o maior pico observado nas curvas dTG destes compósitos em torno de 300°C se deve a maior quantidade de celulose presente.

Na curva DSC dos compósitos fenólicos (Figura 85c) é possível observar um pico exotérmico em torno de 290°C referente ao início da decomposição térmica dos compósitos. Em torno de 330°C observou-se um pico endotérmico referente à volatilização de moléculas de baixa massa molar, provavelmente geradas em processos oxidativos, facilitados devido ao uso de atmosfera de ar durante as análises. Além disso, em torno desta temperatura também ocorre o processo de decomposição térmica da celulose utilizada como reforço nos compósitos. Em torno de 450°C observou-se um outro pico endotérmico, devido à liberação de voláteis gerados em outros processos de decomposição das matrizes poliméricas.

5.4.3 Comparação entre os compósitos reforçados com fibras

lignocelulósicas de sisal, celulose de sisal e celulose microcristalina

A Figura 86 apresenta o resultado do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal, celulose de sisal e celulose microcristalina.

Comparando-se compósitos reforçados com a mesma proporção em massa de fibra lignocelulósica de sisal, celulose extraída de sisal e celulose microcristalina (Figura 86), observa-se que independentemente da matriz utilizada, os compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal foram os que apresentaram os maiores valores de resistência ao impacto. A celulose é a principal responsável pela rigidez da fibra lignocelulósica, que por sua vez é a principal responsável pela resistência ao impacto dos compósitos. Assim, o fato dos compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal terem apresentado resistência ao impacto tão superior à dos compósitos reforçados por celulose é um indicativo de que a estrutura da fibra lignocelulósica, e não somente a proporção de celulose, é muito importante

na atuação como reforço. Na fibra lignocelulósica a celulose se apresenta na forma nativa, tendo hemiceluloses e lignina presentes. Além disso, o uso de fios de fibras lignocelulósicas, ao invés de um pó (caso das celuloses de sisal e microcristalina) influi nesta propriedade.

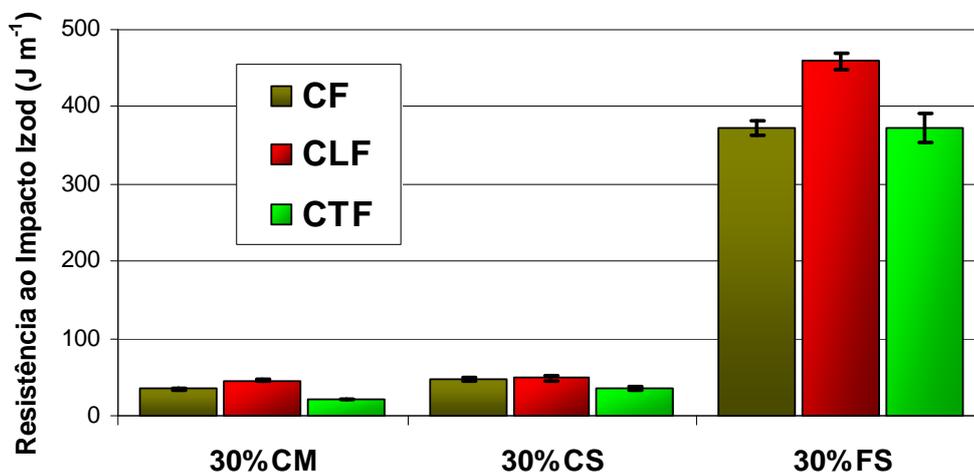


Figura 86 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos fenólicos (CF), lignofenólicos (CLF) e taninofenólicos (CTF) reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal (FS), celulose extraída de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM) (corpos-de-prova não entalhados).

A Figura 87 apresenta o resultado do ensaio de absorção de água dos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal, celulose extraída de sisal e celulose microcristalina.

Independentemente da matriz utilizada, observa-se que os compósitos reforçados com celulose microcristalina apresentam a menor absorção de água, seguidos dos compósitos reforçados com celulose extraída de sisal (Figura 87). Os compósitos reforçados com fibra lignocelulósica de sisal apresentaram maior porcentagem de absorção de água devido à presença de elevada proporção de hemicelulose (23,9%, Tabela 9), além de lignina e celulose não cristalina, que são os principais responsáveis pela absorção de água. A celulose presente em regiões cristalina absorve pouca água, por isso os compósitos reforçados com celulose microcristalina e celulose de sisal, que são celuloses de elevada cristalinidade (83 e 70%, respectivamente, Tabela 10) apresentam menor porcentagem de absorção de água.

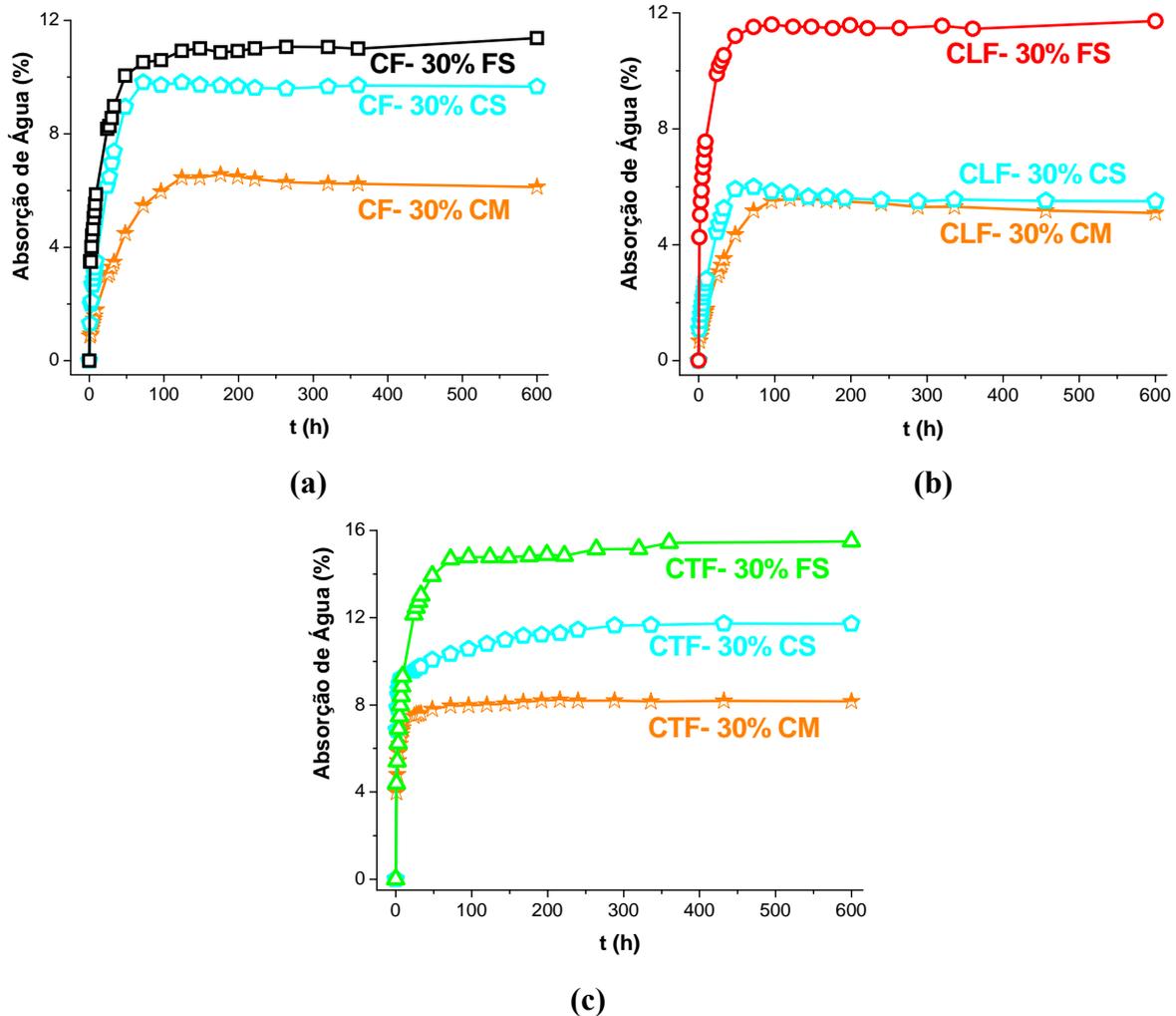


Figura 87 - Resultados do ensaio de absorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal (FS), celulose extraída de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM): (a) fenólicos (CF); (b) lignofenólicos (CLF); (c) taninofenólicos (CTF).

Assim, quando o compósito for aplicado como um material estrutural, em que a resistência ao impacto é um fator determinante, as fibras lignocelulósicas, como a de sisal, correspondem ao material natural mais indicado para ser utilizado como reforço. Já quando o compósito for aplicado em ambientes exteriores, nos quais a absorção de água é um fator de grande relevância, a celulose isolada corresponde ao material mais indicado para ser usado como reforço, devido à baixa absorção de água dos compósitos reforçados com esse material.

Tendo em vista as propriedades de impacto superiores dos compósitos reforçados com fibras de sisal e com matrizes taninofenólicas, um estudo foi feito em que a porcentagem em massa das fibras foi diversificada.

5.4.4 Compósitos taninofenólicos reforçados com diferentes proporções de fibras lignocelulósicas de sisal

Foram preparados compósitos com matriz taninofenólica reforçados com 30%, 40%, 50%, 60% e 70% em massa de fibras de sisal. Esta avaliação é de grande importância, pois além de se investigar a produção de um compósito com melhores propriedades mecânicas, o uso de maiores proporções de fibras de sisal resulta num compósito com maior proporção de materiais provenientes de fontes naturais. Além disso, a própria matriz taninofenólica apresenta material de origem renovável em sua estrutura, o tanino, o que leva a biocompósitos obtidos de matérias-primas com alto teor de renováveis.

5.4.4.1 Ensaio de resistência ao impacto Izod

A Figura 88 apresenta os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos taninofenólicos reforçados com 30, 40, 50, 60 e 70% de fibra de sisal (3 cm de comprimento e distribuição aleatória na matriz).

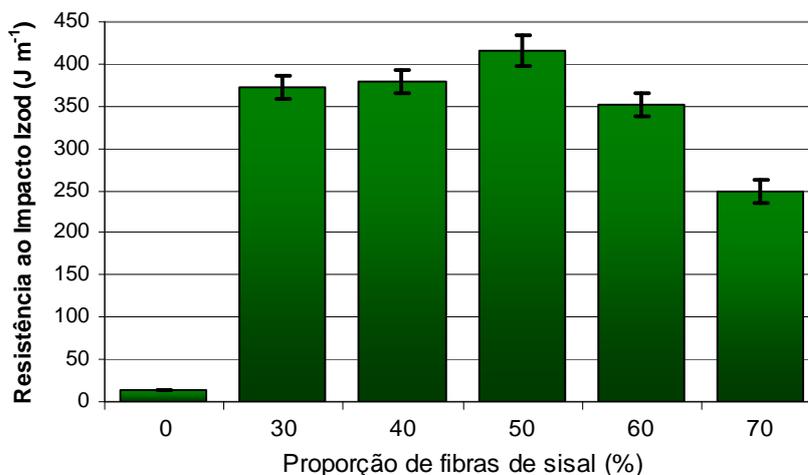


Figura 88 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod do termorrígido e dos compósitos taninofenólicos reforçados com 30%, 40%, 50%, 60% e 70% de fibra de sisal (corpos de prova não entalhados).

Em todos os compósitos, a maioria dos corpos-de-prova utilizados no ensaio de resistência ao impacto apresentou o mecanismo de “fiber bridging”. Neste mecanismo, nem todas as fibras foram fraturadas durante o impacto, ou seja, algumas permaneceram formando uma “ponte” entre as duas partes fraturadas da matriz, demonstrando uma boa interação na interface fibra/matriz.

O aumento na proporção de fibras de sisal utilizadas como reforço na matriz taninofenólica levou a uma tendência no aumento da resistência ao impacto Izod até a proporção de 50% em massa de fibra de sisal, embora os desvios aproximem os valores. Aumentando a proporção de fibras de sisal para 60% e 70% ocorreu a diminuição da resistência ao impacto dos compósitos obtidos.

Geralmente, os compósitos de matriz termorrígida reforçada com fibras vegetais apresentam melhoria em suas propriedades mecânicas com o aumento da proporção de fibras utilizadas como reforço. No entanto, após um certo valor limite, que depende da matriz e do tipo de fibra utilizada, pode ocorrer uma piora nas propriedades mecânicas com o aumento da proporção de fibra. Isto acontece devido ao maior contato fibra-fibra que pode ocorrer, além da incompleta impregnação das fibras pela matriz polimérica. A etapa de impregnação das fibras pela matriz é determinante na obtenção de compósitos com boas propriedades mecânicas. O maior volume de fibras dificulta a etapa de impregnação, gerando regiões com aglomerados de fibras, intensificando as interações fibra-fibra. Essa concentração de fibras em determinadas regiões torna o material menos homogêneo, resultando em um menor valor de resistência ao impacto (JACOB; THOMAS; VARUGHESE, 2004).

Com base nos resultados de resistência ao impacto obtidos (Figura 88) pode-se considerar que nos compósitos de matriz taninofenólica a proporção em massa de 50% de fibra de sisal é a proporção que leva ao melhor resultado de resistência ao impacto. O aumento da proporção de fibras utilizadas, acima desse limite de 50% em massa, resulta provavelmente num compósito com número um pouco maior de defeitos ou vazios e interações menos intensas na região de interface devido à impregnação deficiente das fibras pela matriz. No entanto, destaca-se que, considerando os desvios, o compósito reforçado com 60% de sisal apresenta resistência ao impacto similar àquele com 30% de fibras, o que é muito relevante, devido ao alto teor de material oriundo de fonte renovável presente.

Em um trabalho desenvolvido no mesmo grupo de pesquisa no qual se desenvolveu o presente trabalho, Barbosa Junior (2007) observou-se que dentre os compósitos de matriz taninofenólica reforçados com fibras de coco, o que foi reforçado com 60% em massa de fibra foi o que apresentou a maior resistência ao impacto, $95,5 \text{ J m}^{-1}$. Este resultado demonstrou que a otimização de parâmetros da síntese do pré-polímero, associado à escolha de uma fibra com maior resistência, levou a um significativo aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos. O compósito taninofenólico reforçado com 50% de fibra de sisal, que demonstrou o melhor resultado entre os compósitos taninofenólicos preparados no presente trabalho, apresentou resistência ao impacto de 416 J m^{-1} , que corresponde a um valor quatro

vezes maior que o do compósito reforçado com 60% de fibras de coco. A fibra de sisal apresenta maior proporção de celulose (64,4% - Tabela 9) quando comparado à fibra de coco (52,5% - BARBOSA JUNIOR, 2007), e como a celulose é uma das principais responsáveis pela resistência da fibra lignocelulósica, essa diferença no teor de celulose pode ser uma das justificativas da maior resistência ao impacto do compósito taninofenólico reforçado com fibras de sisal.

5.4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 89 apresenta as micrografias das superfícies de fratura dos compósitos taninofenólicos reforçados com 40%, 50%, 60% e 70% de fibras de sisal (3 cm de comprimento e distribuição aleatória na matriz). A micrografia do compósito taninofenólico reforçado com 30% de fibra de sisal já foi previamente apresentada (Figura 70).

Observa-se que os compósitos reforçados com fibras de sisal até a proporção de 50% apresentaram boa interação na interface fibra/matriz. Nestes compósitos as pontas das fibras foram preenchidas pela matriz (Figura 89a). Este preenchimento foi de grande importância, uma vez que as fibras não preenchidas poderiam agir como concentradores de tensão, diminuindo as propriedades mecânicas do compósito. As fibras estavam uniformemente distribuídas na matriz (Figura 89b), permitindo uma transferência de carga da matriz para as fibras mais eficiente e mais homogênea por todo o compósito.

Em algumas regiões desses compósitos as fibras estavam bem aderidas à matriz e quebraram junto com a mesma durante o ensaio de resistência ao impacto Izod (Figura 89c). Em outras regiões, foi possível observar a presença de trincas ao redor da matriz (Figura 89d), o que indica a efetiva transferência da carga aplicada durante o ensaio de impacto, da matriz para as fibras. Conforme anteriormente mencionado, quando uma carga é aplicada sobre o compósito cria-se uma trinca no ponto do impacto. Esta trinca posteriormente se propaga pela matriz e ao redor das fibras. Desta forma, a energia envolvida na propagação da trinca pode ser distribuída e absorvida pelas fibras através do rompimento parcial das interações entre as fibras e a matriz na região de interface (PAIVA, FROLLINI, 2002).

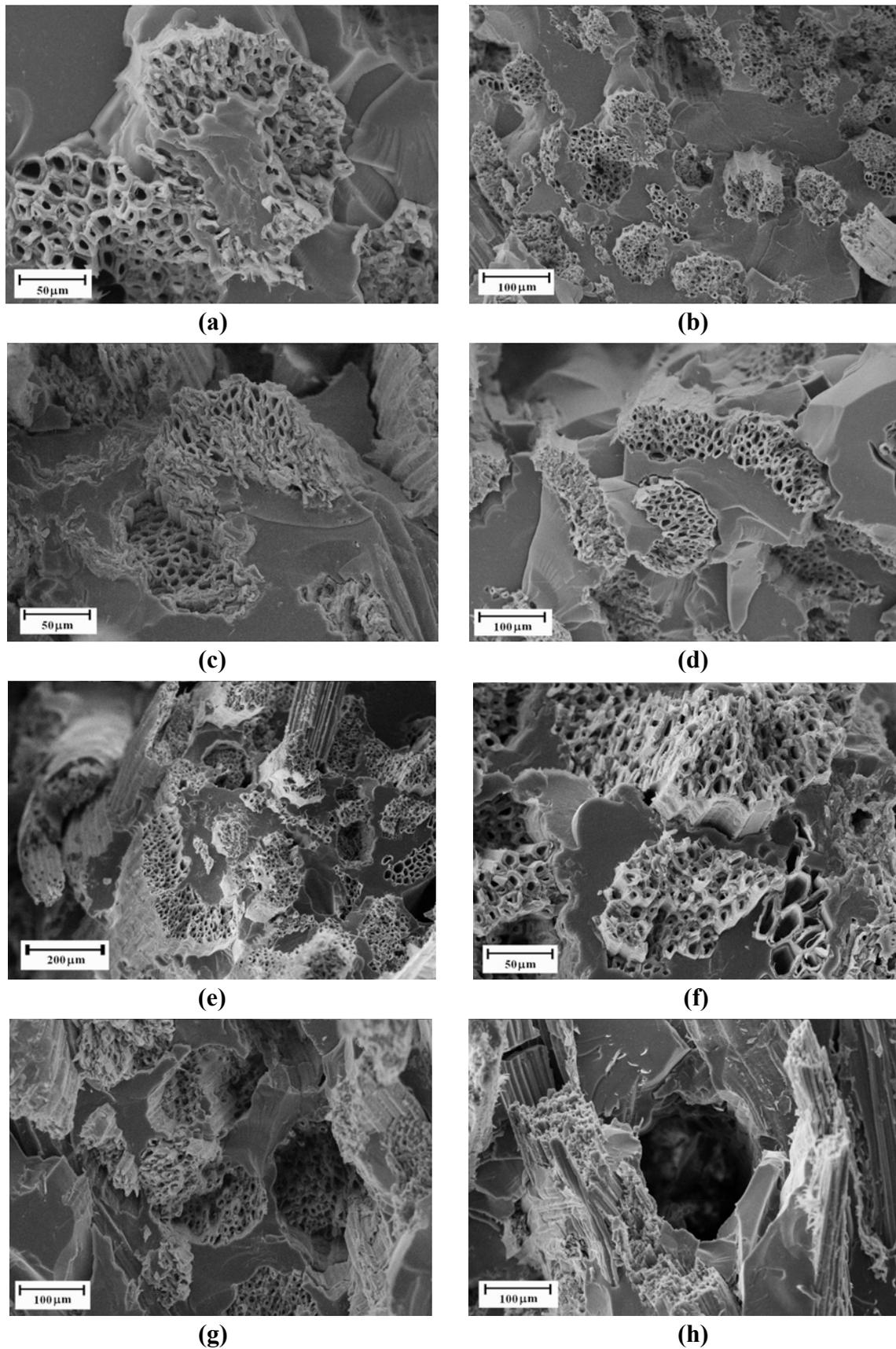


Figura 89 - Imagens de MEV da superfície fraturada dos compósitos taninofenólicos reforçados com fibra de sisal. (a) e (b) 40% de fibras de sisal; (c) e (d) 50% de fibras de sisal; (e) e (f) 60% de fibras de sisal ; (g) e (h) 70% de fibras de sisal.

Os compósitos taninofenólicos reforçados com 60 e 70% de fibras de sisal apresentaram aglomerados (Figura 89e), devido à elevada proporção de fibras, o que dificulta a etapa de mistura e impregnação das fibras pela matriz, resultando em compósitos com número de defeitos um pouco maior e pontos de tensão. Esta aglomeração de fibras aumenta o contato fibra-fibra e cria defeitos na interface (Figura 89g), reduzindo a eficiência do processo de transferência de carga da matriz para as fibras de sisal e, conseqüentemente, diminuindo a resistência do compósito, conforme foi observado no ensaio de resistência ao impacto Izod (Figura 88).

Portanto, as imagens de MEV demonstraram que a utilização de proporção de fibras de sisal superior a 50% em massa com relação à matriz taninofenólica resultou numa distribuição menos regular das fibras na matriz, o que está de acordo com os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto Izod (Figura 88) em que os compósitos contendo proporção de fibras superior a 50% apresentaram menor resistência ao impacto.

Para aplicações em que a resistência ao impacto é determinante, 50% de fibras de sisal corresponderia a uma escolha acertada, se matriz taninofenólica for considerada.

5.4.4.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

Na Figura 90 são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ versus a temperatura dos compósitos taninofenólicos reforçados com 30 a 70% de fibra lignocelulósica de sisal.

O módulo de armazenamento dos compósitos foi maior do que do termorrígido taninofenólico (Figura 90a), demonstrando que a incorporação das fibras na matriz polimérica resulta no aumento da rigidez do material. Para as temperaturas iniciais de análise (25°C) observou-se que o módulo de armazenamento dos compósitos aumentou com o aumento da proporção de fibras de sisal de 30 até 60% (Figura 90a). Como a fibra de sisal apresenta alto teor de celulose (64%) (Tabela 9) e cristalinidade (61%) (Tabela 10), o módulo da fibra de sisal é superior ao da matriz taninofenólica. Assim, conforme se aumentou a fração de fibras o módulo do compósito também aumenta. A exceção deste comportamento foi observado para o compósito reforçado com 70% de fibra de sisal. Este compósito apresentou módulo de armazenamento menor que o esperado, analisando somente o efeito de enrijecimento causado pelas fibras de sisal. O valor de E' baixo no compósito reforçado com 70% de fibras se deve provavelmente a dissipação de energia na transferência de esforço na interface que, conforme discutido anteriormente, ocorre devido à mais fraca interface fibra/matriz neste compósito, causada pela dificuldade de impregnar essa grande quantidade de fibras.

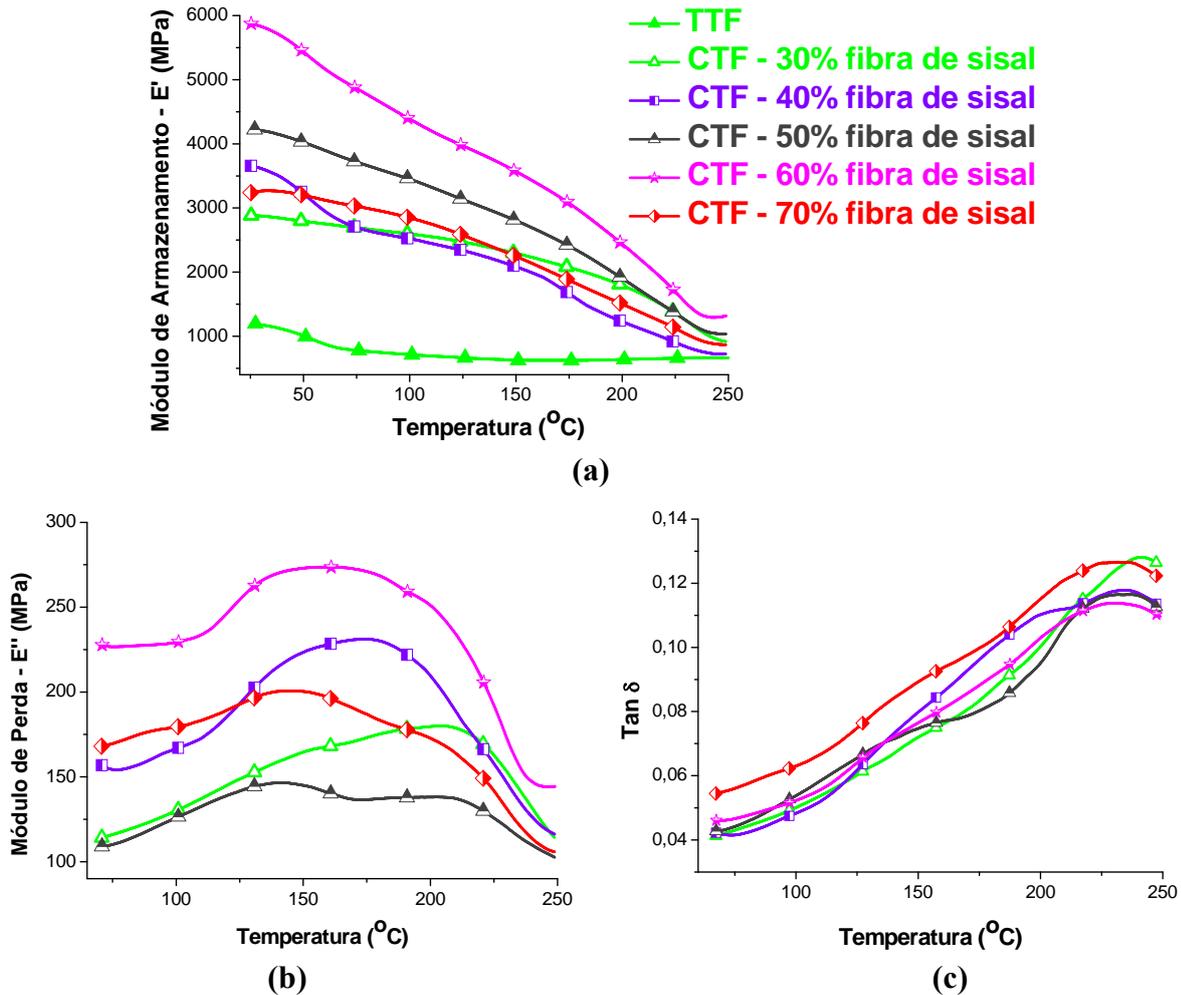


Figura 90 - Curvas DMTA dos compósitos taninofenólicos (CTF) reforçados com 30 a 70% de fibra de sisal (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) tan δ versus temperatura.

Os compósitos contendo 30% e 50% de fibras de sisal apresentaram os menores módulos de perda (Figura 90b) confirmando a boa interação na interface fibra/matriz nestes compósitos conforme anteriormente observado pelas imagens de MEV (Figura 89) e pelos resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod (Figura 88). O compósito contendo proporção mais elevada de fibra (60%) apresentou maior módulo de perda devido, provavelmente, ao maior número de defeitos, como pontos de tensão, arqueamento de fibras, microtrincas e vazios no compósito. Estes defeitos contribuem para um maior amortecimento, dissipando energia através de atrito (ZHANG; KLEIN; FRIEDRICH, 2002). O aumento na proporção de fibras utilizada como reforço, acima da proporção de 50% em massa, dificultou a etapa de impregnação das fibras pela matriz, resultando na produção do maior número de

defeitos e vazios, responsáveis pelo aumento de E'' e pela diminuição da resistência ao impacto Izod (Figura 88).

O alargamento dos picos observados nas curvas de E'' e $\tan \delta$ dos compósitos (Figura 90b e c) quando comparado ao termorrígido (Figura 74b e c) indicaram que os compósitos reforçados com fibras de sisal apresentam estrutura heterogênea, com regiões com densidade de entrecruzamento diversificada (COOK *et al.*, 2004; TRINDADE *et al.*, 2005), e também porque camadas mais próximas e mais distantes da interface podem ter diferentes comportamentos, o que também leva ao alargamento nos picos de E'' e $\tan \delta$, conforme já mencionado.

A T_g nos compósitos taninofenólicos, determinada pela curva de E'' *versus* temperatura, foi observada em torno de 175°C. O elevado valor da T_g se deve a presença de frações típicas de tanino na matriz, que devido ao seu elevado volume dificulta a movimentação dos segmentos da cadeia polimérica, além da presença das fibras, que provocam uma diminuição na movimentação dos segmentos na região da interface.

5.4.4.4 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas TG, dTG e DSC dos compósitos taninofenólicos reforçados com 30 a 70% de fibra de sisal seguem o comportamento anteriormente apresentado e discutido para os compósitos reforçados com 30% de fibra de sisal (item 5.4.1.5). As curvas destes compósitos taninofenólicos são apresentadas no Anexo 4.

5.4.4.5 Absorção de água

A Figura 91 apresenta os resultados obtidos no ensaio de absorção de água dos compósitos taninofenólicos reforçados com 30%, 40%, 50%, 60% e 70% em massa de fibra de sisal.

Os resultados do ensaio de absorção de água dos compósitos taninofenólicos reforçados com fibras de sisal (Figura 91) mostraram que o aumento da proporção de fibras resultou no aumento da quantidade de água absorvida pelos compósitos. Como as fibras de sisal apresentam caráter hidrofílico superior ao da resina taninofenólica, o aumento da fração de fibras empregadas como agente de reforço intensifica o processo de absorção de água nos compósitos.

Interações fracas na interface fibra/matriz também são responsáveis pelo aumento da absorção de água nos compósitos. Quanto menos intensa for a adesão das fibras na matriz, maior o número de microcavidades e defeitos presentes na interface e, portanto, maior o

número de sítios que podem alojar moléculas de água, aumentando assim os valores obtidos no ensaio de absorção de água. O maior valor de absorção de água correspondeu ao compósito reforçado com 70% de fibra de sisal, decorrente da maior dificuldade para a impregnação das fibras pela matriz, e conseqüentemente mais defeitos na interface do compósito obtido. Este resultado é compatível com a menor resistência ao impacto deste material (Figura 88) e módulo de armazenamento (Figura 90).

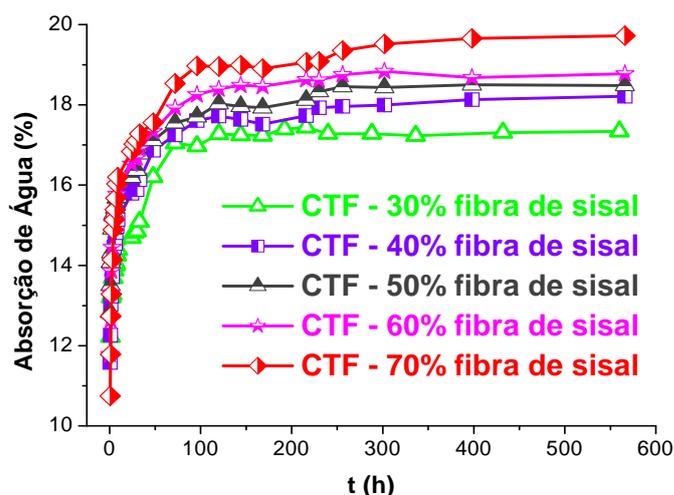


Figura 91 - Resultados do ensaio de absorção de água dos compósitos taninofenólicos (CTF) reforçados de 30 a 70% de fibras de sisal.

A presença de maior quantidade de fibras no compósito pode interferir no processo de cura da matriz, e o grau de entrecruzamento da matriz também interfere no processo de absorção de água dos compósitos. Um maior volume de fibras significa menor volume de matriz no compósito. Durante o entrecruzamento, a difusão das cadeias de pré-polímero para estabelecimento das ligações entrecruzadas pode ser dificultada, diminuindo por isso o grau de entrecruzamento da matriz. A menor densidade de ligações cruzadas presente na rede tridimensional taninofenólica permitiu uma maior penetração das moléculas de água nesta rede. A água se alojou entre os pontos de entrecruzamento, aumentando a absorção de água no compósito.

Para avaliar o mecanismo envolvido no processo de difusão de água nos compósitos taninofenólicos contendo diferentes proporções de fibra de sisal aplicou-se, novamente a lei de Fick para a difusão. Aplicando-se os dados de absorção à equação 19 obteve-se o gráfico de $\log (M_t/M_\infty)$ versus $\log t$ (Anexo 2). A boa correlação linear observada entre os pontos das

curvas obtidas (Anexo 2) indicaram que o modelo de Fick poderia ser utilizado para avaliar o modelo de absorção de água destes compósitos.

A introdução das fibras de sisal no compósito, fez com que o valor do parâmetro k aumentasse consideravelmente, pois passou de 0,1 (termorrígido) para 0,6 - 0,7 (compósitos com 30-70% de fibras). Conforme mencionado anteriormente, o parâmetro k é um indicativo da afinidade dos compósitos pelas moléculas de água. Assim, os resultados indicam que a afinidade das fibras de sisal pelas moléculas de água é consideravelmente superior à afinidade da matriz taninofenólica pela água. Considerando a variação da proporção de fibra de sisal utilizada como agente de reforço, não foi observada alteração significativa dos valores de k obtidos. Este resultado confirma que a afinidade do material pela água é governada, principalmente, pela natureza química dos componentes do compósito, sendo mais pronunciadamente dependente da natureza química das fibras utilizadas como reforço. Como neste estudo ocorreu a variação da proporção de fibras de sisal e não da natureza química das fibras, o parâmetro k praticamente não se alterou.

Os coeficientes de difusão, D , dos compósitos taninofenólicos reforçados com proporções variadas de fibras de sisal foram obtidos a partir do coeficiente angular da curva de M_t/M_∞ versus $t^{1/2}/L$ (Anexo 2), que foi obtida aplicando-se os dados de absorção à equação 20. Os valores de D obtidos são apresentados na Figura 92.

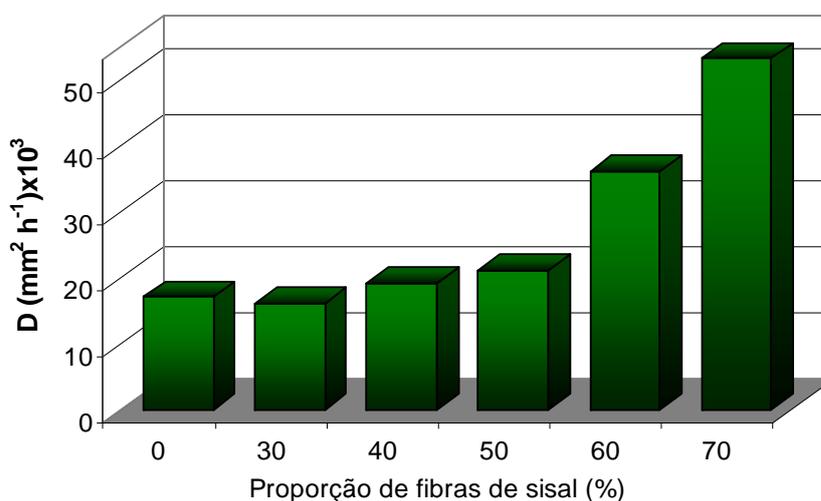


Figura 92 - Valores do coeficiente de difusão (D) do termorrígido e compósitos taninofenólicos reforçados com fibras de sisal.

Os compósitos reforçados com 30 a 50% de fibra de sisal apresentaram valor de D muito próximo ao do termorrígido (sem reforço de fibras) (Figura 92). A matriz

taninofenólica apresenta elevada proporção de grupos hidroxilas (Figura 56) que podem interagir com as moléculas de água via ligação hidrogênio. Assim, a introdução das fibras de sisal até a proporção de 50% em massa praticamente não alterou a velocidade de difusão das moléculas de água no interior do compósito.

Nos compósitos reforçados com 60 e 70% de fibras de sisal, especialmente para este último, foi observado um considerável aumento nos valores de D (Figura 92). Este pronunciado aumento ocorreu devido à presença de defeitos, principalmente na interface fibra/matriz, os quais se comportam como “espaços vazios” para a difusão das moléculas de água, acelerando a difusão para o interior dos compósitos.

5.4.5 Compósitos lignina-formaldeído reforçados com diferentes proporções de fibras lignocelulósicas de sisal

Ao invés de aumentar a proporção de fibras nos compósitos de matriz lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído) à semelhança do que foi feito para compósitos de matriz taninofenólica, com o objetivo de utilizar a maior proporção possível de matéria-prima oriunda de fonte renovável, o fenol utilizado na produção de resinas fenólicas foi totalmente substituído pela lignina na preparação da resina lignina-formaldeído. Esta resina foi utilizada na produção de compósitos reforçados com fibras de sisal, na proporção de 30 a 70% em massa, visando produzir um biocompósito com boas propriedades mecânicas e com elevadíssima proporção de materiais oriundos de fontes renováveis.

5.4.5.1 Ensaio de resistência ao impacto Izod

A Figura 93 apresenta os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos lignina-formaldeído reforçados de 30% a 70% de fibra de sisal (3 cm de comprimento e distribuição aleatória na matriz).

O termorrígido lignina-formaldeído não reforçado é um material frágil, por isso não foi possível obter corpos-de-prova com as dimensões especificadas para as análises. Isto é um indicativo de que o uso da fibra de sisal como reforço na matriz conferiu propriedades consideravelmente superiores às do termorrígido.

O aumento na proporção de fibras de sisal utilizadas como reforço na matriz lignina-formaldeído de 30 para 40% levou ao aumento da resistência ao impacto Izod. O compósito reforçado com 40% de fibra de sisal apresentou o maior valor de resistência ao impacto (512 J m^{-1}). O aumento da proporção de fibras de sisal a partir de 50% resultou na diminuição

da resistência ao impacto, comparativamente ao compósito com 40% de fibras, devido ao maior contato fibra-fibra e à impregnação deficiente das fibras pela matriz polimérica, conforme mencionado para outros compósitos com alto teor de fibras.

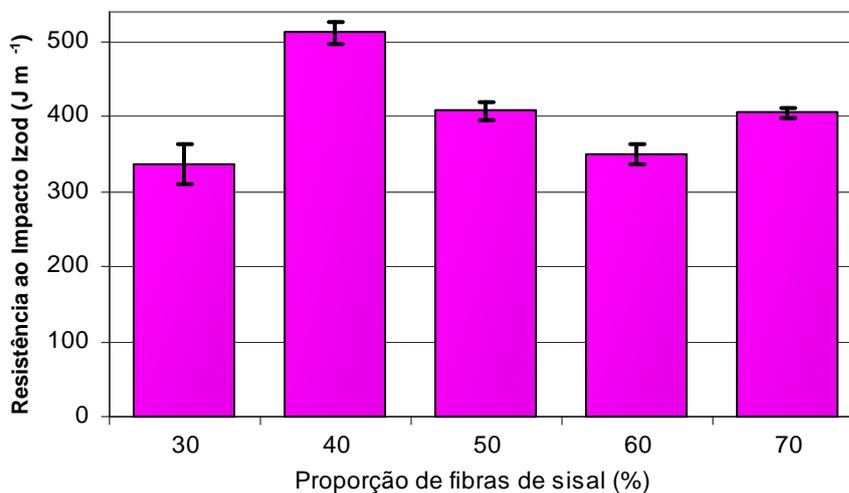


Figura 93 - Resistência ao impacto Izod dos compósitos lignina-formaldeído reforçados de 30% a 70% de fibra de sisal, 3 cm de comprimento (corpos de prova não entalhados).

Com base nos resultados de resistência ao impacto Izod obtidos (Figura 93) pode-se considerar que nos compósitos de matriz lignina-formaldeído a proporção em massa de 40% de fibra de sisal é a proporção que leva a mais alta resistência ao impacto. No entanto, destaca-se que o compósito com 70% de fibras, portanto altíssimo teor de renováveis, apresentou resistência ao impacto similar daquele reforçado com 30% de fibras, e menor desvio padrão.

Como foi mencionado anteriormente, a concentração limite de fibras no compósito depende tanto do tipo de fibra vegetal como do tipo de matriz utilizada no compósito. Para os compósitos de matriz taninofenólica reforçada com diferentes proporções de fibras de sisal, apresentado no item anterior (5.4.4), a concentração limite de fibras de sisal correspondeu a 50% em massa, ou seja, o compósito taninofenólico reforçado com 50% em massa de fibra de sisal foi o que apresentou o maior valor de resistência ao impacto Izod (416 J m⁻¹). Este resultado confirma que para um mesmo tipo de fibra vegetal (fibra de sisal) a concentração limite nos compósitos é dependente do tipo de matriz utilizada.

O compósito de matriz lignina-formaldeído reforçado com 30% de fibra de sisal apresentou valor de resistência ao impacto Izod (337 J m⁻¹) próximo ao obtido para o compósito fenólico reforçado com a mesma proporção em massa de fibras de sisal

(373 J m⁻¹). Este resultado é um indicativo de que a substituição total do fenol por lignina é viável, levando a um compósito com propriedades mecânicas equivalentes a do compósito de matriz fenólica.

O compósito de matriz lignina-formaldeído reforçado com 40% de fibra de sisal foi o compósito que apresentou a maior resistência ao impacto entre todos os preparados no presente trabalho e discutidos até este ponto, ou seja, comparativamente aos compósitos de matriz fenólica, lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído) e taninofenólica (Figura 94). Isto ocorreu provavelmente devido à presença de frações típicas de lignina na matriz e na fibra, aumentando a afinidade entre ambas e, portanto, intensificando a adesão fibra/matriz na interface, conforme já mencionado.

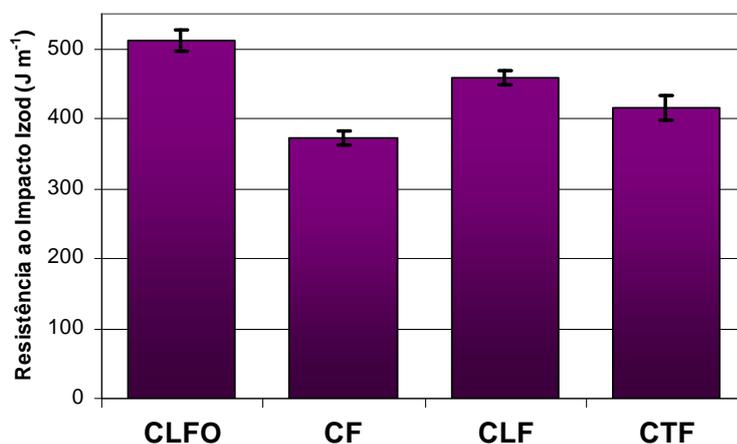


Figura 94 - Resistência ao impacto Izod dos compósitos lignina-formaldeído/ 40% de fibra de sisal (CLFO), fenólico/ 30% de fibra de sisal (CF), lignofenólico/ 30% de fibra de sisal (CLF), taninofenólico/ 50% de fibra de sisal (CTF).

5.4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 95 apresenta as micrografias dos compósitos lignina-formaldeído reforçados com 30% e 40% de fibra de sisal após o ensaio de resistência ao impacto.

Os compósitos lignina-formaldeído reforçados com 30% e 40% de fibra de sisal demonstraram uma boa interação na interface fibra/matriz, pois as fibras permaneceram bem aderidas à matriz após o ensaio de resistência ao impacto (Figura 95a e c). Nestes compósitos as fibras de sisal foram recobertas e preenchidas pela matriz lignina-formaldeído (Figura 95b e d), o que impede que as pontas das fibras atuem como concentradores de tensão. A boa interação na interface fibra/matriz e o preenchimento das fibras pela matriz, além da boa distribuição das fibras na matriz, são de grande importância para melhorar as propriedades

mecânicas dos compósitos, sendo, provavelmente os fatores responsáveis pela elevada resistência ao impacto apresentada principalmente pelo compósito reforçado com 40% de fibra de sisal (Figura 93).

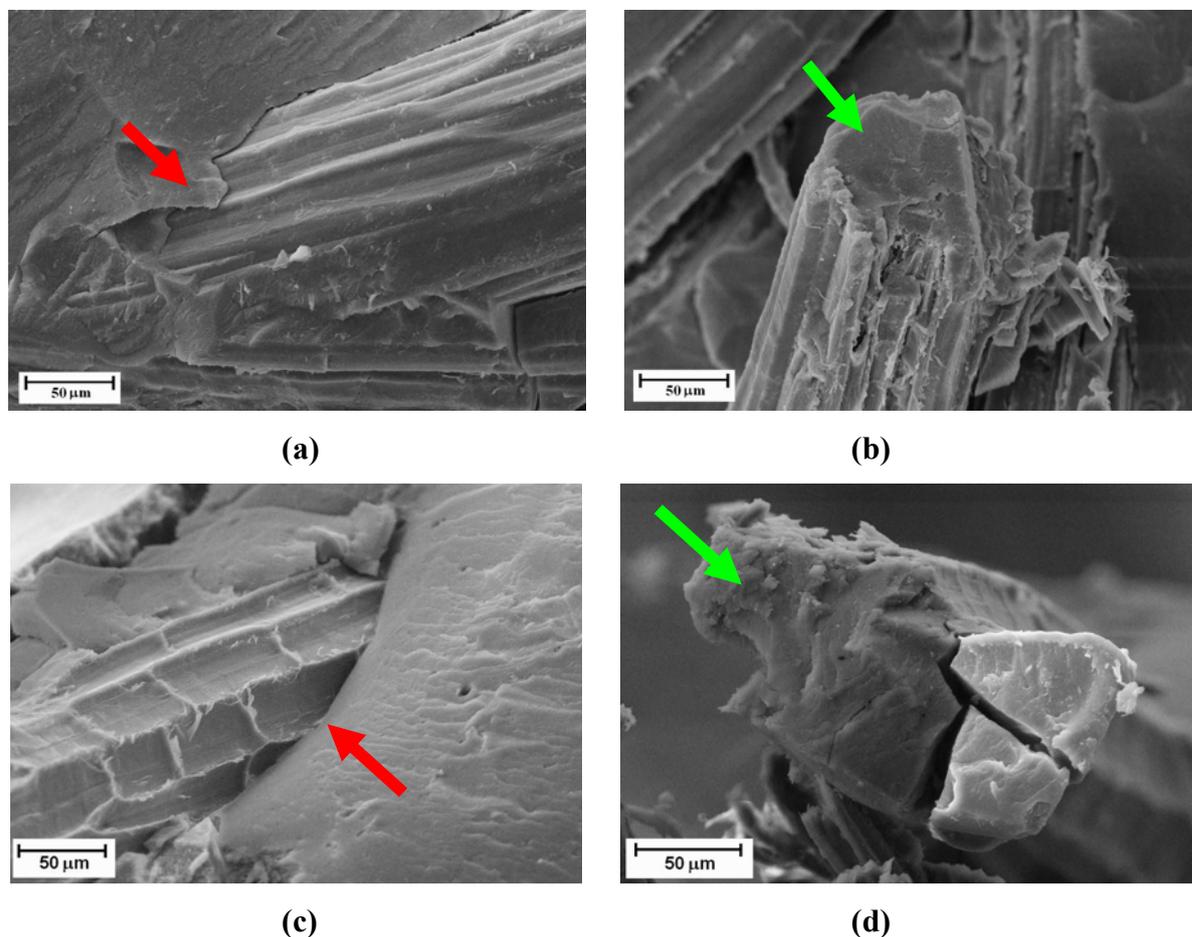


Figura 95 - Imagens de MEV da superfície fraturada do compósito lignina-formaldeído reforçado com fibras de sisal: (a) e (b) 30% de sisal: interface fibra/matriz e ponta de fibra preenchida pela matriz; (c) e (d) 40% de sisal: interface fibra/matriz e ponta de fibra preenchida.

A Figura 96 apresenta as micrografias da fratura dos compósitos lignina-formaldeído reforçados com 50%, 60% e 70% de fibra de sisal.

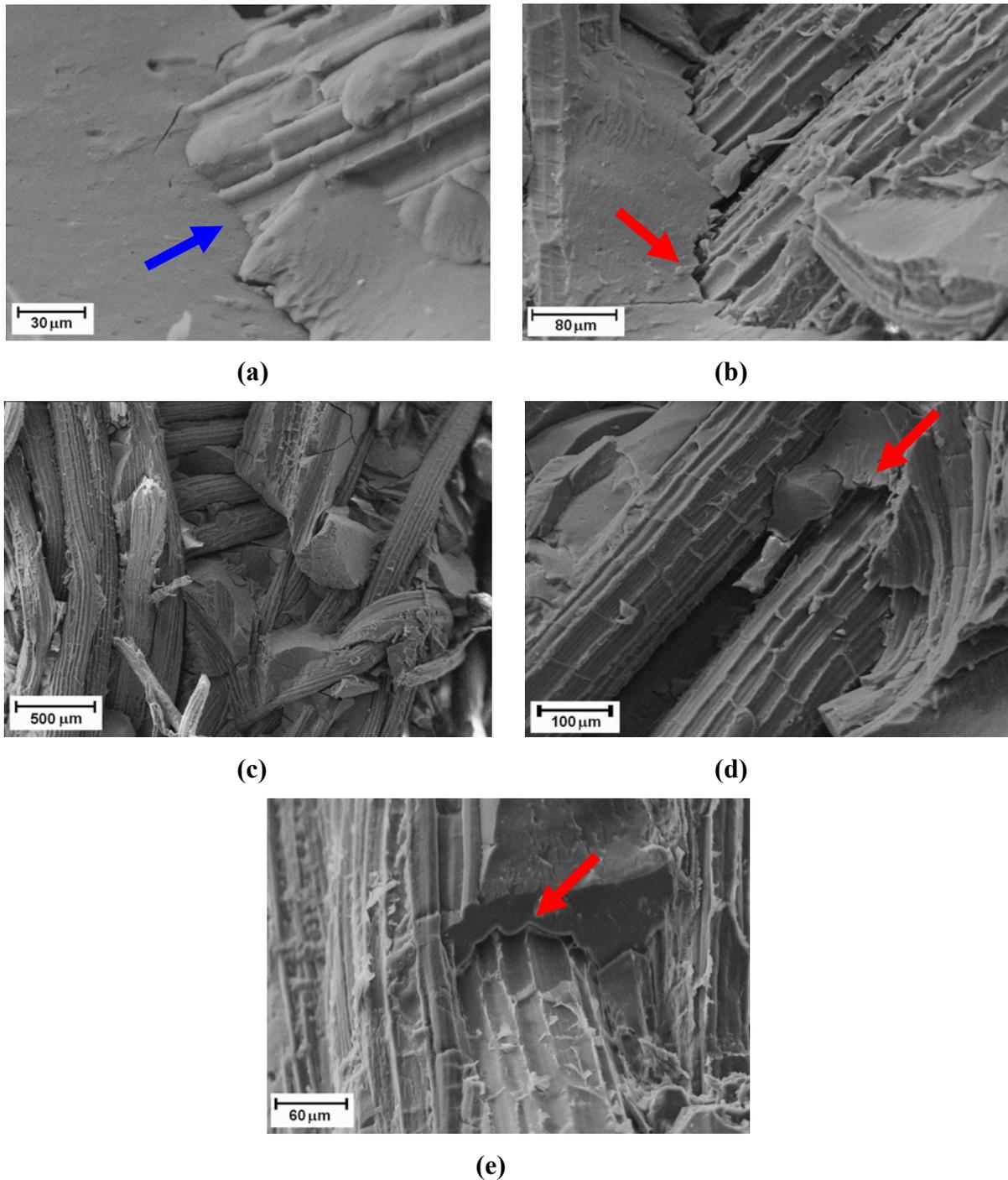


Figura 96 - Imagens de MEV da superfície fraturada dos compósitos lignina-formaldeído reforçados com fibras de sisal. (a) e (b) 50% de sisal: interface fibra/matriz; (c) e (d) 60% de sisal: distribuição não-uniforme das fibras e interface fibra/matriz; (e) 70% de sisal: interface fibra/matriz.

As imagens de MEV demonstram que os compósitos lignina-formaldeído reforçados com proporções de fibra de sisal superiores a 50% ainda apresentam boa adesão na interface fibra/matriz. Em algumas regiões observou-se que após o ensaio de impacto a fibra

permaneceu bem aderida a matriz (Figura 96a – seta azul), enquanto em outras regiões observou-se a ocorrência de trincas ao redor da fibra (Figura 96b, Figura 96d e Figura 96e – setas vermelhas). Essas trincas ao redor das fibras indicaram que a carga aplicada durante o ensaio de resistência ao impacto foi transferida para as fibras, fazendo com que os compósitos apresentassem boas propriedades mecânicas. Quando uma carga foi aplicada sobre o compósito, uma trinca foi originada no ponto de impacto e se propagou pela matriz e ao redor das fibras. A energia envolvida na propagação da trinca foi distribuída pelo compósito e absorvida pelas fibras através do rompimento parcial das interações existentes entre fibra e matriz na região de interface.

É importante ressaltar que não foi observada a ocorrência de arrancamento (“pull-out”) das fibras o que seria indicativo de fraca interação na interface fibra/matriz. Assim, pode-se concluir que, mesmo os compósitos com maior proporção de fibras, apresentaram boa interação na interface fibra/matriz, justificando os elevados valores de resistência ao impacto obtido para estes compósitos (Figura 93).

5.4.5.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Na Figura 97 são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento (E') e do módulo de perda (E'') *versus* a temperatura dos compósitos lignina-formaldeído reforçados com 30% a 70% de fibras de sisal.

O módulo de armazenamento dos compósitos lignina-formaldeído aumentou com o aumento da proporção de fibras de sisal de 40 até 70% em massa de fibra (Figura 97a). Devido ao alto teor de celulose (64%) (Tabela 9) e cristalinidade (61%) (Tabela 10), o módulo da fibra de sisal é superior ao da matriz lignina-formaldeído. Assim, o aumento da fração de fibras aumentou o módulo e a rigidez dos compósitos obtidos. O compósito reforçado com 30% de fibra de sisal correspondeu a uma exceção, pois apresentou módulo de armazenamento maior do que o dos compósitos reforçados com maiores proporções de fibra (Figura 97a). Este elevado valor de E' se deve provavelmente ao maior entrecruzamento da matriz neste compósito. A menor quantidade de fibras significa maior quantidade de matriz, o que deve ter propiciado a ocorrência das ligações cruzadas em maior extensão e, conseqüentemente, levou ao aumento da rigidez e do módulo deste compósito.

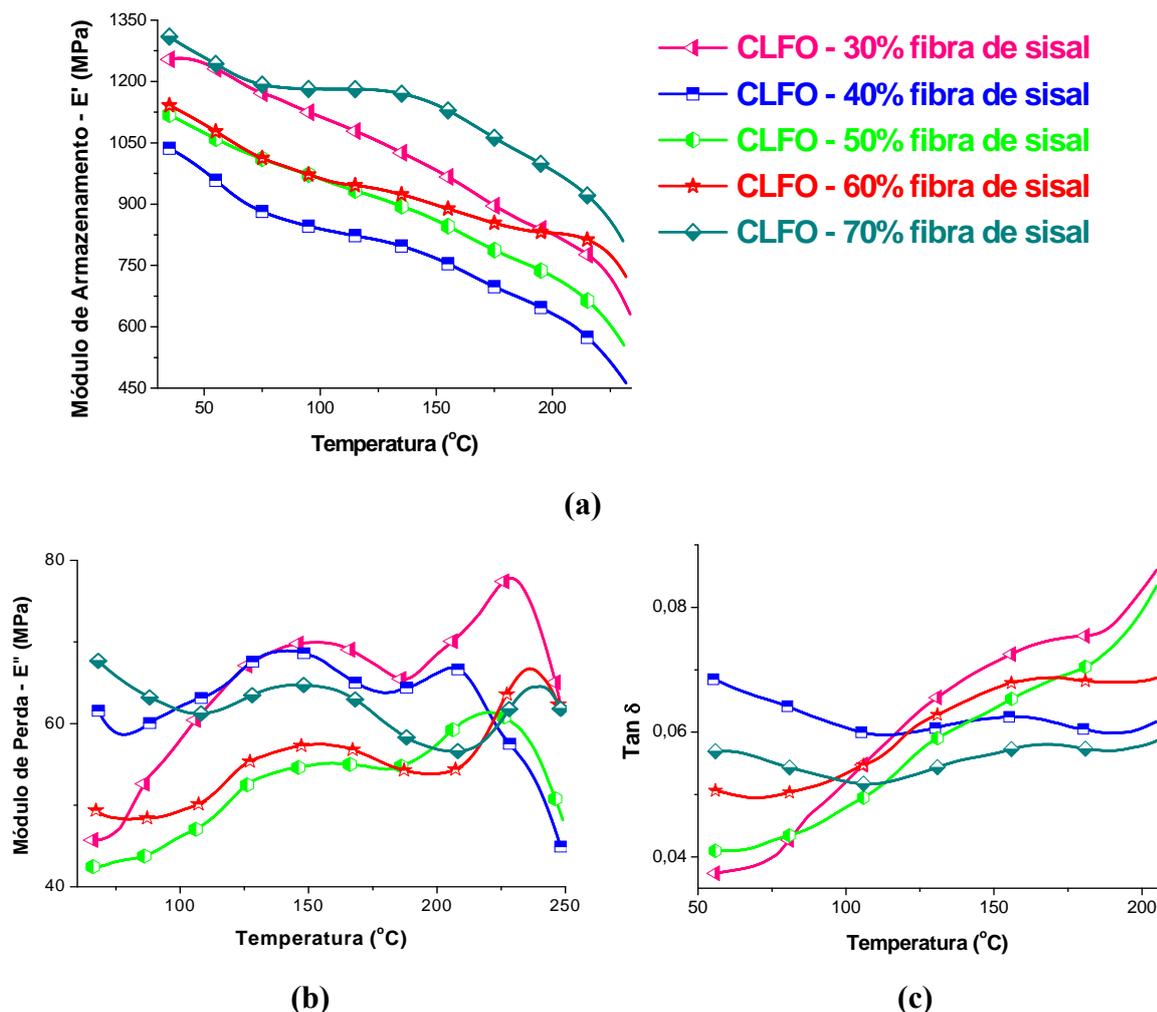


Figura 97 - Curvas DMTA dos compósitos lignina-formaldeído (CLFO) reforçados com 30 a 70% em massa de fibra de sisal (3 cm de comprimento e distribuição aleatória) (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.

O módulo de armazenamento dos compósitos de matriz lignina-formaldeído (Figura 97a) foi menor do que o módulo dos compósitos de matriz fenólica e lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído) reforçados com a mesma proporção de fibra de sisal (Figura 75a). Na temperatura de 27°C o módulo de armazenamento do compósito lignina-formaldeído reforçado com 30% de fibra de sisal foi de 1255 MPa, enquanto E' dos compósitos fenólico e lignofenólico com 30% de fibra foi de 2800 MPa e de 7200 MPa. A substituição total do fenol por lignina deve ter diminuído o entrecruzamento da matriz, pois a lignina é uma macromolécula e o grande volume ocupado por ela pode ter causado um impedimento estérico, dificultando o estabelecimento de ligações cruzadas entre os segmentos das cadeias. Como foi mencionado anteriormente, a diminuição do entrecruzamento da matriz causa o

decréscimo na rigidez do compósito obtido, justificando os menores valores de E' obtidos para os compósitos lignina-formaldeído, comparativamente aos outros compósitos.

As curvas de E'' apresentam picos largos (Figura 97b) indicando que como nos outros compósitos, estes reforçados com fibras de sisal também apresentam estrutura heterogênea, com regiões apresentando densidade de entrecruzamento diversificada (COOK *et al.*, 2004; TRINDADE *et al.*, 2005) e com camadas mais próximas e mais distantes da interface apresentando diferentes comportamentos, o que também levou ao alargamento nos picos de E'' .

A T_g dos compósitos lignina-formaldeído ocorreu em torno de 150°C, conforme determinado pela curva de E'' , não sendo observada correlação com o teor de fibras (Figura 97b). O valor da T_g dos compósitos lignina-formaldeído é próximo do apresentado pelos compósitos fenólicos reforçados com a mesma proporção de fibras (Figura 75b). Apesar de a matriz lignina-formaldeído ser menos entrecruzada, o grande volume da lignina, usada como “macromonômero” na reação, dificultou a movimentação dos segmentos da cadeia polimérica, fazendo com que a T_g ocorresse em temperaturas próximas ao da matriz fenólica mais entrecruzada.

5.4.5.4 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas TG, dTG e DSC dos compósitos lignina-formaldeído reforçados com 30 a 70% de fibra de sisal seguem o comportamento anteriormente apresentado e discutido para outros compósitos reforçados com fibras de sisal (item 5.4.1.5). As curvas dos compósitos lignina-formaldeído são apresentadas no Anexo 4.

5.4.5.5 Ensaio de Absorção de Água

A Figura 98 apresenta os resultados do ensaio de absorção de água até a saturação dos compósitos lignina-formaldeído reforçados de 30 a 70% de fibra de sisal (3 cm de comprimento e distribuição aleatória na matriz).

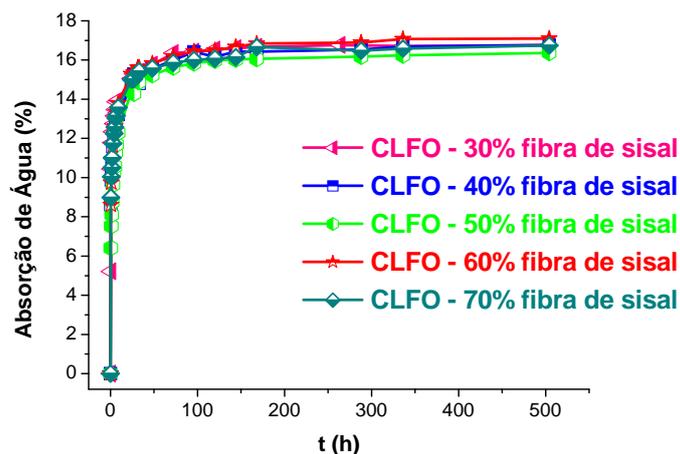


Figura 98 - Resultado do ensaio de absorção de água dos compósitos lignina-formaldeído (CLFO) reforçados com 30 a 70% de fibra de sisal.

No ensaio de absorção de água, seria esperado que o aumento da quantidade de fibras levasse a um aumento na capacidade de absorção de água dos compósitos, devido a maior higroscopicidade do material resultante. As fibras de sisal apresentam natureza hidrofílica devido à grande quantidade de grupos polares presentes em sua estrutura. No entanto, os resultados apresentados na Figura 98, mostraram que a absorção de água não foi influenciada pela quantidade de fibras, pois o seu aumento não foi proporcional ao aumento da porcentagem de fibras no compósito. Todos os compósitos apresentaram valores de absorção de água muito próximos. Este resultado é extremamente relevante, pois é indicativo da alta afinidade entre fibra e matriz e, adicionalmente, viabiliza o uso de alto teor de fibras, sem aumentar a porcentagem de água absorvida.

Para avaliar o mecanismo envolvido no processo de difusão de água nos compósitos lignina-formaldeído reforçados com diferentes proporções de fibra de sisal utilizou-se a lei de Fick para a difusão (Equação 19). Aplicando-se os dados obtidos no ensaio de absorção de água à equação 20 obteve-se o coeficiente de difusão, D , dos compósitos. Os gráficos utilizados para calcular k e D são apresentados no Anexo 2.

A variação na proporção de fibra de sisal utilizada como reforço nos compósitos praticamente não alterou a afinidade dos compósitos pelas moléculas de água, pois k variou entre 0,5 e 0,6.

Os compósitos lignina-formaldeído reforçados com fibras de sisal apresentaram elevados valores do coeficiente de difusão de água (Figura 99). Quanto maior o valor de D , mais rápida é a difusão das moléculas de água no interior do material. O aumento na proporção de fibra de sisal utilizada como reforço de 30 para 50% em massa resultou no

aumento do valor de D . Como os canais internos das fibras foram preenchidos pela resina (Figura 95b), a difusão de água através dos canais das fibras foi dificultada, favorecendo a difusão principalmente através da matriz. Devido às interações intensas fibra-matriz, a matriz apresentou menor quantidade de grupos polares livres para interagir com a água, via ligação hidrogênio. O desenvolvimento de ligações hidrogênio desacelera a difusão das moléculas de água para o interior do material. A não ocorrência destas ligações hidrogênio leva a difusão a ocorrer mais rapidamente, aumentando o valor de D .

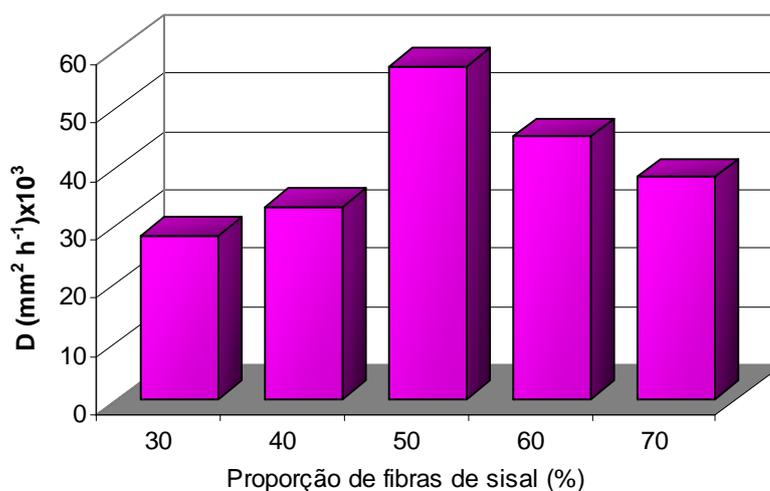


Figura 99 - Valores do coeficiente de difusão (D) dos compósitos lignina-formaldeído reforçados com 30 a 70% de fibras de sisal.

Nos compósitos reforçados com 60 e 70% de fibras de sisal observou-se uma diminuição no valor de D , comparativamente a 50%. Este decréscimo no valor de D ocorreu devido a maior quantidade de fibras ter dificultado a impregnação destas pela matriz, como foi observado pelas imagens de MEV (Figura 96c-e). Nestes compósitos as fibras estavam menos protegidas pela matriz e puderam, portanto, interagir com as moléculas de água, estabelecendo ligações hidrogênio, que desaceleraram a difusão das moléculas de água para o interior do compósito. No entanto, os valores de D ainda se situaram acima do observado para 30% de fibras.

Estes resultados favorecem o compósito reforçado com 70% de fibras, comparativamente ao reforçado com 30%, tendo em vista que apresentam resistência ao impacto próximo, e o primeiro tem maior teor de matéria-prima oriunda de fonte renovável.

5.5 Compósitos de Matriz Termorrígida Fenólica do Tipo Resol com Substituição do Formaldeído

Visando diminuir a dependência de matérias-primas obtidas a partir de fontes não renováveis, o formaldeído utilizado na produção de resinas fenólicas foi totalmente substituído por glioxal na preparação da resina glioxal-fenol. Além disso, a substituição do formaldeído pelo glioxal pode eliminar a possível emissão de formaldeído durante o uso das resinas fenólicas. As resinas glioxal-fenol do tipo resol, obtidas em meio básico, foram utilizadas como matriz em compósitos reforçados com 30% de fibra de sisal, moldados segundo dois ciclos de cura diferentes (Tabela 5 e Tabela 6). A introdução de um segundo ciclo foi decorrente dos resultados obtidos com o primeiro usado, por sua vez baseado na experiência prévia com resóis fenol-formaldeído.

5.5.1 Compósitos Glioxal-fenol reforçados com 30% de fibra de sisal

5.5.1.1 Resistência ao impacto Izod

A Tabela 31 apresenta os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto Izod para os compósitos de matriz glioxal-fenol (obtida em meio básico) reforçados com 30% em massa de fibra lignocelulósica de sisal (3 cm de comprimento e distribuídas aleatoriamente na matriz). A matriz glioxal-fenol não reforçada é tão frágil que não permitiu obter o termorrígido glioxal-fenol.

Tabela 31 - Resultado do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos glioxal-fenol (obtidos em meio básico) reforçados com 30% em massa de fibra de sisal preparados a partir dos ciclos de cura 1 e 2 (Tabela 5 e Tabela 6) (corpos de prova não entalhados)

Compósitos glioxal-fenol (meio básico) reforçados com 30% de fibras de sisal	Resistência ao impacto Izod (J m^{-1})
Ciclo de cura 1 (até 150°C)	118 ± 13 ^(*)
Ciclo de cura 2 (até 180°C)	113 ± 18

^(*) Desvio padrão

Nos compósitos de matriz glioxal-fenol reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal observou-se que independente do ciclo de cura utilizado, o valor de resistência ao impacto obtido foi muito próximo (Tabela 31). Comparando-se os resultados do ensaio de

resistência ao impacto dos compósitos glicoxal-fenol com o obtido para o termorrígido fenólico sem o reforço de fibras observou-se uma melhoria muito significativa nesta propriedade (Tabela 27). No entanto, comparando estes resultados com o obtido para o compósito fenólico reforçado também com 30% de fibras lignocelulósicas de sisal (Tabela 27) observou-se que os valores de resistência ao impacto obtidos para os compósitos glicoxal-fenol foram mais baixos. É válido ressaltar que nos compósitos glicoxal-fenol não foi observado o mecanismo de “fiber bridging”, como ocorreu no compósito fenólico. Como foi mencionado anteriormente, neste mecanismo nem todas as fibras do compósito são “fraturadas” durante o impacto, algumas permanecem formando uma espécie de “ponte” entre as duas partes da matriz fraturada. Este mecanismo dificulta a propagação da trinca e aumenta a resistência ao impacto do compósito (MATTHEWS; RAWLINGS, 1994). Assim, a não ocorrência desse mecanismo pode ser indicativa de uma menor interação fibra/matriz nos compósitos glicoxal-fenol. Além disso, a matriz glicoxal-fenol é provavelmente mais frágil do que a matriz fenólica, sendo também responsável pela menor resistência ao impacto apresentada pelos compósitos glicoxal-fenol. A matriz glicoxal-fenol é tão frágil que não permitiu obter o termorrígido glicoxal-fenol, conforme mencionado. Quando se tentou preparar o termorrígido glicoxal-fenol ao abrir o molde o termorrígido já apresentava diversas trincas, não permitindo a realização do ensaio de resistência ao impacto. Assim, a preparação do compósito teve como vantagem a obtenção de material obtido usando glicoxal, com resistência ao impacto consideravelmente superior a do termorrígido correspondente.

5.5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 100 apresenta as micrografias das fraturas dos compósitos glicoxal-fenol reforçados com 30% de fibras lignocelulósicas de sisal e moldados com os ciclos de cura 1 e 2 (Tabela 5 e Tabela 6).

As micrografias obtidas mostraram que no compósito com ciclo de cura 1 as fibras estavam mais aderidas e mais recobertas pela matriz (Figura 100a). Além disso, neste compósito foi possível observar a presença de matriz no interior da fibra (Figura 100b). No compósito com ciclo de cura 2 foi observado um maior contato entre as fibras (Figura 100c) e ainda um menor recobrimento da fibra pela matriz (Figura 100d).

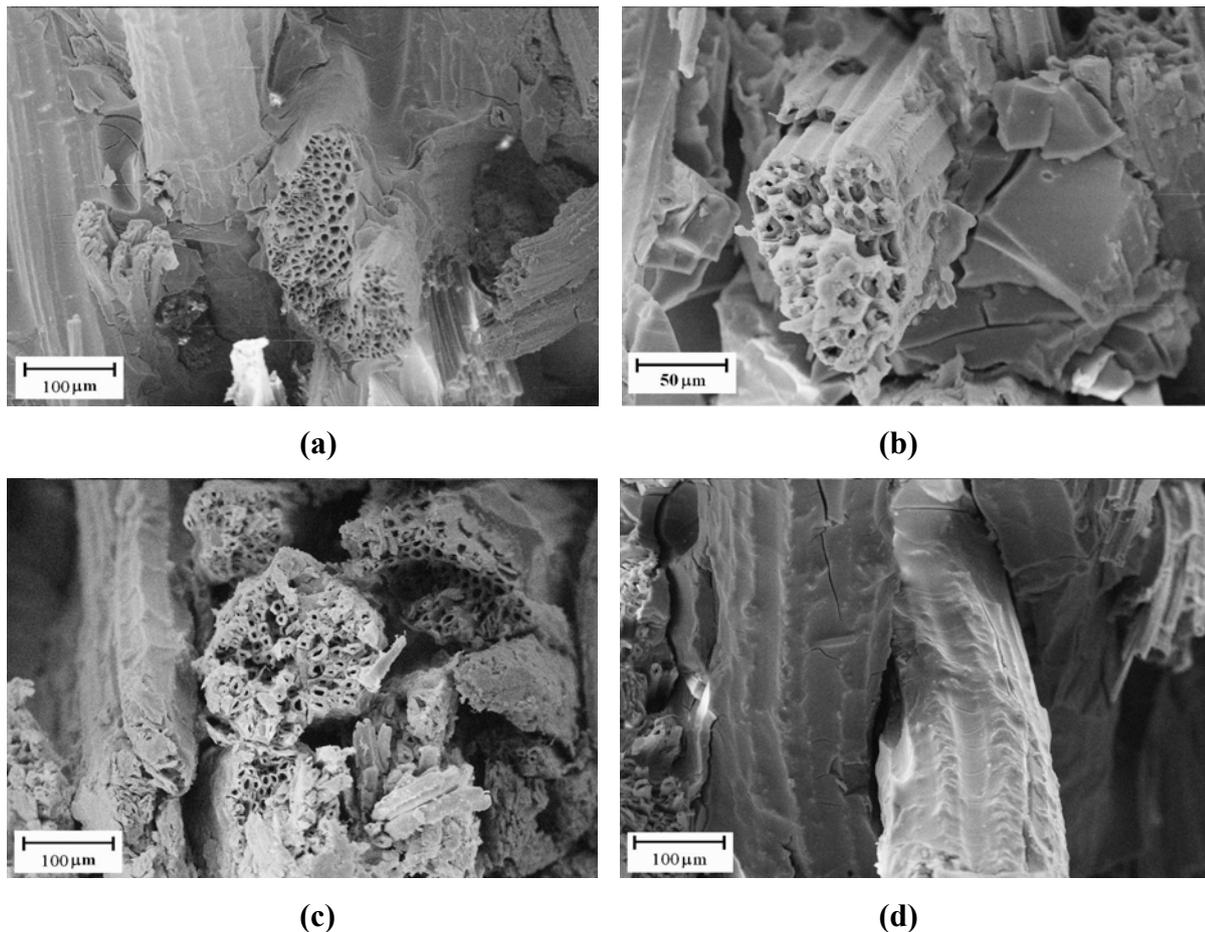


Figura 100 - Micrografias da superfície fraturada do compósito glioxal-fenol reforçado com 30% de fibras lignocelulósicas de sisal: (a) e (b) moldado com ciclo de cura 1; (c) e (d) moldado com ciclo de cura 2.

Era esperado que a melhor interação fibra/matriz no compósito com ciclo de cura 1 levasse a uma maior resistência ao impacto, porém foi observado que a resistência foi bem próxima para os dois compósitos. Esse resultado pode ser devido à natureza frágil da matriz glioxal-fenol, que parece ter sido o fator determinante na resistência dos compósitos, resultando em valores de resistência ao impacto menores que o esperado. Comparando-se as micrografias dos compósitos glioxal-fenol (Figura 100) com as dos compósitos fenol-formaldeído (Figura 70 a e b) observa-se a presença de maior quantidade de trincas na matriz glioxal-fenol, comprovando a maior fragilidade desta matriz.

5.5.1.3 Absorção de água

Na Figura 101 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de absorção de água dos compósitos de matriz glioxal-fenol reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal e moldados com os ciclos de cura 1 e 2 (Tabela 5 e Tabela 6, respectivamente).

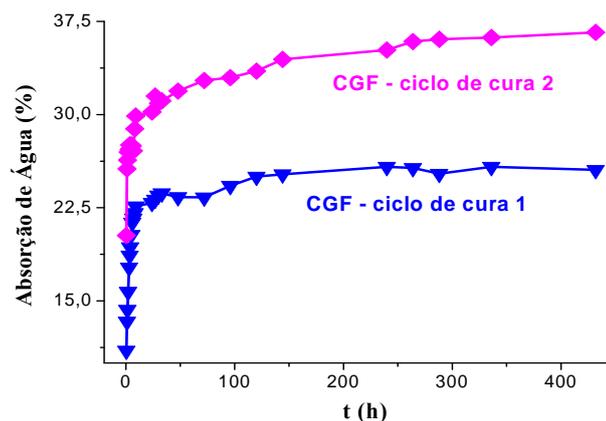


Figura 101 - Resultado do ensaio de absorção de água dos compósitos glioxal-fenol (CGF) reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal obtidos a partir dos ciclos de cura 1 e 2.

Observou-se que o compósito glioxal-fenol preparado a partir do ciclo de cura 1 apresentou a menor absorção de água, confirmando a melhor interação fibra/matriz que foi observada nas imagens de MEV (Figura 100). O ciclo de cura 2, que atingiu temperaturas mais altas, pode ter levado a maior produção de voláteis, os quais introduzem “vazios” na matriz, deixando as fibras lignocelulósicas de sisal menos protegidas por esta, o que facilita a interação da fibra com as moléculas de água, aumentando a absorção de água do compósito. A absorção de água desses compósitos foi superior à apresentada pelos compósitos fenólico, lignofenólico e taninofenólico (Figura 71) demonstrando que a interação fibra/matriz no compósito glioxal-fenol foi mais fraca, permitindo um maior contato das moléculas de água com as fibras de sisal, aumentando a quantidade de água absorvida nestes compósitos.

Os dados experimentais obtidos nos ensaios de absorção de água foram aplicados à equação 19, obtendo-se curvas de \log de M_t/M_∞ versus $\log t$ (Anexo 2). A Tabela 32 apresenta os valores de k calculados para os compósitos glioxal-fenol reforçados com 30% de fibras lignocelulósicas de sisal.

Conforme mencionado anteriormente, o parâmetro k está relacionado à afinidade entre os componentes do compósito e as moléculas de água. O aumento da temperatura final de moldagem, apesar de ter aumentado muito a quantidade de água absorvida, não alterou a afinidade do compósito pelas moléculas de água. Uma possível explicação para este comportamento se deve ao fato de a maior quantidade de água absorvida estar relacionada a defeitos e vazios presentes na matriz, enquanto a afinidade do material pela água corresponde a um reflexo da natureza química dos componentes do compósito.

Tabela 32 - Valores de k e do coeficiente de difusão, D , obtidos para os compósitos glicoxal-fenol reforçados com 30% de fibras lignocelulósicas de sisal preparados a partir dos ciclos de cura 1 e 2 (Tabela 5 e Tabela 6)

Compósitos glicoxal-fenol reforçados com 30% de fibras de sisal	k (h²)	D (mm² h⁻¹) x10³
Ciclo de cura 1	0,5	10,7
Ciclo de cura 2	0,5	3,8

A habilidade das moléculas de água em penetrar nos compósitos glicoxal-fenol foi avaliada através da aplicação dos dados do ensaio de absorção de água na equação 20, obtendo-se as curvas de M_t/M_∞ versus $t^{1/2}/L$ (Anexo 2). Os valores do coeficiente de difusão, D , obtido para os compósitos glicoxal-fenol são apresentados na Tabela 32.

O compósito glicoxal-fenol moldado com ciclo de cura 1 apresentou maior valor de D comparado ao compósito com ciclo de cura 2 (Tabela 32). Neste compósito, a fibra foi melhor recoberta pela matriz, devido a uma melhor adesão fibra-matriz (como observado pelas imagens de MEV -Figura 100). Esse maior recobrimento da fibra fez com que as interações da fibra com as moléculas de água, via ligações hidrogênio, ocorressem em menor extensão. O estabelecimento de ligações hidrogênio fibra-água desacelera as moléculas de água, diminuindo o valor de D . Como no compósito com ciclo de cura 1, as ligações hidrogênio ocorrem em menor extensão, o valor de D aumentou, comparado ao compósito com ciclo de cura 2, no qual as fibras estavam mais expostas interagindo em maior extensão com as moléculas de água.

5.5.1.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

A Figura 102 apresenta as curvas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ versus a temperatura dos compósitos glicoxal-fenol reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal moldados seguindo os ciclos de cura 1 e 2.

Observou-se que o módulo de armazenamento (Figura 102a) foi maior para o compósito glicoxal-fenol moldado com ciclo de cura 1. O valor de E' decresce devido à dissipação de energia na transferência de esforço na interface fibra/matriz e em compósitos com interface fraca ocorre uma maior dissipação desta energia (RAY *et al.*, 2001). Assim, o compósito moldado com ciclo de cura 2, que deve apresentar maior grau de entrecruzamento, conforme mencionado a seguir, apresentou menor módulo de armazenamento provavelmente devido à

defeitos da matriz, consequência da interação fibra/matriz não muito intensa, como foi observado pelas imagens de MEV (Figura 100).

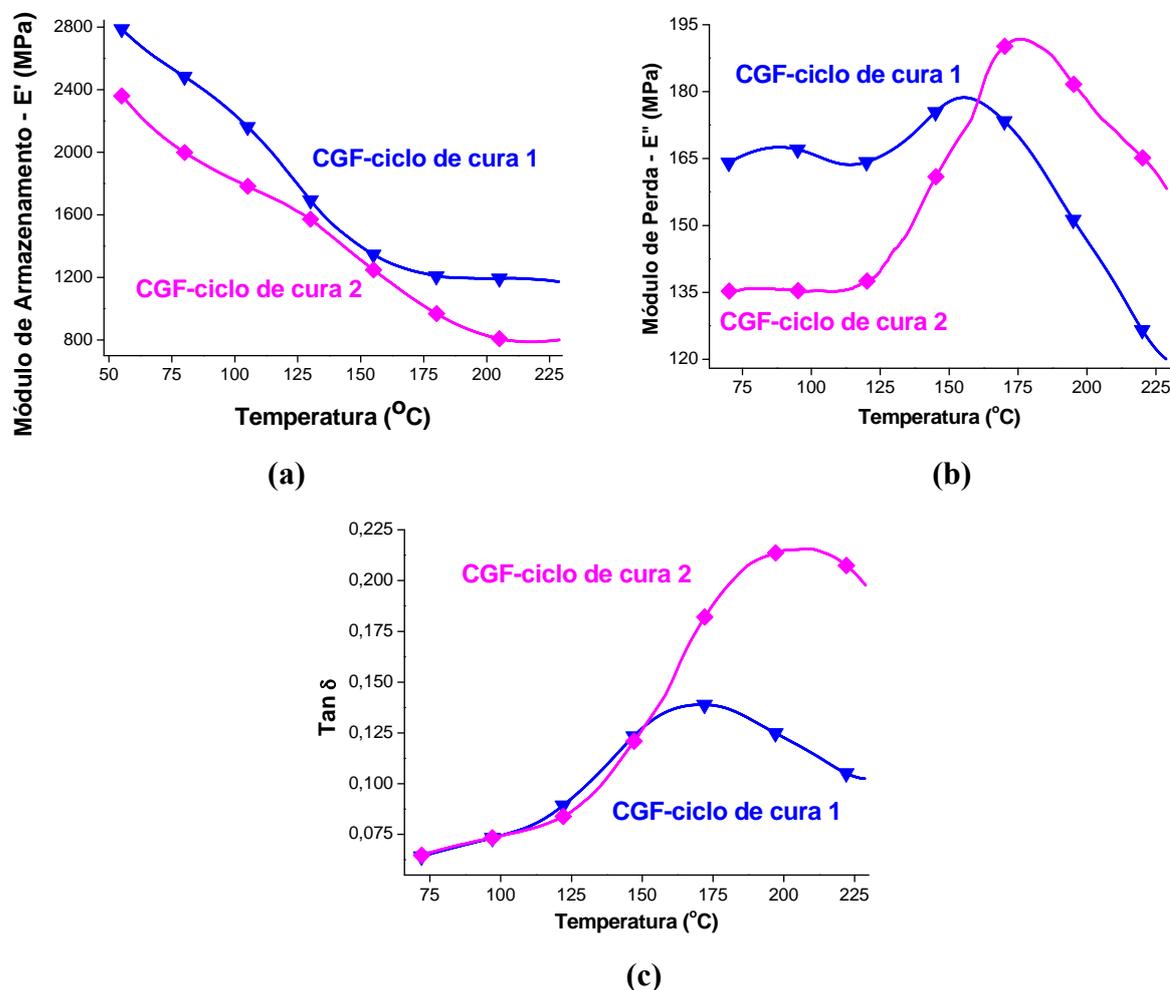


Figura 102 - Curvas DMTA dos compósitos glicolal-fenol (CGF) reforçados com 30% de fibra lignocelulósica de sisal (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.

O compósito com ciclo de cura 1 apresentou menor módulo de perda (Figura 102b) e $\tan \delta$ (Figura 102c) a partir de aproximadamente 150°C, comparado ao compósito com ciclo de cura 2. Menores valores de E'' e $\tan \delta$ podem indicar melhor interação na interface fibra/matriz, pois a melhora na interface do compósito leva a uma transferência de tensão entre a fibra/matriz mais eficiente e a uma menor dissipação de energia, e conseqüentemente diminui E'' (TRINDADE *et al.*, 2005).

Considerando a curva de E'' versus temperatura, observou-se que os máximos que podiam indicar a temperatura de transição vítrea dos compósitos, apareceram em torno de

155°C para o compósito moldado com ciclo de cura 1, e de 175°C para o compósito moldado com ciclo de cura 2. O compósito com ciclo de cura 2 tem maior entrecruzamento, pois seu ciclo alcançou maiores temperaturas. O maior entrecruzamento levou a uma maior dificuldade na movimentação dos segmentos de cadeia o que fez com que a transição vítrea ocorresse em maiores temperaturas (PAIVA, FROLLINI, 2006). Não necessariamente deve-se obter uma matriz totalmente entrecruzada, pois isto pode levar a um material mais frágil, com perda em algumas propriedades (TRINDADE *et al.*, 2005).

5.5.1.5 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas TG dos compósitos glicoxal-fenol reforçados com 30% de fibras lignocelulósicas de sisal são apresentadas na Figura 103.

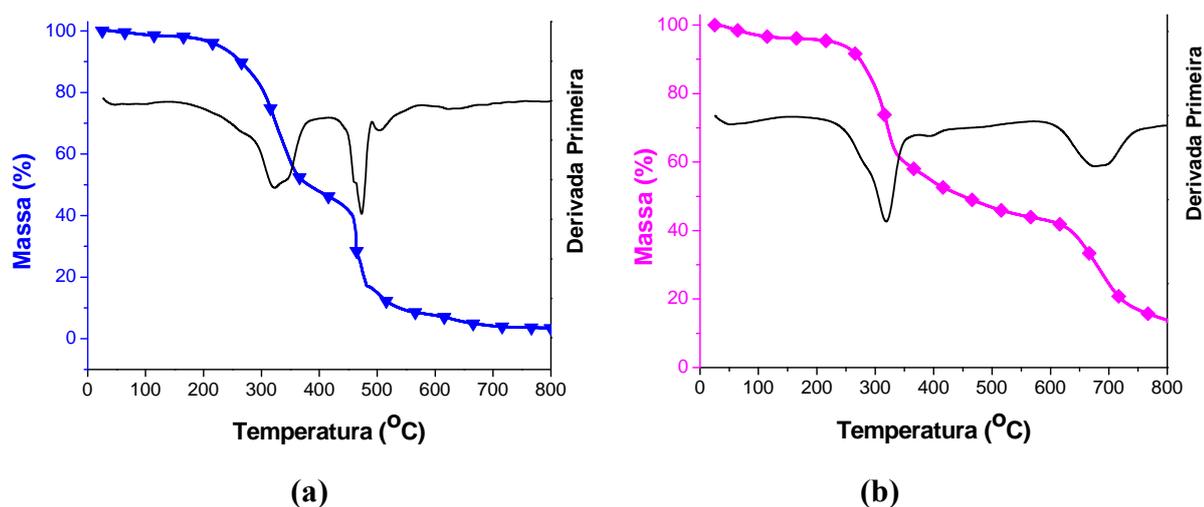


Figura 103 - Curvas TG e derivada primeira dos compósitos glicoxal-fenol reforçados com 30% de fibra de sisal em atmosfera de ar (20mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$; (a) ciclo de cura 1 e (b) ciclo de cura 2.

Até 100°C é possível observar uma pequena perda de massa, relacionada a vaporização de água (umidade), devido principalmente à presença das fibras que são materiais higroscópicos. Entre 100 e 250°C quase não ocorre perda de massa, demonstrando que o material é estável para aplicação nessas temperaturas. A partir de 300°C , começam a ocorrer perdas significativas de massa devido à decomposição térmica da celulose e da hemicelulose presentes nas fibras de sisal utilizadas como reforço; reações de oxidação (seguida de decomposição) envolvendo as pontes alifáticas que unem os anéis aromáticos da matriz; e quebras homolíticas das ligações entre o anel e as pontes alifáticas e entre o anel e o grupo

hidroxil fenólico, com a possível geração de espécies radicalares (PAIVA, FROLLINI, 2006). Um outro estágio de perda de massa ocorreu em 450°C para o compósito moldado com ciclo de cura 1 e em 600°C para o compósito moldado com ciclo de cura 2. Como já foi mencionado anteriormente, o compósito com ciclo de cura 2 era mais entrecruzado que o compósito 1. O aumento no entrecruzamento do material resultou no aumento da energia térmica necessária para decompor o material.

A Figura 104 apresenta as curvas DSC dos compósitos glicoxal-fenol reforçados com 30% de fibras lignocelulósicas de sisal.

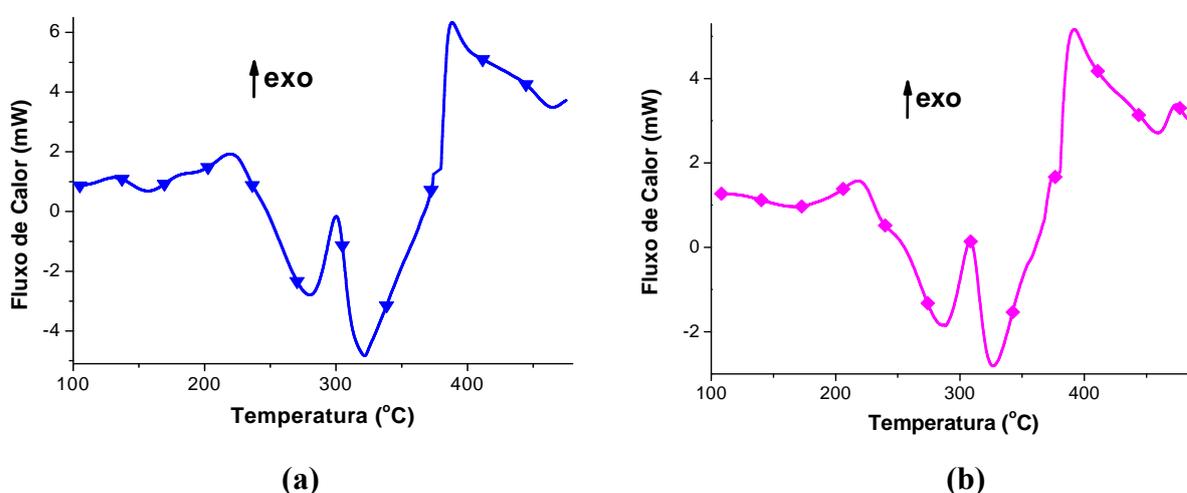


Figura 104 - Curvas DSC dos compósitos glicoxal-fenol reforçados com 30% de fibra de sisal em atmosfera de ar (20mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; (a) ciclo de cura 1 e (b) ciclo de cura 2.

Nas curvas DSC dos compósitos glicoxal-fenol (Figura 104 a e b) se observa um pico exotérmico em 220°C referente provavelmente a reações de cura residual. Em 300°C observa-se outro pico exotérmico relacionado à decomposição da celulose presente na fibra de sisal. Neste intervalo de temperatura, ocorre a decomposição térmica da celulose, que leva à despolimerização e formação da 1,6 anidro glicose (SCHEIRS; CAMINO; TUMIATI, 2001). Um último pico exotérmico foi observado em torno de 390°C referente à decomposição da lignina presente na fibra de sisal e ainda devido à decomposição da matriz glicoxal-fenol.

5.6 Compósitos de Matriz Termorrígida Fenólica do Tipo Novolaca com Substituição do Formaldeído

Visando melhorar as propriedades dos compósitos obtidos a partir da matriz glicoxal-fenol, a reação de preparação do pré-polímero foi realizada em meio ácido, e não em básico, conforme ocorreu com os compósitos descritos até este ponto. Essa alteração de meio foi baseada no fato de que o glicoxal é mais estável em meio ácido, sendo geralmente comercializado em soluções aquosas ácidas. O compósito de matriz fenol-formaldeído foi preparado para fins comparativos.

5.6.1 Compósitos Fenólico Novolaca e Glicoxal-Fenol Novolaca reforçados com 30% de fibra de sisal

5.6.1.1 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod

Na Tabela 33 são apresentados os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos fenólico novolaca e glicoxal-fenol novolaca reforçados com 30% em massa de fibra de sisal (3 cm de comprimento e distribuição aleatória na matriz). Esta análise não foi realizada para o termorrígido glicoxal-fenol, pois, devido à fragilidade do termorrígido não reforçado, não foi possível preparar os corpos-de-prova com as dimensões especificadas. Isto já é um indicativo de que o uso da fibra de sisal como reforço da matriz conferiu propriedades consideravelmente superiores às do termorrígido.

Tabela 33 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos fenólico novolaca (CFN) e glicoxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibras de sisal (3 cm de comprimento e distribuição aleatória na matriz) (corpos-de-prova não entalhados)

Compósitos reforçados com 30% de fibra de sisal (*)	Resistência ao impacto Izod (J m ⁻¹)
CFN (10% HMTA)	87 ± 11 (**)
CGFN (0,23:1) (10% HMTA)	165 ± 11
CGFN (0,23:1) (15% HMTA)	139 ± 19
CGFN (0,5:1) (10% HMTA)	237 ± 16

(*) CFN- compósito fenólico novolaca; CGFN- compósito glicoxal-fenol novolaca; HMTA- hexametilenotetramina; (0,23:1) e (0,5:1)- proporção molar dos reagentes glicoxal:fenol

(**) Desvio padrão

Com os resultados apresentados na Tabela 33, observou-se que a resistência ao impacto Izod dos compósitos glioxal-fenol novolaca foi superior a do compósito fenólico (fenol-formaldeído) novolaca. Este resultado indicou que a substituição do formaldeído pelo glioxal numa reação realizada sob catálise ácida resultou na melhoria das propriedades mecânicas do compósito obtido. Conforme mencionado anteriormente, a avaliação da resistência ao impacto é um fator decisivo para a aplicação de um material, este resultado pode, portanto, ser um indicativo de um material com potencial mais amplo de aplicação quando comparado ao compósito de matriz fenólica (fenol-formaldeído) novolaca.

Mu, Wei e Feng (2009) preparam compósitos de matriz fenólica novolaca reforçados com 25% em massa de fibras de sisal com distribuição aleatória na matriz. Para os compósitos obtidos a partir da mistura direta da fibra com a matriz, sem nenhum tipo de tratamento, a resistência ao impacto foi de $5,8 \text{ kJ m}^{-2}$. Colocando o resultado obtido no presente trabalho para o compósito de matriz fenólica novolaca reforçada com 30% em massa de fibra de sisal na mesma unidade encontrada na literatura se obtém $6,9 \pm 0,9 \text{ kJ m}^{-2}$. A proximidade dos resultados obtidos nos dois trabalhos permite afirmar que os do presente trabalho são coerentes com os apresentados na literatura, e pode ser usado como indicativo para avaliar as propriedades dos demais compósitos.

Comparando-se os valores de resistência ao impacto Izod dos compósitos de matriz glioxal-fenol é possível observar que o aumento da proporção em massa do agente de entrecruzamento (hexametilenotetramina – HMTA) leva a diminuição da resistência ao impacto. Esta menor resistência ao impacto deve ter sido causada pela maior presença de vazios e defeitos na interface fibra/matriz, devido à maior geração de voláteis, como água, amônia e formaldeído liberados pela decomposição da HMTA que ocorre durante a etapa de cura.

O pré-polímero glioxal-fenol foi sintetizado com duas proporções molares diferentes dos reagentes, sendo o primeiro 0,23 mol de glioxal: 1 mol de fenol, e o segundo 0,5 mol de glioxal: 1 mol de fenol. O compósito glioxal-fenol cujo pré-polímero foi sintetizado com maior proporção molar de glioxal (0,5:1) foi o compósito que apresentou a maior resistência ao impacto Izod. Conforme avaliado por SEC a maior proporção de glioxal levou a um pré-polímero com maior massa molar (Figura 67 e Tabela 25), portanto, com cadeias mais longas e/ou ramificadas, o que resultou num aumento da viscosidade, o que por sua vez melhorou a impregnação da fibra pela resina.

Não foi possível preparar compósitos de matriz glioxal-fenol cujo pré-polímero fosse sintetizado com maiores proporções de glioxal. O compósito preparado com pré-polímero

sintetizado utilizando proporção molar de 0,7 de glicolal:1 de fenol ficou aderido no molde metálico, e se desfez quando a desmoldagem foi forçada.

Comparando-se os compósitos glicolal-fenol novolaca (Tabela 33) com os compósitos glicolal-fenol resol (preparados em meio básico) (Tabela 31), observa-se que os compósitos glicolal-fenol novolaca apresentam maior resistência ao impacto Izod, indicando uma melhor interação fibra/matriz. O meio ácido foi provavelmente mais adequado para o uso do glicolal, que é estável em solução ácida, sendo geralmente armazenado e comercializado dessa forma.

5.6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 105 apresenta as micrografias da fratura do compósito fenólico novolaca reforçado com 30% de fibras de sisal.

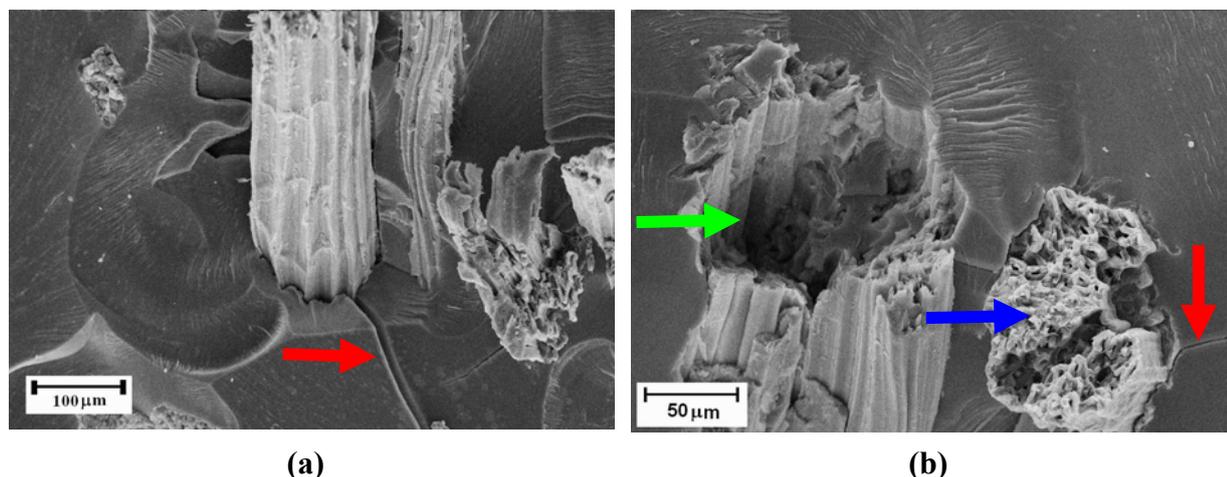


Figura 105 - Imagens de MEV da superfície fraturada do compósito fenólico novolaca (CFN) reforçado com 30% de fibra de sisal. (a) interface fibra/matriz; (b) arrancamento de fibra.

Nas imagens MEV do compósito fenólico novolaca reforçado com 30% de fibras de sisal (Figura 105) é possível observar a presença de diversas trincas na matriz (indicadas pelas setas vermelhas), demonstrando que a matriz fenólica novolaca é uma matriz frágil. Neste compósito, algumas fibras foram descoladas da matriz durante o ensaio de impacto Izod (Figura 105a), enquanto outras sofreram quebra junto com a matriz (Figura 105b). Conforme observado pela Figura 105b, as pontas de fibras não foram preenchidas pela matriz (indicado pela seta azul). A resina fenólica novolaca apresentava elevada viscosidade, o que dificultou a impregnação das fibras pela resina e impossibilitou que a resina penetrasse nas fibras, preenchendo os seus canais. As pontas de fibra não preenchidas podem agir como

concentradores de tensão contribuindo para a diminuição da resistência ao impacto do compósito obtido. Na Figura 105b é possível observar que algumas fibras foram arrancadas da matriz (indicado pela seta verde) durante o ensaio de resistência ao impacto. Esse arrancamento das fibras é indicativo de interação fraca na interface fibra/matriz, o que debilita as propriedades mecânicas apresentadas pelo compósito, o que também justifica o valor baixo de resistência ao impacto apresentado por este compósito (Tabela 33).

A Figura 106 apresenta as micrografias da fratura dos compósitos glioxal-fenol novolaca reforçado com 30% de fibras de sisal.

O compósito glioxal-fenol novolaca com proporção de glioxal:fenol de 0,23:1 apresentou uma boa interface fibra/matriz, pois as fibras permaneceram coladas à matriz após o ensaio de impacto (Figura 106a). Além disso, as fibras foram preenchidas pela matriz (Figura 106b). Na elaboração de compósitos fibrosos o número de pontas de fibras presentes pode contribuir para o aumento do número de defeitos e conseqüentemente na redução do desempenho mecânico do material. As pontas das fibras agem como concentradores de tensão, além de facilitar a formação de vazios no compósito. Uma das formas de diminuir este efeito corresponde ao preenchimento dos poros das fibras pela matriz. O preenchimento dos “canais” internos das fibras pela matriz melhora a uniformidade do compósito além de intensificar as interações fibra/matriz. Assim, esse preenchimento das fibras pela matriz é de grande importância para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos. Nas imagens de MEV também é possível observar a presença de diversas trincas na matriz (Figura 106a e b, indicadas pelas setas vermelhas), demonstrando que a matriz glioxal-fenol apesar de mais resistente que a novolaca, era uma matriz frágil, o que deve ser o principal responsável pela menor resistência ao impacto do compósito glioxal-fenol novolaca (Tabela 33) comparado a matriz fenólica do tipo resol (Tabela 27).

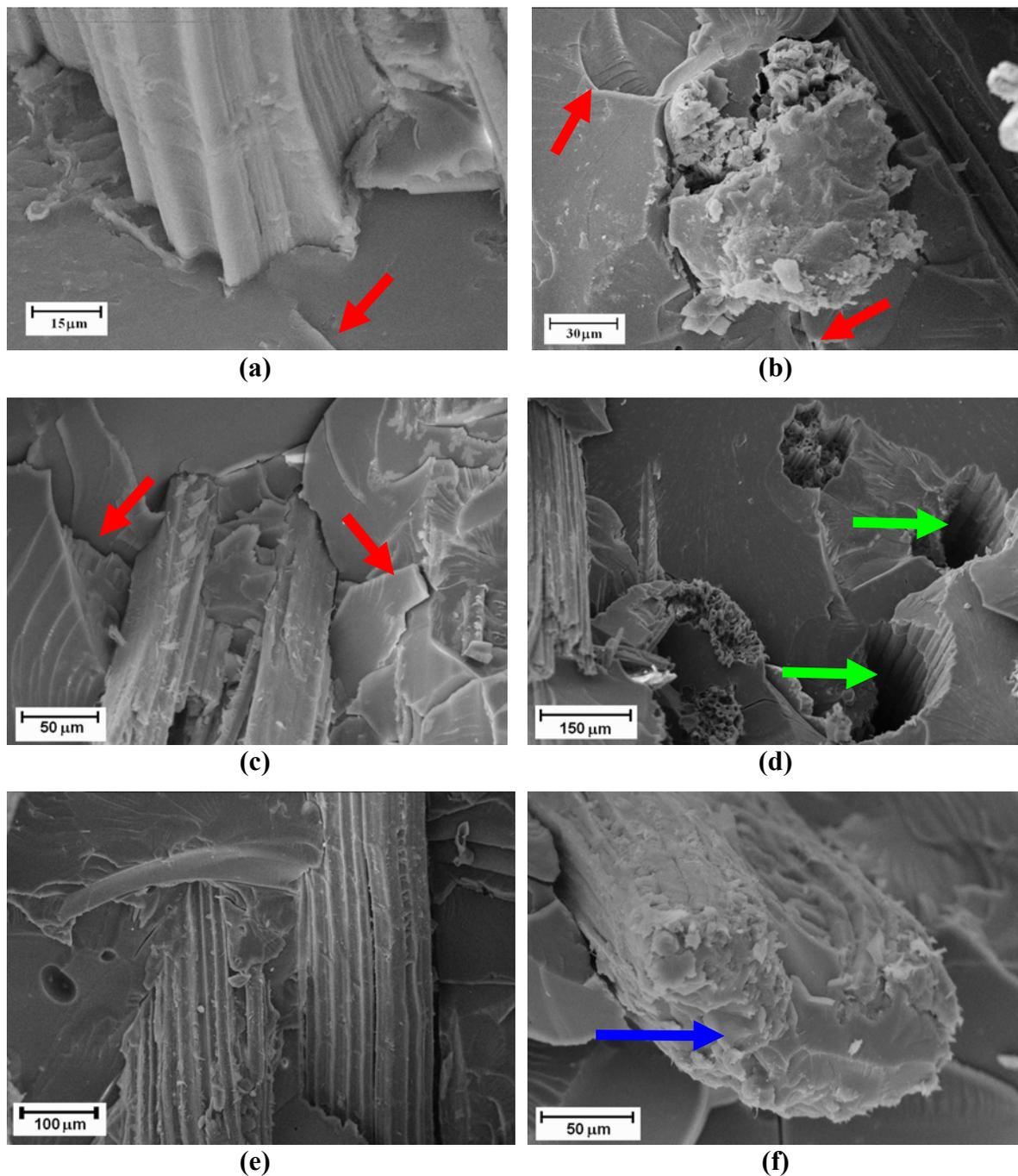


Figura 106 - Imagens de MEV da superfície fraturada dos compósitos glicolal-fenol novolaca reforçado com 30% de fibra de sisal. (a) e (b) proporção glicolal:fenol de 0,23:1 (10%HMTA): interface fibra/matriz e ponta de fibra preenchida pela matriz; (c) e (d) proporção glicolal:fenol de 0,23:1 (15%HMTA): interface fibra/matriz e arrancamento de fibra; (e) e (f) proporção glicolal:fenol de 0,5:1 (10%HMTA): interface fibra/matriz e fibra preenchida pela matriz.

Na Figura 106c se observa que o compósito glicolal-fenol novolaca preparado com maior proporção de agente de entrecruzamento (15% HMTA) apresentou diversas trincas ao

redor da fibra devido à transferência de carga da fibra para matriz. Também é possível observar a presença de trincas na matriz (setas vermelhas) em maior proporção do que o observado no compósito glioxal fenol moldado com menor proporção de agente de entrecruzamento (10% HMTA) (Figura 106a e b). A maior proporção de HMTA gerou maior quantidade de vazios e defeitos na matriz, provavelmente devido à liberação de voláteis (água, amônia e formaldeído) gerados pela decomposição da HMTA durante a etapa de cura. Esses vazios e defeitos devem ter agido como concentradores de tensão permitindo a formação de diversas trincas na matriz polimérica. A Figura 106d mostra que em diversas áreas do compósito as fibras foram arrancadas da matriz (setas verdes) durante o ensaio de resistência ao impacto Izod. O arrancamento (“pull-out”) foi um indicativo de fraca adesão na interface fibra/matriz, que também pode ter sido causada pela presença de defeitos na interface gerados pela volatilização das moléculas pequenas geradas pela decomposição da HMTA.

A imagem de MEV apresentada na Figura 106e mostra a boa adesão na interface fibra matriz do compósito glioxal-fenol novolaca com proporção de glioxal:fenol de 0,5:1. Neste compósito, foi observada uma menor proporção de trincas na matriz quando comparado ao compósito glioxal-fenol novolaca (0,23:1) que foi preparado com pré-polímero com menor proporção de glioxal. Esta menor proporção de trincas indicou uma menor fragilidade desta matriz, o que justificou a maior resistência ao impacto Izod apresentada por este compósito (Tabela 33). A viscosidade do pré-polímero glioxal-fenol novolaca (0,5:1) era maior do que a do pré-polímero (0,23:1), porém não era tão elevada como a do pré-polímero fenólico novolaca. Essa viscosidade ideal do pré-polímero (0,5:1) facilitou a impregnação das fibras pela matriz, melhorando as propriedades do compósito obtido. A imagem apresentada na Figura 106f mostra que as fibras foram totalmente preenchidas e recobertas pela matriz (indicado pela seta azul), uniformizando o compósito e contribuindo para elevar ainda mais as propriedades mecânicas apresentadas por este material.

A melhor interação na interface fibra-matriz deve ser o principal responsável pela melhora na resistência ao impacto dos compósitos glioxal-fenol novolaca (Tabela 33) quando comparado aos compósitos glioxal-fenol resol, obtido em meio básico (Tabela 31).

5.6.1.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Na Figura 107 são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') *versus* a temperatura dos compósitos fenólico novolaca e glioxal-fenol novolaca reforçados com 30% de fibras de sisal.

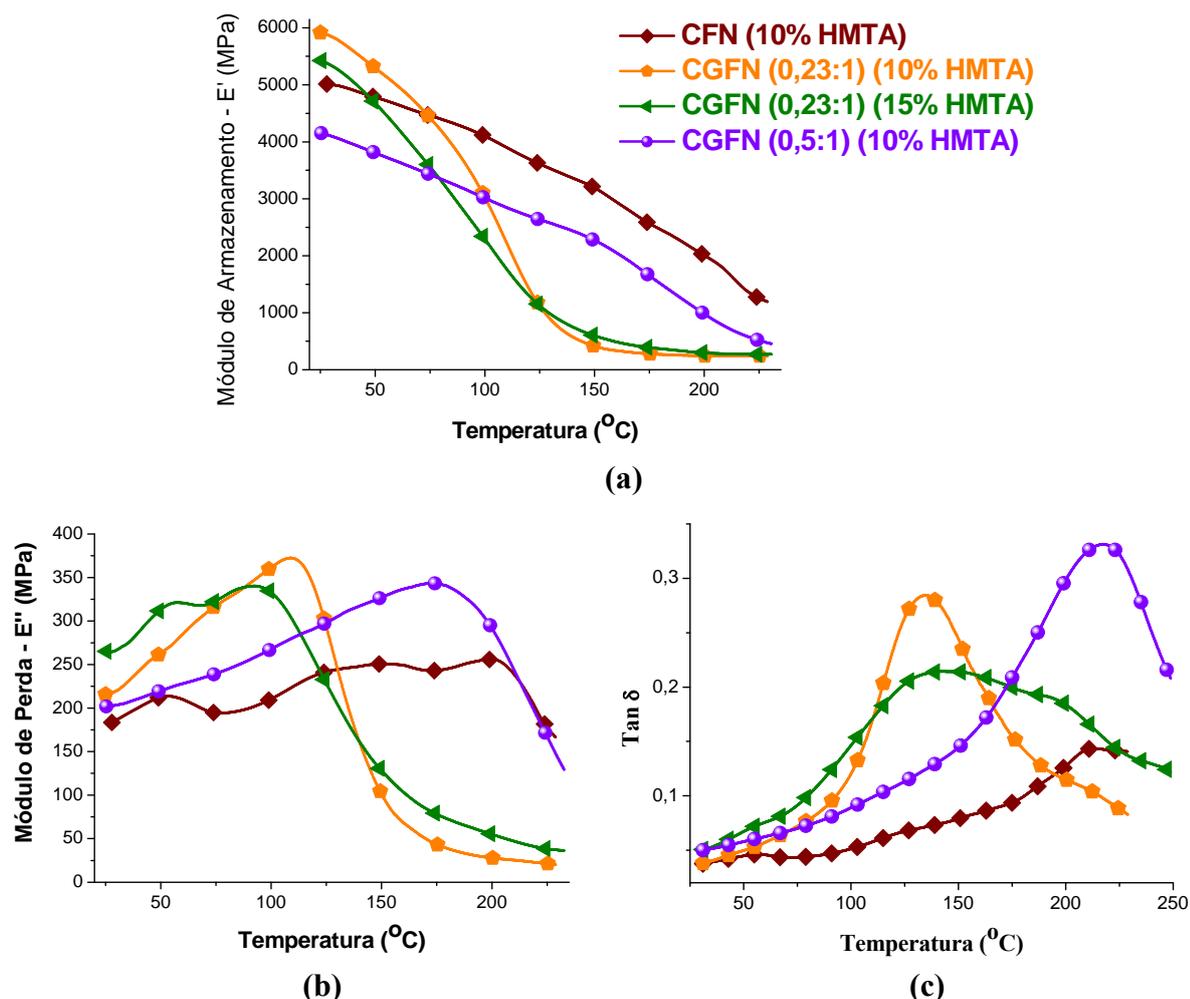


Figura 107 - Curvas DMTA dos compósitos glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibra de sisal (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura.

Todos os compósitos apresentaram elevado módulo de armazenamento na temperatura inicial da análise (25°C), embora a temperaturas maiores os comportamentos tenham variado (Figura 107a). Comparando-se os compósitos de matriz glioxal-fenol novolaca cujo pré-polímero foi sintetizado com a mesma proporção molar de glioxal (0,23 de glioxal:1 de fenol) é possível observar que o aumento da proporção em massa do agente de entrecruzamento (hexametilenotetramina - HMTA) de 10% para 15% em massa, levou a diminuição do módulo de armazenamento (Figura 107a). Esta diminuição de E' ocorreu devido à maior presença de vazios e defeitos na interface fibra/matriz, causada pela maior liberação de voláteis (água, amônia e formaldeído) gerados pela decomposição da HMTA que ocorreu durante a etapa de cura. A presença dos vazios e defeitos levou a uma maior dissipação de energia na transferência de esforço na interface fibra/matriz, resultando na diminuição do módulo de armazenamento. Além disso, como neste compósito as fibras não foram

preenchidas pela matriz (Figura 106d), pode ocorrer uma maior absorção de umidade, que pode causar um efeito plastificante, diminuindo o módulo de armazenamento do compósito.

Em temperaturas inferiores a 75°C, o compósito glioxal-fenol novolaca (0,23:1) com 10% de HMTA é mais rígido que o compósito fenólico novolaca, acima dessa temperatura o compósito glioxal-fenol novolaca se tornou um material menos rígido. Com o aumento da temperatura a mobilidade dos segmentos de cadeia aumentou e, como no compósito glioxal-fenol novolaca o formaldeído foi substituído pelo glioxal, que é uma molécula maior, o espaço entre os anéis aromáticos foi aumentado, possibilitando então a maior mobilidade dos segmentos de cadeia em temperaturas mais elevadas.

O compósito glioxal-fenol novolaca preparado com pré-polímero contendo maior proporção molar de glioxal (0,5 de glioxal: 1 de fenol) apresentou menor módulo de armazenamento comparado ao compósito glioxal-fenol novolaca preparado com o pré-polímero com menor proporção molar de glioxal (0,23:1). O compósito glioxal-fenol novolaca (0,5:1) correspondeu ao compósito menos entrecruzado e, portanto, menos rígido.

Entre os compósitos de matriz glioxal-fenol novolaca, o compósito com pré-polímero preparado com maior proporção de glioxal (0,5:1) foi o que apresentou o menor módulo de perda (Figura 107b). Menores valores de E'' são indicativos de melhor adesão na interface fibra/matriz. Quanto melhor a interface, mais eficiente é a transferência de carga entre fibra e matriz e menor é a dissipação de energia, e, então menor o valor de E'' . Portanto, o menor módulo de perda indicou uma melhor interação fibra/matriz, como foi observado pelas imagens de MEV (Figura 106e e f), e justifica o elevado valor de resistência ao impacto apresentado por este compósito (Tabela 33).

O compósito preparado com maior proporção de agente de entrecruzamento (15% HMTA) apresentou o maior módulo de perda (Figura 107b). A maior quantidade de vazios e defeitos na matriz e na interface fibra/matriz deste compósito levou a uma maior dissipação de energia devido a uma transferência de carga menos eficiente, aumentando por isso o valor de E'' deste compósito.

As curvas de E'' apresentaram picos alargados (Figura 107b), devido à fibra de sisal interagir de forma diferente com diferentes segmentos das cadeias entrecruzadas da matriz. Os segmentos de cadeia da matriz que se encontravam distantes das fibras tiveram maior facilidade de movimentação que aqueles que se encontravam na interface fibra/matriz. O compósito de matriz glioxal-fenol (0,23:1) foi o compósito que apresentou o menor alargamento em E'' , demonstrando que este correspondeu ao compósito mais homogêneo.

Apesar da estrutura entrecruzada das matrizes termorrígidas, o entrecruzamento não foi completo e, portanto, ocorreram movimentações de segmentos de cadeias situados entre os pontos de entrecruzamento, permitindo que a transição vítrea dos compósitos fosse obtida usando as curvas de E'' em função da temperatura. O valor da temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos foi de 92°C para o compósito glicolal-fenol novolaca (0,23:1) com 15% de HMTA, de 109°C para o compósito glicolal-fenol novolaca (0,23:1) com 10% de HMTA, de 173°C para o compósito glicolal-fenol novolaca (0,5:1) e de 198°C para o compósito fenólico novolaca.

5.6.1.4 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 108 apresenta as curvas TG, dTG e DSC dos compósitos fenólico novolaca (CFN) e glicolal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibras de sisal.

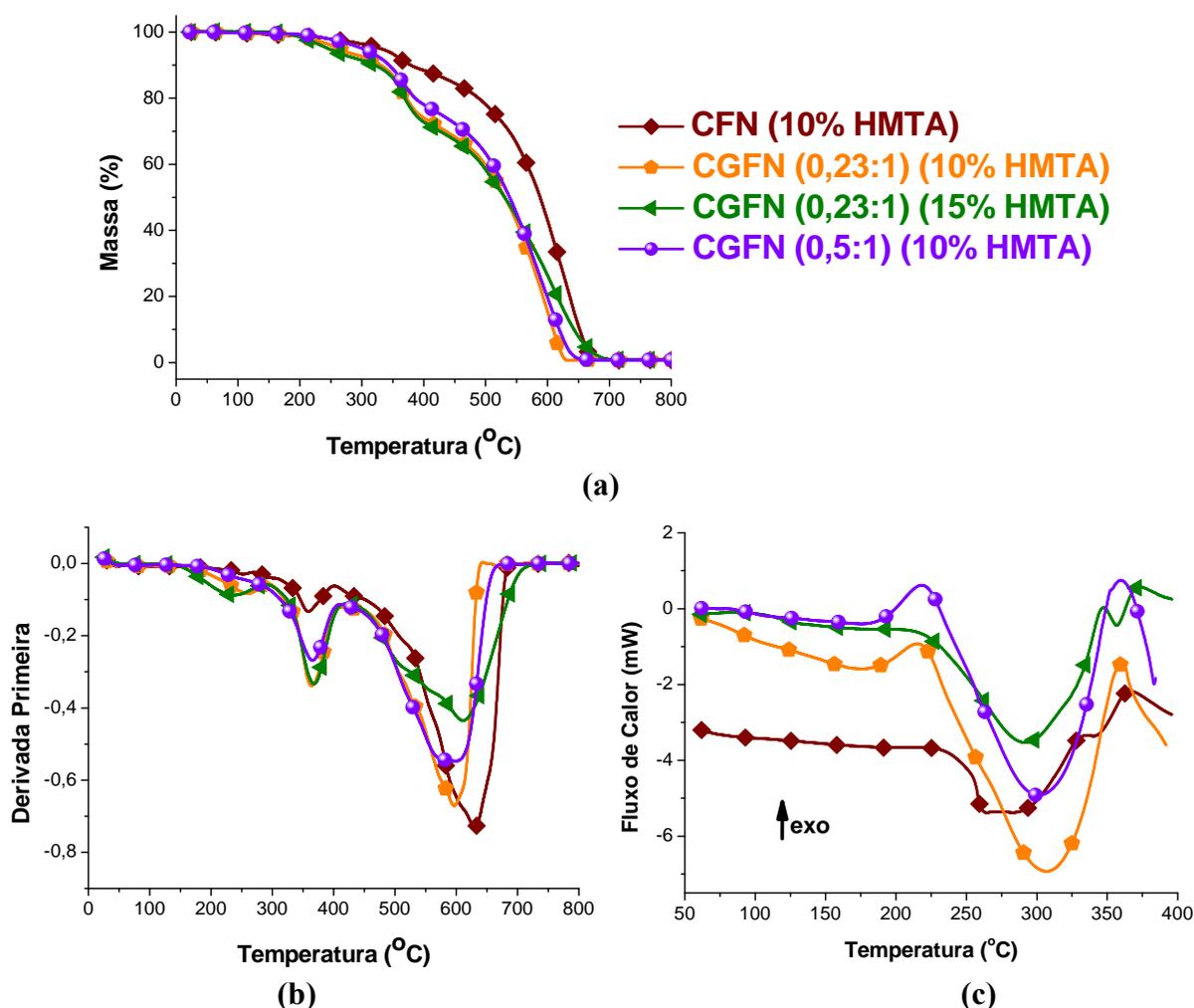


Figura 108 - Curvas (a) TG; (b) dTG (derivada primeira) e (c) DSC dos compósitos fenólico novolaca (CFN) e glicolal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibras de sisal (atmosfera de ar sintético de 20mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$).

Analisando-se as curvas TG e dTG apresentadas na Figura 108 é possível constatar que até 100°C praticamente não são observadas perdas de massa, demonstrando que os compósitos praticamente não absorveram umidade. Isto demonstrou que as fibras estavam bem protegidas pela matriz, pois as fibras lignocelulósicas são higroscópicas e geralmente absorvem umidade quando estão expostas. Entre 250 e 300°C foi observada uma pequena perda de massa (Figura 108a) provavelmente devido à ocorrência de reações de cura residual, com liberação de água. Ainda, a hemicelulose presente nas fibras de sisal pode se decompor em temperatura inferior àquela da celulose. A partir de 300°C começaram a ocorrer perdas significativas de massa devido à decomposição térmica da celulose, sendo que a decomposição máxima ocorre em torno de 350°C (Figura 108b). Um novo estágio de perda de massa foi observado a partir de 450°C, com máximo de perda em torno de 600°C, devido à decomposição da lignina presente na fibra de sisal, em conjunto com a decomposição da matriz glioxal-fenol novolaca.

As curvas DSC dos compósitos glioxal-fenol com 10% de HMTA apresentaram um pico exotérmico em torno de 220°C (Figura 108) provavelmente referente às reações de cura residual da matriz glioxal-fenol. O compósito glioxal-fenol com 15% de HMTA não apresentou este pico, pois provavelmente a maior proporção do agente de entrecruzamento facilitou a ocorrência de reação na etapa de cura do compósito, não sendo observada a cura residual durante a varredura por DSC. Em torno de 300°C observou-se um pico endotérmico que pode ser referente à volatilização de moléculas de baixa massa molar, provavelmente geradas pelo início da decomposição da celulose presente na fibra de sisal utilizada como reforço. No compósito de matriz fenólica novolaca este pico iniciou em torno de 250°C. Como neste compósito as fibras estavam menos protegidas pela matriz, aparentemente a decomposição da celulose teve início em menor temperatura. Em torno de 350°C foi observado um pico exotérmico devido à outras etapas de decomposição térmica da celulose presente nos compósitos.

5.6.1.5 Ensaio de Absorção de Água

A Figura 109 apresenta os resultados obtidos no ensaio de absorção de água até a saturação dos compósitos de matriz fenólica novolaca e glioxal-fenol novolaca reforçadas com 30% em massa de fibra de sisal.

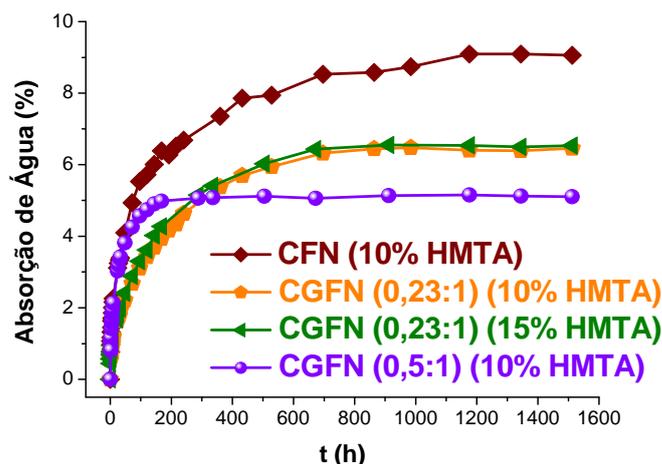


Figura 109 - Resultados do ensaio de absorção de água dos compósitos fenólico novolaca (CFN) e glicol-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibra de sisal.

Observa-se que os compósitos de matriz glicol-fenol novolaca absorveram menor quantidade de água, quando comparado ao compósito de matriz fenólica novolaca (Figura 109). As resinas glicol-fenol novolaca eram menos viscosas do que a fenólica novolaca, o que favoreceu a etapa de impregnação das fibras pela matriz para a produção dos compósitos, favorecendo o recobrimento das fibras e a ocorrência de interações entre a fibra e a matriz.

Nos compósitos glicol-fenol novolaca preparados com pré-polímero com igual proporção de glicol (0,23mol de glicol:1mol de fenol) observou-se que o aumento da proporção do agente de entrecruzamento (hexametilenotetramina - HMTA) de 10% para 15% resultou num leve aumento da quantidade de água absorvida (aumento de 1,5%). Esse aumento ocorreu devido à maior presença dos vazios e defeitos na matriz e na interface fibra matriz, que puderam acumular maior quantidade de moléculas de água.

O compósito glicol-fenol novolaca preparado com pré-polímero com maior proporção de glicol (0,5mol de glicol:1mol de fenol) foi o compósito que apresentou a menor absorção de água. O equilíbrio de absorção de água (saturação) neste compósito também foi alcançado em menor tempo, quando comparado aos demais compósitos (Figura 109). Como foi mencionado anteriormente, a resina utilizada para preparar este compósito apresentou uma viscosidade que foi ideal para permitir a melhor impregnação da fibra pela resina, o que por sua vez permitiu o recobrimento das fibras e resultou numa boa interface fibra matriz. Nos compósitos reforçados com fibras naturais, as fibras são consideradas as principais responsáveis pela absorção de água. Assim, esta maior proteção das fibras pela matriz impediu a interação das moléculas de água com as fibras, diminuindo a absorção de água do compósito como um todo.

A absorção de água do compósito glioxal-fenol novolaca (0,5:1) reforçado com 30% de fibra de sisal foi bem menor que a apresentada pelos compósitos fenólico do tipo resol, lignofenólico e taninofenólico reforçados com a mesma proporção de fibra de sisal (Figura 110). No presente trabalho se buscou um equilíbrio de propriedades. Assim, a perda de resistência ao impacto comparado aos outros compósitos, foi compensada pela diminuição de absorção de água nos compósitos glioxal-fenol novolaca, quando comparados aos demais. Dependendo da aplicação final do material, a baixa absorção de água pode ser um fator fundamental, como é o caso de compósitos para aplicações externas.

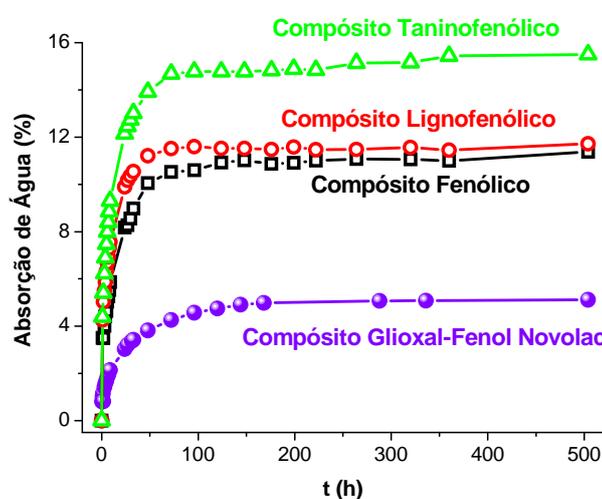


Figura 110 - Ensaio de absorção de água dos compósitos glioxal-fenol novolaca, fenólico tipo resol, lignofenólico e taninofenólico reforçados com 30% de fibra de sisal.

O processo de difusão de água nos compósitos foi avaliado aplicando-se os dados experimentais obtidos no ensaio de absorção de água à equação 19 (gráfico no Anexo 2). Os coeficientes de difusão dos compósitos fenólico novolaca e glioxal-fenol novolaca reforçados com 30% de fibra de sisal foram obtidos através do coeficiente angular das retas (Anexo 2) obtidas pelo ajuste dos valores experimentais a equação 20.

A linearidade das curvas no intervalo de tempo inicial do experimento permitiu considerar que o modelo de Fick poderia ser usado na análise dos compósitos (COMYN, 1985). A Tabela 34 apresenta os valores de k e do coeficiente de difusão, D , calculados para os compósitos de matriz fenólica novolaca e glioxal-fenol novolaca reforçados com 30% de fibra de sisal.

Tabela 34 - Valores de k e do coeficiente de difusão, D , obtidos para os compósitos fenólico novolaca (CFN) e glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibra de sisal

Compósitos reforçados com 30% de fibra de sisal (*)	k (h ²)	D (mm ² .h ⁻¹)x10 ³
CFN (10% HMTA)	0,1	7
CGFN (0,23:1) (10% HMTA)	0,1	4
CGFN (0,23:1) (15% HMTA)	0,1	5
CGFN (0,5:1) (10% HMTA)	0,2	25

(*) CFN- compósito fenólico novolaca; CGFN- compósito glioxal-fenol novolaca; HMTA- hexametilenotetramina; (0,23:1) e (0,5:1)- proporção molar dos reagentes glioxal:fenol

Conforme mencionado anteriormente, o parâmetro k (Tabela 34) está relacionado à afinidade entre os componentes do compósito e as moléculas de água. Os compósitos fenólico novolaca e glioxal-fenol novolaca apresentaram baixos valores de k , demonstrando que estes materiais apresentaram uma baixa afinidade pelas moléculas de água. Apesar da variação não ser muito significativa, o compósito glioxal-fenol novolaca com pré-polímero preparado com maior proporção de glioxal (0,5:1) foi o que apresentou o maior valor de k . Provavelmente, o menor entrecruzamento apresentado por este compósito, como foi verificado pela análise via DMTA (Figura 107) levou a uma maior afinidade pelas moléculas de água, que podem se alojar entre os pontos de entrecruzamento da matriz polimérica.

O compósito de matriz fenólica novolaca e o compósito glioxal-fenol novolaca (0,23:1) com 15% de HMTA apresentaram maiores coeficientes de difusão de água quando comparado ao compósito glioxal-fenol novolaca (0,23:1) com 10% de HMTA (Tabela 34). Quanto maior o valor de D , mais rapidamente ocorreu a difusão das moléculas de água no compósito. Estes compósitos apresentaram vazios e defeitos na matriz e na interface fibra/matriz (Figura 105 e Figura 106c e d), que se comportaram como “espaços livres” para a difusão de água, acelerando a velocidade de difusão das moléculas de água para o interior do compósito.

O compósito glioxal-fenol novolaca preparado com pré-polímero com maior proporção de glioxal (0,5:1) foi o compósito que apresentou o maior valor do coeficiente de difusão (Tabela 34). A viscosidade deste pré-polímero favoreceu a impregnação das fibras pela matriz, levando ao recobrimento e preenchimento dos canais internos das fibras pela matriz. Como neste compósito as fibras foram melhor recobertas e preenchidas pela resina (Figura 106e e f), a difusão de água através dos canais das fibras foi dificultada, favorecendo a difusão através da matriz. Devido às interações intensas fibra/matriz, esta tinha menor

quantidade de grupos polares livres para interagir com a água, via ligação hidrogênio, que desaceleraria a difusão das moléculas de água para o interior do compósito. Além disso, como foi mencionado anteriormente, este compósito apresentou o menor entrecruzamento. Os espaços entre os pontos de entrecruzamento funcionaram como “espaços livres” para que as moléculas de água pudessem se alojar. A soma destes fatores resultou no grande aumento do coeficiente de difusão observado para este compósito.

5.6.2 Compósitos Glioxal-Fenol Novolaca reforçados com celulose microcristalina

A celulose microcristalina foi usada como reforço da matriz glioxal-fenol novolaca porque, em meio ácido, no qual o pré-polímero glioxal-fenol novolaca é preparado, a celulose pode ser hidrolisada, o que leva à diminuição do tamanho médio de partículas, aumentando a área superficial e melhorando a interação entre reforço e matriz.

5.6.2.1 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod

A Figura 111 apresenta o resultado do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos glioxal-fenol novolaca reforçados com 30%, 50% e 70% de celulose microcristalina, obtidos via métodos **I** (em que a celulose microcristalina foi adicionada à matriz logo no início da reação de preparação do pré-polímero) e método **II** (em que a celulose microcristalina foi adicionada antes da moldagem, ou seja, após realizadas as etapas de reação, evaporação e adição do agente de entrecruzamento à resina).

Os resultados do ensaio de resistência ao impacto dos compósitos glioxal-fenol novolaca reforçados com 30% de celulose microcristalina (Figura 111) demonstram que, quando esta foi adicionada no início na reação de preparação da resina glioxal-fenol novolaca (método **I**) a resistência ao impacto do compósito obtido foi 17% maior que a resistência do compósito obtido com a celulose microcristalina adicionada antes da moldagem do compósito (método **II**).

O aumento na proporção de celulose utilizada no compósito resultou numa pequena melhora na resistência ao impacto (5%), até a proporção em massa de 50% de celulose microcristalina. Após esse limite, o aumento na proporção de celulose levou ao decréscimo da resistência. Portanto, a concentração limite de celulose microcristalina neste compósito correspondeu à proporção de 50% em massa com relação à matriz glioxal-fenol novolaca.

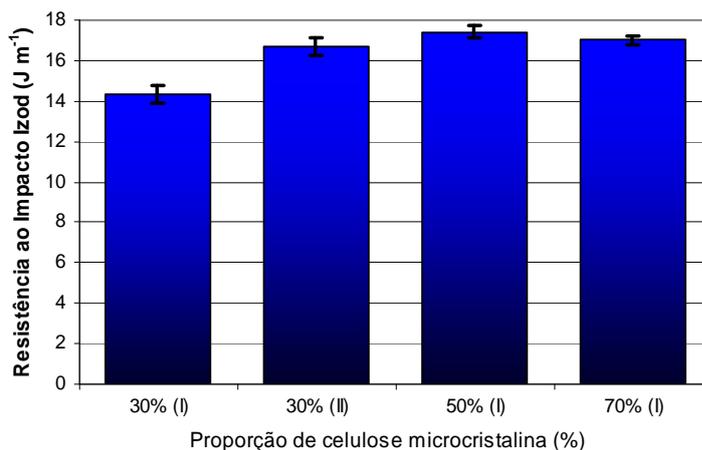


Figura 111 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos compósitos glicol-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30, 50 e 70% de celulose microcristalina obtidos via método I e II.

Os compósitos glicol-fenol novolaca reforçados com celulose microcristalina apresentaram resistência ao impacto muito próxima à do termorrígido fenólico (Tabela 27) e menor do que a dos compósitos fenólicos reforçados com celulose microcristalina (Tabela 27). Porém é válido ressaltar que o compósito glicol-fenol novolaca foi preparado com maior proporção de matérias-primas provenientes de fontes renováveis.

Esta análise não foi realizada para o termorrígido glicol-fenol, pois, devido à fragilidade do termorrígido não reforçado, não foi possível preparar os corpos-de-prova com as dimensões especificadas.

5.6.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 112 apresenta as micrografias da fratura dos compósitos glicol-fenol novolaca reforçados com 30% de celulose microcristalina, obtidos via métodos (I) e (II) (item 4.4.2).

É possível observar que o compósito em que a celulose foi adicionada no início da preparação da matriz (I) apresentou uma superfície mais homogênea (Figura 112a) comparado com os compósitos em que a celulose foi adicionada antes da moldagem (II) (Figura 112d). No compósito preparado via método (I), a celulose estava totalmente aderida à matriz e recoberta por ela, permanecendo ligada à mesma após o ensaio de impacto (Figura 112b e 4c). No compósito preparado via método (II) observa-se que a celulose não foi totalmente recoberta pela matriz (Figura 112e) e ainda ocorreu o arrancamento da celulose da matriz durante o ensaio de impacto (Figura 112f).

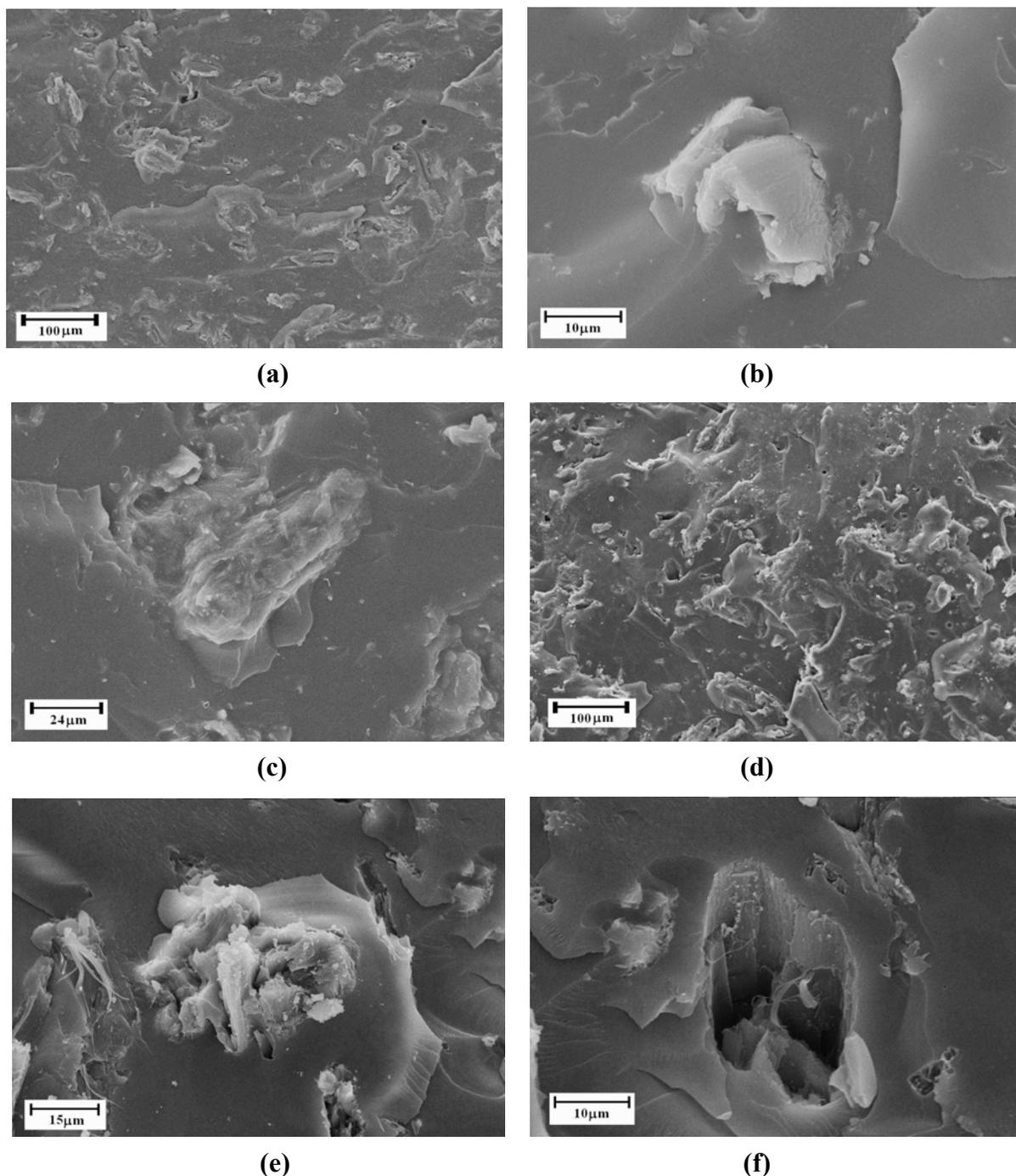


Figura 112 - Imagens de MEV da superfície fraturada dos compósitos glicoxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de celulose microcristalina.

(a), (b) e (c) adicionada no início da reação (método I): visão geral do compósito e interface celulose/matriz; (d), (e) e (f) adicionada antes da moldagem (método II): visão geral do compósito, interface celulose/matriz e celulose arrancada da matriz.

A Figura 113 apresenta as micrografias da fratura dos compósitos glicoxal-fenol reforçados com 50% e 70% de celulose microcristalina, preparados via método (I).

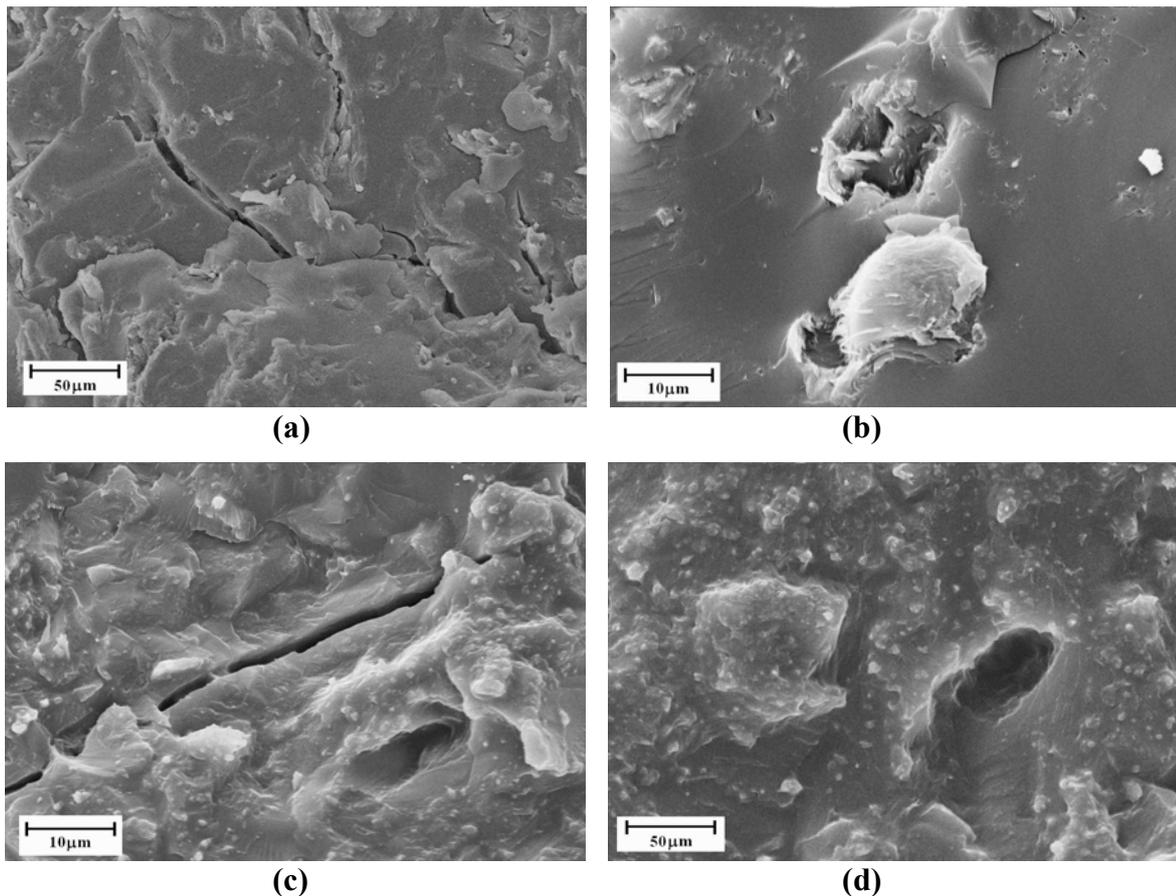


Figura 113 - Imagens de MEV da superfície fraturada dos compósitos glicoxal-fenol novolaca (CGFN) reforçado com: (a) e (b) 50% de celulose microcristalina: trincas na superfície do compósito e interface celulose/matriz; (c) e (d) 70% de celulose microcristalina: trincas na superfície do compósito e interface celulose/matriz.

Nas imagens de MEV dos compósitos reforçados com 50% e 70% de celulose microscopia observa-se a presença de diversas trincas na superfície fraturada destes compósitos (Figura 113a e 5c). Observa-se ainda a presença de partículas de celulose bem aderida à matriz, porém outras foram arrancadas, demonstrando uma superfície mais heterogênea nesses compósitos (Figura 113b e 5d). O aumento na proporção de celulose pode ter levado a uma maior dificuldade na dispersão do reforço pela matriz.

5.6.2.3 Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA)

A Figura 114 apresenta as curvas de E' , E'' e $\tan \delta$ versus temperatura dos compósitos glicoxal-fenol novolaca reforçados com 30%, 50% e 70% de celulose microcristalina, obtidos via métodos I e II.

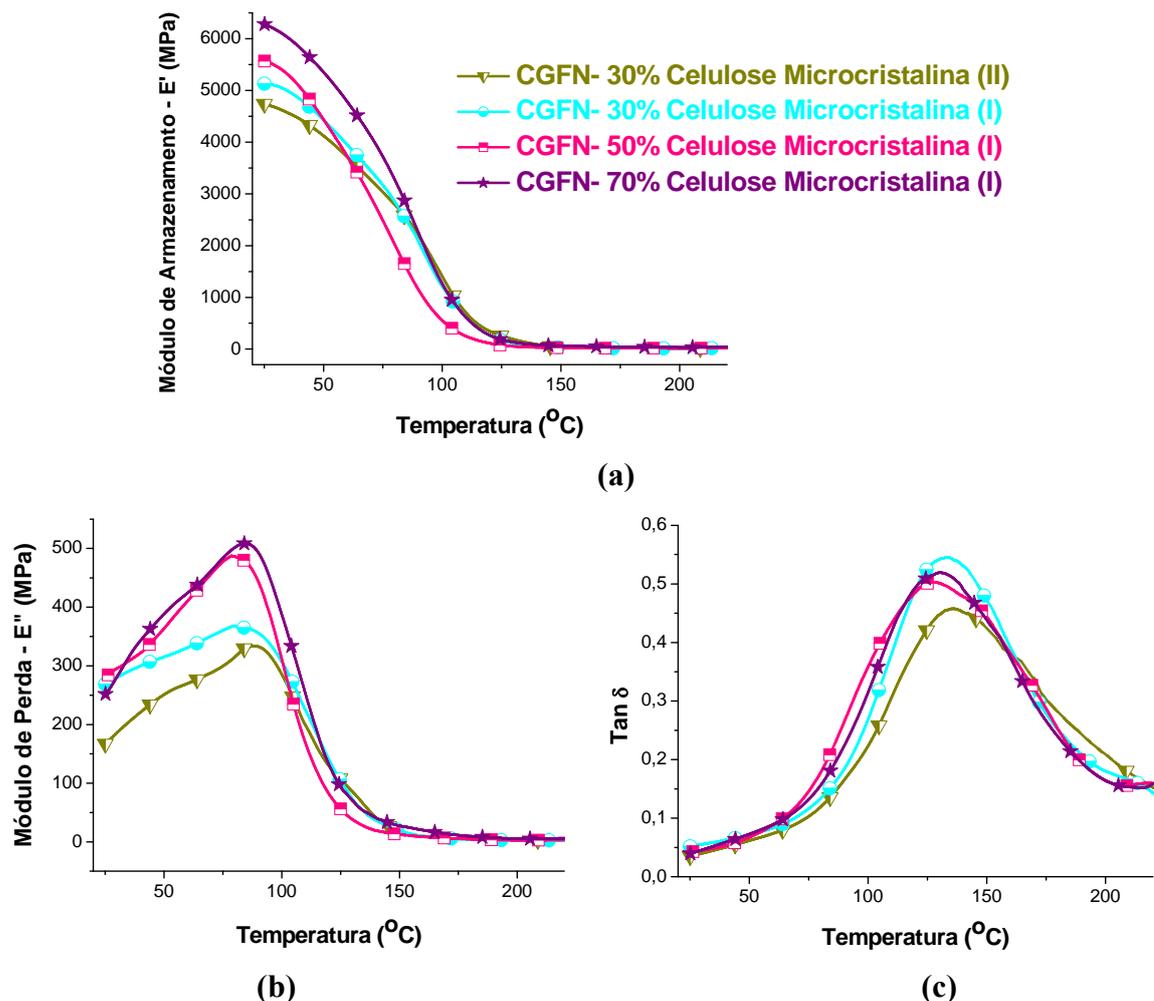


Figura 114 - Curvas DMTA dos compósitos glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30, 50 e 70% de celulose microcristalina obtidos via método I e II. (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.

Todos os compósitos apresentaram elevado módulo de armazenamento na temperatura inicial da análise (temperatura ambiente) (Figura 114a). Esta análise também não foi realizada para o termorrígido glioxal-fenol, pois, devido à fragilidade do termorrígido não reforçado, não foi possível preparar os corpos-de-prova com as dimensões especificadas para esta análise, o que indica que a presença de celulose microcristalina como reforço da matriz conferiu propriedades não presentes no termorrígido. O compósito reforçado com 30% de celulose microcristalina adicionada via método II apresentou menor módulo de armazenamento quando comparado ao compósito preparado via método I, embora a diferença não seja muito significativa. Isto foi indicativo de uma maior dissipação de energia na transferência de esforço na interface, indicando interação celulose/matriz mais fraca neste compósito (preparado via método II).

O aumento na proporção de celulose microcristalina utilizada nos compósitos glioxal-fenol novolaca resultou no aumento da rigidez do material. A celulose é um material de alta cristalinidade que pode agir como entrecruzador físico, o que pode aumentar consideravelmente a rigidez, e conseqüentemente o módulo dos compósitos (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

O compósito glioxal-fenol reforçado com 30% de celulose microcristalina apresentou módulo de perda menor que dos compósitos reforçados com 50% e 70% de celulose microcristalina (Figura 114b), indicando uma maior adesão da celulose à matriz nos compósitos reforçados com menor proporção de celulose. Quanto melhor a interface celulose/matriz, mais eficiente foi a transferência de carga e menor foi a dissipação de energia e, portanto, menor foi o valor de E'' .

Apesar da estrutura entrecruzada das matrizes termorrígidas, o entrecruzamento não foi completo, ocorrendo movimentações de segmentos de cadeias situados entre os pontos de entrecruzamento. Usando as curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura foi possível avaliar o valor da temperatura de transição vítrea (T_g), que estava em torno de 130°C para todos os compósitos (Figura 114c).

5.6.2.4 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas TG, dTG e DSC dos compósitos glioxal-fenol novolaca reforçados com celulose microcristalina apresentam comportamento similar ao dos compósitos glioxal-fenol novolaca reforçados com fibras de sisal apresentados e discutidos anteriormente. As curvas TG, dTG e DSC destes compósitos são apresentadas no Anexo 4.

5.6.2.5 Ensaio de Absorção de Água

A Figura 115 apresenta os resultados obtidos no ensaio de absorção de água do termorrígido (TGFN) e dos compósitos glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30%, 50% e 70% em massa de celulose microcristalina.

O compósito em que a celulose foi adicionada no início da reação de obtenção do pré-polímero (**I**) foi o que apresentou a menor absorção de água (Figura 115), demonstrando que ocorreu uma interação maior entre o reforço e a matriz, confirmando o que foi observado pelas imagens de MEV (Figura 112). A absorção de água neste compósito foi até mesmo menor que a do termorrígido glioxal-fenol novolaca (sem adição de agente de reforço, que é hidrofílico). Isto se deve provavelmente a maior quantidade de vazios e microfendas apresentados pelo termorrígido, que puderam armazenar as moléculas de água, aumentando

com isso a absorção deste material. Adicionalmente, no meio ácido em que o pré-polímero foi preparado, e que já continha a celulose microcristalina (método I), esta deve ter sido parcialmente hidrolisada (a água presente só foi eliminada no final do processo), gerando partículas menores, o que facilitou a impregnação partícula/matriz, durante a etapa de moldagem, intensificando as interações na interface. Desta forma, o menor número de vazios presentes e menor capacidade de absorção de água de regiões cristalinas da celulose (devido ao empacotamento mais eficiente das cadeias, comparativamente à regiões não cristalinas) levaram a menor absorção de água do material como um todo.

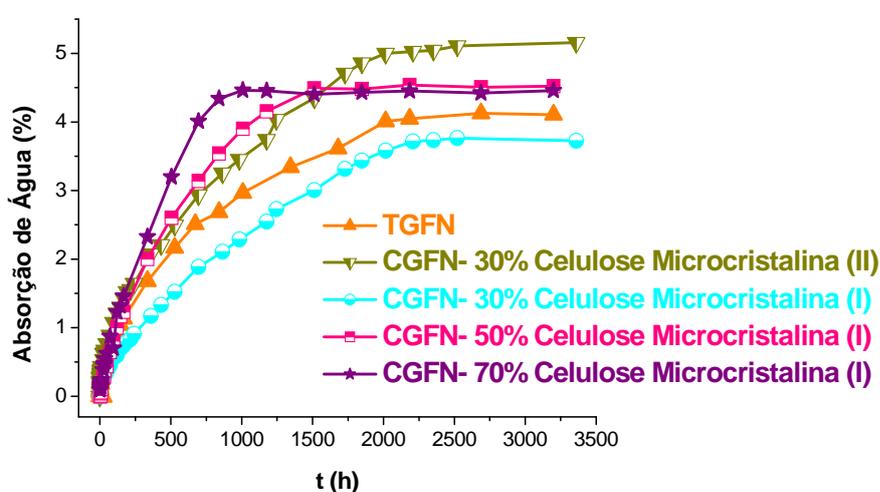


Figura 115 - Resultado do ensaio de absorção de água do termorrígido (TGFN) e dos compósitos glioxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30%, 50% e 70% de celulose microcristalina.

A absorção de água do compósito glioxal-fenol novolaca reforçado com 30% de celulose microcristalina preparado via método (I) (Figura 115) foi muito próxima à do termorrígido fenólico (Figura 71). No compósito glioxal-fenol novolaca o formaldeído foi substituído por um aldeído obtido da biomassa e, ainda, o reforço utilizado em substituição de parte do termorrígido foi também de origem natural, gerando assim um biocompósito com alto teor de materiais obtidos de fontes renováveis, e que apresentou propriedades equivalentes, ou até superiores, a de materiais utilizados atualmente em escala industrial, ou seja, do termorrígido fenólico.

O aumento da quantidade de celulose microcristalina utilizada como reforço nos compósitos resultou no aumento da porcentagem de água absorvida, devido ao aumento da quantidade de grupos polares (hidroxilas) que podem interagir com as moléculas de água.

Porém, observou-se que o aumento da absorção de água foi pequeno, pois a celulose microcristalina era composta por cadeias que, em sua maioria, se encontravam em regiões cristalinas (índice de cristalinidade da celulose de partida = 83%) (Tabela 10), em que a difusão de moléculas de água foi dificultada. A difusão de água em compósitos pode ser avaliada a partir da modelo de difusão Fickiano, aplicando-se os dados obtidos no ensaio de absorção de água à equação 19. Além disso, a habilidade das moléculas de água em penetrar nos compósitos pode ser avaliada através do coeficiente de difusão (D), que pode ser obtido a partir da equação 20. Os valores de k e D obtidos são apresentados na Tabela 35.

Tabela 35 - Valores de k e do coeficiente de difusão, D , obtidos para o termorrígido (TGFN) e compósitos glicolal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30%, 50% e 70% de celulose microcristalina, obtidos via métodos I e II

Materiais	k (h^2)	D ($mm^2 \cdot h^{-1}$)$\times 10^3$
TGFN	0,02	1,1
CGFN- 30% celulose microcristalina (II)	0,03	0,8
CGFN- 30% celulose microcristalina (I)	0,02	0,4
CGFN- 50% celulose microcristalina (I)	0,02	1,6
CGFN- 70% celulose microcristalina (I)	0,02	1,0

Os valores de n se situaram em torno de 0,4, o que permitiu considerar que o modelo de Fick poderia ser usado. Os valores baixos de k do termorrígido (Tabela 35) demonstram a baixa afinidade da matriz glicolal-fenol novolaca pelas moléculas de água. Os compósitos glicolal-fenol novolaca também apresentaram valores baixos de k (Tabela 35), consequência da alta cristalinidade do reforço hidrofílico (celulose microcristalina) e também da boa impregnação deste material pela matriz, conforme já comentado.

Conforme anteriormente mencionado, quanto maior o valor de D , mais rapidamente ocorre a difusão das moléculas de água no compósito. Maiores valores de D correspondem então a uma indicação que as interações com as moléculas de água ocorrem com menor intensidade e/ou em menor extensão, já que fortes interações entre o material e a água desaceleram a movimentação desta última, diminuindo D . Os resultados da Tabela 35 mostraram que a introdução de 30% de celulose desacelerou um pouco a difusão das moléculas de água, comparativamente ao termorrígido (TGFN, Tabela 35), como resultado da introdução de material mais hidrofílico que a matriz, e que possui em torno de 17% de regiões

não cristalinas, em que as interações com moléculas de água são facilitadas. No entanto, quando celulose microcristalina estava presente em proporção em massa igual (50%) a da matriz glioxal-fenol novolaca, o coeficiente de difusão aumentou, comparativamente ao termorrígido. Neste caso, o alto teor deste polissacarídeo de alta cristalinidade levou a um material com alto conteúdo de domínios cristalinos, onde foi mais difícil a difusão de moléculas de água, devido ao eficiente empacotamento das cadeias de celulose. Este fato acelerou a movimentação das moléculas de água no material, aumentando, portanto, o valor de D . Quando a proporção de celulose aumentou para 70%, a dificuldade de dispersão deste material na resina levou a um compósito com menor recobrimento do reforço pela resina, com falhas, conforme já mencionado, o que facilitou a interação com a água, levando a um valor de D , próximo ao do termorrígido.

Devido à baixa absorção e afinidade pelas moléculas de água, os compósitos glioxal-fenol novolaca reforçados com celulose apresentam potencial para uso em aplicações exteriores, nas quais a baixa absorção de água é um fator de grande relevância.

6 CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que a lignina e o tanino podem substituir o fenol na preparação das matrizes fenólicas, sem que haja prejuízo para a propriedade de resistência ao impacto. A absorção de água aumenta quando estas macromoléculas naturais estão presentes na matriz. Destaca-se, no entanto, que a variação observada não foi muito significativa, ou seja, a maior absorção de água, quando a lignina ou o tanino estão presentes na matriz, não inviabiliza a utilização dos mesmos em ambientes sujeitos à umidade.

A utilização da fibra lignocelulósica de sisal e das celuloses (de sisal e microcristalina) como agente de reforço nas matrizes resultou na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos, aumentando a resistência ao impacto e a rigidez dos mesmos. Além disso, representam um ganho, pois têm menor custo quando comparados à matriz e são obtidos de fontes renováveis. Os compósitos reforçados com fibra lignocelulósica de sisal foram os que apresentaram maiores valores de resistência ao impacto, uma vez que estas correspondem a fibras que são capazes de distribuir mais eficientemente as tensões ao longo da matriz. As celuloses de sisal e microcristalina também podem ser consideradas como bom material de reforço. Apesar de aumentar menos a resistência ao impacto, os compósitos reforçados com este material absorvem menor quantidade de água e, ainda, a celulose microcristalina é um material largamente disponível, com reprodutibilidade de propriedades, para ser utilizado na preparação de compósitos.

A concentração de fibras que leva aos melhores resultados nos compósitos depende tanto do tipo de reforço como de matriz utilizada no compósito. Nos compósitos de matriz taninofenólica, observou-se que o aumento na proporção de fibras lignocelulósicas de sisal utilizadas como reforço resultou no aumento da resistência ao impacto Izod até a proporção de 50% em massa de fibra de sisal (416 J m^{-1}). O aumento da proporção de fibras acima desse limite levou a compósitos com menor resistência, devido principalmente a dificuldade de impregnar uma quantidade muito grande de fibra. A impregnação ineficiente das fibras resultou em compósitos com mais fraca interação na interface fibra/matriz, além da presença de aglomerados de fibras que prejudicam as propriedades mecânicas do material obtido.

Nos compósitos de matriz lignina-formaldeído, observou-se que o aumento na proporção de fibras de sisal utilizadas como reforço resultou no aumento da resistência ao impacto Izod até a proporção de 40% em massa de fibra de sisal (512 J m^{-1}). Os compósitos reforçados de 50 a 70% de fibra também apresentaram boas propriedades mecânicas e boa interface fibra/matriz, devido à presença de frações típicas de lignina tanto na fibra quanto na

matriz, porém a formação de aglomerados de fibra ocasionou a diminuição da resistência ao impacto quando comparado ao compósito reforçado com 40% de sisal.

O compósito de matriz lignina-formaldeído reforçado com 40% de fibra de sisal foi o compósito que apresentou a maior resistência ao impacto (512 J m^{-1}) entre todos os compósitos preparados no presente estudo, sendo o mais indicado no caso de aplicações estruturais, em que a resistência ao impacto é um fator determinante.

O compósito preparado com maior proporção de matéria-primas de fontes renováveis foi o compósito de matriz lignina-formaldeído reforçado com 70% de fibra de sisal. Este compósito apresentou excelentes propriedades, como elevada resistência ao impacto (406 J m^{-1}) e absorção de água comparável ao dos compósitos reforçados com menores proporções de fibras. Este resultado é extremamente relevante, pois é indicativo da alta afinidade entre fibra e matriz e, adicionalmente, viabiliza o uso de alto teor de fibras, resultando num biocompósito com elevada proporção de materiais renováveis.

Os compósitos fenólico reforçado com 60% de celulose de sisal e lignofenólico reforçado com 60% de celulose microcristalina foram os compósitos que apresentaram a maior rigidez entre os compósitos preparados. A celulose é um material de alta cristalinidade que pode agir como entrecruzador físico, o que pode melhorar consideravelmente a rigidez, e consequentemente o módulo dos compósitos.

Os compósitos de matriz glioxal-fenol novolaca (obtida em meio ácido) apresentaram resultados superiores aos dos compósitos glioxal-fenol resol (matriz obtida em meio básico) para todas as propriedades avaliadas. O compósito de matriz obtida em meio ácido apresentou melhor resistência ao impacto Izod, menor absorção de água, melhor interação fibra/matriz na interface, além de maior rigidez.

Nos compósitos de matriz glioxal-fenol novolaca observou-se que o aumento da proporção de glioxal utilizado na preparação do pré-polímero resultou na melhoria das propriedades dos compósitos obtidos até uma proporção molar limite de 0,5 de glioxal:1de fenol. O compósito moldado utilizando este pré-polímero apresentou a maior resistência ao impacto comparado com os demais compósitos de matriz glioxal-fenol. Além disso, este compósito foi o que apresentou a menor absorção de água entre todos os compósitos reforçados com fibras de sisal preparados no presente estudo, sendo o mais indicado para aplicações em ambientes sujeitos à umidade.

O compósito glioxal-fenol novolaca reforçado com 30% de celulose microcristalina adicionada no início da reação de preparação do pré-polímero (método I) foi o compósito que

apresentou a menor absorção de água entre todos os materiais preparados no presente trabalho. Este compósito apresenta ainda elevada rigidez.

Considerando o conjunto de todas as propriedades apresentadas pelos compósitos, o compósito lignina-formaldeído reforçado com 70% de fibra de sisal merece destaque, pois apresenta elevada resistência ao impacto e absorção de água comparável a dos compósitos reforçados com menor proporção de fibra, com a vantagem de apresentar elevadíssima proporção de matérias-primas obtidas de fontes renováveis.

Em linhas gerais, pode-se concluir que os objetivos traçados para o presente trabalho foram alcançados com sucesso, pois foram desenvolvidos biocompósitos com alto teor de materiais obtidos de fontes renováveis, com propriedades equivalentes ou superiores às daquelas dos materiais obtidos de fontes não-renováveis e tradicionalmente utilizados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; SALAH, A. B.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Interaction of silane coupling agents with cellulose. **Langmuir**, v. 18, p. 3203-3208, 2002.

ACHARY, P. S.; RAMASWAMY, R. Reactive compatibilization of a nitrile rubber/phenolic resin blend: effect on adhesive and composite properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, p. 1187-2101, 1998.

AHFAT, N. M.; BUCKTON, G.; BURROWS, R.; TICEHURST, M. D. An exploration of inter-relationships between contact angle, inverse phase gas chromatography and triboelectric charging data. **European Journal of Pharmaceutical Science**, v. 9, p. 271-276, 2000.

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nonofibers: morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 557-565, 2008.

ALVAREZ, V. A.; FRAGA, A. N.; VÁZQUEZ, A. Effects of the moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer-sisal fiber biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 4007-4016, 2004.

ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, p. 1672-1680, 2006.

AMARAL-LABAT, G. A.; PIZZI, A.; GONÇALVES, A. R.; CELZARD, A.; RIGOLET, S.; ROCHA, G. J. M. Environment-friendly soy flour-based resins without formaldehyde. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 624-632, 2008.

ANTICH, P.; VÁZQUEZ, A.; MONDRAGON, I.; BERNAL, C. Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, p. 139-150, 2006.

ANUAR, H.; WAN BUSU, W. N.; AHMAD, S. H.; RASID, R. Rubber hybrid composites with hibiscus cannabinus, l and short glass fiber – part I: processing parameters and tensile properties. **Journal of Composite Materials**, v. 42, p. 1075-1087, 2008.

ARAÚJO, Gilmar Trindade. **Estudo químico e físico-químico da *Mimosa hostilis Benth.*** 2000. 143 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

ARGYROPOULOS, D.S. Quantitative phosphorous-31 NMR analysis of six soluble lignins. **Journal of Wood Chemistry Technology**, v. 14, p. 65-82, 1994.

ARGYROPOULOS, D. S.; JURASEK, L.; KRISTOFOVA, L.; XIA, Z.; SUN, Y.; PAULUS, E. Abundance and reactivity of dibenzodioxocins in softwood lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 658-666, 2002.

ASHORI, A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4661-4667, 2008.

ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Polypropylene cellulose-based composites: the effect of bagasse reinforcement and polybutadiene isocyanate treatment on the mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 1684-1689, 2009.

ASS, Beatriz Aparecida Pereira. **Estudo da dissolução e acetilação da celulose de linter em DMAc/LiCl e DMSO/TBAF.3H₂O**. 2004. 167 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N, N-dimethylacetamid/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 19-29, 2006.

BARBOSA JUNIOR, Vilmar. **Taninos como macromonômero na síntese de polímeros fenólicos visando a preparação de compósitos reforçados com material de origem vegetal**. 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

BAX, B.; MÜSSIG, J. Impact and tensile properties of PLA/cordenka and PLA/flax composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1601-1607, 2008.

BEHZAD, T.; SAIN, M. Finite element modeling of polymer curing in natural fiber reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 1666-1673, 2007.

BELGACEM, M. N.; CZEREMUSZKIN, G.; SAPIEHA, S.; GANDINI, A. Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography. **Cellulose**, v. 2, p. 145-157, 1995.

BELGACEM, M. N.; BLAYO, A.; GANDINI, A. Surface characterization of polysaccharides, lignins, printing ink pigments, and ink fillers by inverse gas chromatography. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 182, p. 431-436, 1996.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the surface of fibers and powders. In: **INTERFACIAL Phenomena in Chromatography**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 41-124.

BESSADOK, A.; LANGEVIN, D.; GOUANVÉ, F.; CHAPPEY, C. ROUDESLI, S.; MARAIS, S. Study of water sorption on modified Agave fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 74-85, 2009.

BISANDA, E. T. N.; OGOLA, W. O.; TESH, J. V. Characterization of tannin resin blends for particle board applications. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 593-598, 2003.

BOURMAUD, A.; BAILEY, C. Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 297-305, 2009.

BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, p. 967-979, 1992.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

CAMPANA-FILHO, S. P. C.; FROLLINI, E.; CURVELO, A. A. S. Organosolv delignification of lignocelulosic materials: preparation and characterization of lignin and cellulose derivatives. In: LEÃO, A.L.; CARVALHO, F.X.; FROLLINI, E. (Eds.). **Lignocelulosic-plastics composites**. São Paulo: USP/UNESP, 1997. p. 163-178.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Cromatografia de exclusão por tamanho. In: CANEVAROLO JUNIOR, S.V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004a. p. 117-145.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: CANEVAROLO JUNIOR, S.V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004b. p. 263-284.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P.R.; STUMBORG, M.; HUNEAULT, M.A. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 3804-3810, 2008.

CHAWLA, K. K. **Fibrous materials**. New York: Springer, 1998. p. 1-129.

CHOW, C. P. L.; XING, X. S.; LI, R. K. Y. Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 306-313, 2007.

CIACCO, Gabriela Teixeira. **Celulose de sisal e bagaço de cana-de-açúcar: esterificação em meio homogêneo**. 2003. 153 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. **The structure and properties of polymeric materials**. London: The Institute of Materials, 1993. p. 123-124.

COMYN, J. **Polymer permeability**. New York: Springer, 1985. p. 1-35.

COOK, W. D.; SCOTT, T. F.; QUAY-THEVENON, S.; FORSYTHE, J. S. Dynamic mechanical thermal analysis of thermally stable and thermally reactive network polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1348-1359, 2004.

CRESTINI, C.; ARGYROPOULOS; D.S. Structural analysis of wheat straw lignin by quantitative ³¹P and 2D NMR spectroscopy. The occurrence of ester bonds and α -O-4 substructures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 1212-1219, 1997.

D'ALMEIDA, J. R. M. Analysis of cost and flexural strength performance of natural fiber-polyester composites. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 40, p. 205-215, 2001.

DANIELSON, B.; SIMONSEN, R. Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1. Partial replacement of phenol by kraft lignin in phenol formaldehyde adhesives for plywood. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 12, p. 923-939, 1998.

DAS, M.; PAL, A.; CHAKRABORTY, D. Effects of mercerization of bamboo strips on mechanical properties of unidirectional bamboo-novolac composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 238-244, 2006.

- DAS, M.; CHAKRABORTY, D. Role of mercerization of the bamboo strips on the impact properties and morphology of unidirectional bamboo strips-novolac composites. **Polymer Composites**, v. 28, p. 57-60, 2007.
- DASH, S.; SAHA, A. K.; CHOUDHURY, P. K.; BASAK, R. K.; MITRA, B. C.; TODD, T.; LANG, S. Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 1652-1661, 2000.
- DIDDENS, I.; MURPHY, B.; KRISCH, M.; MÜLLER, M. Anisotropic elastic properties of cellulose measured using inelastic X-ray scattering. **Macromolecules**, v. 41, p. 9755-9759, 2008.
- DOHERTY, W.; HALLEY, P.; EDYE, L.; ROGERS, D.; CARDONA, F.; PARK, Y.; WOO, T. Studies on polymers and composites from lignin and fiber derived from sugar cane. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 18, p. 673-678, 2007.
- EL MANSOURI, N. -E.; PIZZI, A.; SALVADO, J. Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 1690-1699, 2007.
- EL-TAYEB, N. S. M. A study on the potential of sugarcane fibers/polyester composites for tribological applications. **Wear**, v. 265, p. 223-235, 2008.
- ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, p. 1267-1276, 2004.
- FAIX, O.; GRUNWALD, C.; BEINHOFF, O. Determination of phenolic hydroxyl group content of milled wood lignins (MWL's) from botanical origins using selective aminolysis, FT-IR, ¹H NMR and UV spectroscopy. **Holzforschung**, v. 46, p. 525-532, 1992.
- FEKETE, E.; MÓCZÓ J.; PUKÁNSZKY, B. Determination of the surface characteristics of particulate fillers by inverse gas chromatography at infinite dilution: a critical approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 143-152, 2004.
- FENGEL, D; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.
- FOO, L. Y. Condensed tannins: co-occurrence of procyanidins, prodelphinidins and profisetinidins in the heartwood of acacia baileyana. **Phytochemistry**, v. 23, p. 2915-2918, 1984.
- FOWLER, P. A.; HUGHES, J. M.; ELIAS, R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1781-1789, 2006.
- FROLLINI, Elisabete. **Lignina como substituta parcial do fenol em espumas e compositos reforçados com fibras lignocelulosicas**. 2002. 238 f. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FROLLINI, E.; OLIVEIRA, F. B.; RAMIRES, E. C.; BARBOSA JUNIOR, V. **Compósitos baseados em taninos, processo de produção e uso do mesmo**. BR n. PI 0.801.091-9, 24 mar. 2008.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2000. 247 p.

GEETHAMMA, V. G.; MATHEW, K. T.; LAKSHMINARAYANAN, R.; THOMAS, S. Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. **Polymer**, v. 39, p. 1483-1491, 1998.

GEETHAMMA, V. G.; KALAPRASAD, G.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, p. 1499-1506, 2005.

GEORGOPOULOS, S. T.; TARANTILI, P. A.; AVGERINOS, E.; ANDREOPOULOS, A. G.; KOUKIOS, E. G. Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 303-312, 2005.

GHOSH, N. N.; KISKAN, B.; YAGCI, Y. Polybenzoxazines – new high performance thermosetting resins: synthesis and properties. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1344-1391, 2007.

GOMES, A.; MATSUO, T.; KOICHI, G.; OHGI, J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 1811-1820, 2007.

GONÇALVES, M. C. Microscopia eletrônica de varredura. In: CANEVAROLO JUNIOR, S.V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 165-175.

GOUANVÉ, F.; MARAIS, S.; BESSADOK, A.; LANGEVIN, D.; MÉTAYER, M. Kinetics of water sorption in flax and PET fibers. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 586-598, 2007.

GRANATA, A.; ARGYROPOULOS, D.S. 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, p. 1538-1544, 1995.

GRENIER-LOUSTALOT, M. F.; LARROQUE, S.; GRENIER, P.; LECA, J. P.; BEDEL, D. Phenolic resins: 1. mechanisms and kinetics of phenol and of the first polycondensates toward formaldehyde in solution. **Polymer**, v. 35, p. 3046-3054, 1994.

GUETTÉ, J. P.; MATTIODA, G.; METIVIER, B. Le glyoxal, une molécule très fonctionnelle. I. Préparations, propriétés. **L'actualité Chimique**, maio, p. 23-31, 1982.

GUTIERREZ, M. C.; RUBIO, J.; RUBIO, F.; OTEO, J. L. Inverse gas chromatography: a new approach to the estimation of specific interactions. **Journal of Chromatography A**, v. 845, p. 53-66, 1999.

GUTIÉRREZ, M. C.; OSUNA, S.; BARÁIBAR, I. Solid surface mapping by inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1087, p. 142-149, 2005.

- HABIBI, Y.; GOFFIN, A.L.; SCHILTZ, N.; DUQUESNE, E.; DUBOIS, P.; DUFRESNE, A. Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 5002-5010, 2008.
- HAGE JUNIOR, E. Resistência ao Impacto. In: CANEVAROLO JUNIOR, S.V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 361-384.
- HARISH, S.; MICHAEL, D. P.; BENSELY, A.; LAL, D. M.; RAJADURAI, A. Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. **Materials Characterization**, v. 60, p. 44-49, 2009.
- HERAKOVICH, C. T. **Mechanics of fibrous composites**. New York: Wiley, 1998. p. 1-7.
- HEMAIS, C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, p. 107-114, 2003.
- HENG J. Y. Y.; PEARSE, D. F.; THIELMANN, F.; LAMPKE, T.; BISMARCK, A. Methods to determine surface energies of natural fibres: a review. **Composites Interfaces**, v. 14, p. 581-604, 2007.
- HIRAYAMA, T.; YAMADA, N.; NOHARA, N.; FUKUI, S. The existence of the 1,2-dicarbonyl compounds glyoxal, methyl glyoxal and diacety in autoxidised edible oils. **Journal of the Science of Food and Agricultural**, v. 35, p. 1357-1362, 1984.
- HOAREAU, William. **Valorisation de la bagasse de canne a sucre. Chimie, photochimie et élaboration de panneaux et composites**. 2005. 208 f. Tese (Doutorado) – L'Université de la Reunion – Ecole Doctorale Interdisciplinaire, Bordeaux, France, 2005.
- HOAREAU, W.; OLIVEIRA, F. B.; STEPHANE, G.; FROLLINI, E; CASTELLAN, A. Fiberboards based on sugarcane bagasse lignin and fibers. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 291, p. 829-839, 2006.
- HRISTOV, V. N.; LACH, R.; GRELLMANN, W. Impact fracture behavior of modified polypropylene/wood fiber composites. **Polymer Testing**, v. 23, p. 581-589, 2004.
- IYIM, T. B. Modification of high ortho novolac resin with diacids to improve its mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 46-52, 2007.
- JACOB, M.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K. T. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 955-965, 2004.
- JACOB, M.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. Water sorption studies of hybrid biofiber-reinforced natural rubber biocomposites. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2969-2979, 2005.
- JANDURA, P.; RIEDL, B.; KOKTA, B. Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, p. 387-394, 2000.
- JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343-364, 2008.

- JOHN, M. J.; FRANCIS, B.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 352-263, 2008.
- JOSHI, S. V.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, p. 371-376, 2004.
- KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M. Studies on thermal characterization of lignin: Substituted phenol formaldehyde resin as wood adhesives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, p. 993-1000, 2007.
- KLEINERT, M.; BARTH, T. Phenol from lignin. **Chemical Engineering and Technology**, v. 31, p. 736-745, 2008.
- KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry: fundamentals and analytical methods**. New York: Wiley-VCH, 1998. 222 p.
- KNOP, A.; PILATO, L. A. **Phenolic resins**. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 313 p.
- KU, H.; ROGERS, D.; DAVEY, R.; CARDONA, F.; TRADA, M. Fracture toughness of phenol formaldehyde composites: pilot study. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 17, p. 85-90, 2008.
- KUMAR, M. N. S.; SIDDARAMAIAH Water absorption behavior of acrylonitrile-butadiene (NBR) latex impregnated jute nonwoven fabric composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 2045-2050, 2006.
- LAI, W. L.; MARIATTI, M. The properties of woven betel palm (areca catechu) reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastic and Composites**, v. 27, p. 925-935, 2008.
- LEE, W. J.; LAN, W. C. Properties of resorcinol-tannin-formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 257-264, 2006.
- LEI, H.; PIZZI, A.; DU, G. Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 203-309, 2008.
- LEMAN, Z.; SAPUAN, S. M.; SAIFOI, A. M.; MALEQUE, M. A.; AHMAD, M. M. H. M. Moisture absorption behavior of sugar palm fiber reinforced epoxy composites. **Materials and Design**, v. 29, p. 1666-1670, 2008.
- LI, Y.; MAI, Y.-W.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 2037-2055, 2000.
- LI, K.; GENG, X.; SIMONSEN, J.; KARCHESY, J. Novel wood adhesives from condensed tannins and polyethylenimine. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 24, p. 327-333, 2004.

- LI, Y.; HU, C.; YU, Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 570-578, 2008.
- LIN, T. L.; JANG, B. Z. Fracture behavior of hybrid composites containing both short and continuous fiber. **Polymer Composites**, v. 11, p. 291-300, 1990.
- LIU, Q.; WANG, S.; ZHENG, Y.; LUO, Z.; CEN, K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, p. 170-177, 2008.
- LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial application of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, p. 39-48, 2002.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. p. 191-284.
- LUUKKO, P.; ALVILA, L.; HOLOPAINEN, T.; RAINIO, J.; PAKKANEN, T. T. Optimizing the conditions of quantitative ¹³C-NMR spectroscopy analysis for phenol-formaldehyde resol resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, p. 1805-1812, 1998.
- LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JUNIOR, A. P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 1455-1461, 2007.
- MA, H.; WEI, G.; LIU, Y.; ZHANG, X.; GAO, J.; HUANG, F.; TAN, B.; SONG, Z.; QIAO, J. Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin. **Polymer**, v. 46, p. 10568-10573, 2005.
- MADHAN, B.; MURALIDHARAN, C.; JAYAKUMAR, R. Study on the stabilization of collagen with vegetable tannins in the presence of acrylic polymer. **Biomaterials**, v. 23, p. 2841-2847, 2002.
- MALLICK, P. K. **Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 1-2.
- MANFREDI, L. B.; RODRÍGUEZ, E. S.; PRZYBYLAK, M. W.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 255-261, 2006.
- MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgar Blucher, 1991. p. 1-68.
- MARIANI, P. D. S. C.; ALLGANER, K.; OLIVEIRA, F. B.; CARDOSO, E. J. B. N.; INNOCENTINI-MEI, L. H. Effect of soy protein isolated on the thermal, mechanical and morphological properties of poly(ε-caprolactone) and corn starch blends. **Polymer Testing**, v. 28, p. 824-829, 2009.
- MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 2014-2025, 2005.

MATHUR, V. K. Composites materials from local resources. **Construction and Building Materials**, v. 20, p. 470-477, 2006.

MATSUSHITA, Y.; WADA, S.; FUKUSHIMA, K.; YASUDA, S. Surface characteristics of phenol-formaldehyde-lignin resin determined by contact angle measurement and inverse gas chromatography. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 115-121, 2006.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: engineering and science**. New York: CRC Press, 1994. p. 3-12.

MATTIODA, G.; METIVIER, B.; GUETTE, J.-P. Le glyoxal, une molécule très fonctionnelle. II. Utilisations industrielles. **L'actualité Chimique**, junho-julho, p. 33-40, 1982.

MEDEIROS, E. S.; AGNELLI, J. A. M.; JOSEPH, K.; CARVALHO, L. H.; MATTOSO, L. H. C. Mechanical properties of phenolic composites reinforced with jute/cotton hybrid fabrics. **Polymer Composites**, v. 26, p. 1-11, 2005.

MEGIATTO JUNIOR, Jackson Dirceu. **Fibras de sisal: estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica**. 2006. 267 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MEGIATTO JUNIOR, J. D.; OLIVEIRA, F. B.; ROSA, D. S.; GARDRAT, C.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Renewable resource as reinforcement of polymeric matrices: composites based on phenolic thermosets and chemically modified sisal fibers. **Macromolecular Bioscience**, v. 7, p. 1121-1131, 2007a.

MEGIATTO JUNIOR, J. D.; HOAREAU, W.; GARDRAT, C.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Sisal fibers: surface chemical modification using reagent obtained from a renewable source; characterization of hemicellulose and lignin as model study. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 8576-8584, 2007 b.

MEGIATTO JUNIOR, J. D.; SILVA, C. G.; ROSA, D. S.; FROLLINI, E. Sisal chemically modified with lignins: correlation between fibers and phenolic composites properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1109-1121, 2008.

MEGIATTO JUNIOR, J. D.; SILVA, C. G.; RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Thermoset matrix reinforced with sisal fibers: effect of the cure cycle on the properties of the biobased composite. **Polymer Testing**, v. 28, p. 793-800, 2009.

MEGIATTO JUNIOR, J. D.; RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Phenolic matrices and sisal fibers modified with hydroxyl terminated polybutadiene rubber: Impact strength, water absorption, and morphological aspects of thermoset and composites. **Industrial Crops and Products**, v. 31, p. 178-184, 2010.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F. J. **Tecnologia dos plásticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 200 p.

MILCZEWSKA, K.; VOELKEL, A. Characterization of the interactions in polymer-filler systems by inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 969, p. 255-259, 2002.

MISHRA, S.; NAIK, J. B.; PATIL, Y. P. The compatibilising effect of maleic anhydride on swelling and mechanical properties of plant-fiber-reinforced novolac composites. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 1729-1735, 2000.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276/277, p. 1-24, 2000.

MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Dynamic and steady state viscoelastic behavior and morphology of MAPP treated PP/sisal composites. **Materials Science & Engineering A**, v. 443, p. 202-208, 2007.

MOSIEWICKI, M. A.; ARANGUREN, M. I.; CURVELO, A. A. S.; BORRAJO, J. Effect of natural rubber on wood-reinforced tannin composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 1825-1832, 2007.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 274-278, 2004.

MU, Q.; WEI, C.; FENG, S. Studies on mechanical properties of sisal fiber/phenol formaldehyde resin in-situ composites. **Polymer Composites**, v. 30, p. 131-137, 2009.

MUELLER-HARVEY, I. Analysis of hydrolysable tannins. **Animal Feed Science and Technology**, v. 91, p. 3-20, 2001.

MUKHOPADHYAY, P. ; SCHREIBER, H. P. Aspects of acid-base interactions and use of inverse gas chromatography (Review). **Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 100, p. 47-71, 1995.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H; SILVA, M. L. C. P.; CRUZ, T. G.; SARON, C. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 214-219, 2009.

MURAYAMA, T. **Dynamic mechanical analysis of polymeric material**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1982. p. 1-4.

NAPOLITANO, B. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; SUAREZ, J. C. M. Compósito de Borracha Natural ou Policloropreno e Celulose II: Influência do Tamanho de Partícula. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 223-229, 2004.

NDAZI, B.; TESHAI, J. V.; KARLSSON, S.; BISANDA, E. T. N. Production of rice husks composites with *Acacia mimos*a tannin-based resin. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 6978-6983, 2006.

NICOLAI, F. N. P.; BOTARO, V. R.; CUNHA LINS, V. F. Effect of saline degradation on the mechanical properties of vinyl ester matrix composites reinforced with glass and natural fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 2494-2502, 2008.

OLIVEIRA, F. B.; GARDRAT, C.; ENJALBAL, C.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Phenol-furfural resins to elaborate composites reinforced with sisal fibers; molecular analysis of resin and properties of composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 2291-2303, 2008.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Effect of tannins on phosphate removal using alum. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 27, p. 227-236, 2003.

PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Compósitos de Matriz Termofixa Fenólica Reforçada com Fibras Vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p.170-176, 1999.

PAIVA, Jane Maria Faulstich. **Compósitos de Matrizes Termorrígidas Fenólicas e Lignofenólicas Reforçadas com Fibras Vegetais**. 2001. 266 f. Tese (Doutorado) – Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais - IQSC/EESC/IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Sugarcane bagasse reinforced phenolic and lignophenolic composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 880-888, 2002.

PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E.; PARDINI, L. C. Carbon fiber reinforced carbon composites from renewable sources. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 43, p. 1187-1211, 2004.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 291, p. 405-417, 2006.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Studies on the water absorption properties of short hemp-glass fiber hybrid polypropylene composites. **Journal of Composite Materials**, v. 41, p. 1871-1883, 2007.

PARK, Y.; DOHERTY, W. O. S.; HALLEY, P. J. Developing lignin-based resin coatings and composites. **Industrial Crops and Products**, v. 27, p. 163-167, 2008.

PEÑA, C.; LARRAÑAGA, M.; GABILONDO, N.; TEJADO, A.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Synthesis and characterization of phenolic novolacs modified by chestnut and mimosa tannin extracts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 4412-4419, 2006a.

PEÑA, C.; MARTIN, M. D.; TEJADO, A.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Curing of phenolic resins modified with chestnut tannin extract. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 2034-2039, 2006b.

PÉREZ, J. M.; OLIET, M.; ALONSO, M. V.; RODRÍGUEZ, F. Cure kinetics of lignin-novolac resins studied by isoconversional methods. **Thermochimica Acta**, v. 487, p. 39-42, 2009.

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: Marcel Dekker, 1994. p. 156-166.

PIZZI, A.; SIMON, C.; GEORGE, B.; PERRIN, D.; TRIBOULOT, M. C. Tannin antioxidant characteristics in leather versus leather light stability: Models, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1030-1040, 2004.

POINT, J. J. A new theoretical approach of the secondary nucleation at high supercooling. **Macromolecules**, v. 12, p. 768-771, 1979.

POTHAN, L. A.; THOMAS, S. Effect of hybridization and chemical modification on the water-absorption behavior of banana fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3856-3865, 2004.

PRICE, G. J.; PASTOR, M. L.; TOWO, A. N.; ANSELL, M. P.; PACKHAM, D. E. Shear strength at sisal fibre-polyester resin interfaces: use of inverse gas chromatography to study pretreatment effects. **Composites Interfaces**, v. 14, p. 21-31, 2007.

RAJULU, A. V.; DEVI, R. R. Tensile properties of ridge gourd/phenolic composites and glass/ridge gourd/phenolic hybrid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 26, p. 629-638, 2007.

RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Sisal fibers reinforced composites: lignin and tannin as a partial phenol substitute in thermoset matrix. In: MACRO 2006; INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES, 41., 2006, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: IUPAC, 2006. p. 1-4.

RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Celuloses como agente de reforço de matriz lignofenólica e taninofenólica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: ABPol, 2007. p. 1-10.

RAMIRES, Elaine Cristina. **Fibras naturais como agente de reforço de matriz polimérica termorrígida fenólica baseada em tanino e lignina: desenvolvimento de biocompósitos**. São Carlos: IQSC-USP, 2007. 95 p. (Segundo Relatório Científico enviado a FAPESP – novembro de 2006 a julho de 2007).

RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Renewable resource as reinforcement of lignophenolic and tanninphenolic matrices. In: CONFERENCE OF SCIENCE AND WOOD INDUSTRIES, 9., 2008, Bordeaux-France. **Proceedings...** Bordeaux: ARBORA, 2008. p. 1-9.

RAMIRES, E. C.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Composites based on materials obtained from natural resources: Glyoxal-phenol thermoset matrix reinforced with sisal fiber. In: CONFERENCE OF SCIENCE AND WOOD INDUSTRIES, 9., 2008, Bordeaux-France, **Proceedings...** Bordeaux: ARBORA, 2008. p. 1-8.

RAMIRES, E. C.; GARDRAT, C.; MEGIATTO JUNIOR, J. D.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Biocompósitos a partir de matriz glioxal-fenol reforçada com celulose microcristalina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2007, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABPol, 2009. p. 1-10.

RAMIRES, E. C.; MEGIATTO JUNIOR, J. D.; GARDRAT, C.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Biobased composites from glyoxal-phenolic resins and sisal fibers. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1998-2006, 2010.

- RAMOS, L. A.; FROLLINI, E.; HEINZE, T. Carboximetilation of cellulose in the new solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 256-267, 2005.
- RAMOS, Ludimila de Araújo. **Correlação entre propriedades físico-químicas de celuloses e sua solubilização e derivatização em LiCl/DMAc e DMSO/TBAF.3H₂O**. 2005. 236 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- RAY, D.; SARKAR, B. K.; RANA, A. K.; BOSE, N. R. The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 32, p. 119-127, 2001.
- RAZERA, I. A.; FROLLINI, E. Composites based on jute fibers and phenolic matrices: properties of fibers and composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1077-1085, 2004.
- RAZERA, Ilce Aiko Tanaka. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2006. 168 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- RICHARDSON, M. O. W.; ZHANG, Z. Y. Experimental investigation and flow visualisation of the resin transfer mould filling process for non-woven hemp reinforced phenolic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 31, p. 1303-1310, 2000.
- ROUISON, D.; SAIN, M.; COUTURIER, M. Resin transfer molding of hemp fiber composites: optimization of the process and mechanical properties of the materials. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 895-906, 2006.
- ROWELL, R. M.; HAN, S. J. Characterization and factors affecting fiber properties. In: FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. (Eds.). **Natural polymers and agrofibers based composites**. São Paulo: USP/UNESP/EMBRAPA, 2000. p. 25-48.
- SANTOS, J. M. R. C. A.; GUTHRIE, J. T. Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: the key-role of inverse gas chromatography. **Materials Science and Engineering**, v. 50, p. 79-107, 2005.
- SARKAR, S.; ADHIKARI, B. Jute felt composite from lignin modified phenolic resin. **Polymer Composites**, v. 22, p. 518-527, 2001.
- SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 1694-1709, 2007.
- SAUNDERS, K. J. **Organic polymer chemistry**. 2. ed. New York: Chapman and Hall, 1988. p. 316-337.
- SAWYER, L. C.; GRUBB, D. T. **Polymer microscopy**. London: Chapman and Hall, 1994. 219 p.

SCARIAH, K. J.; USHA, K. M.; NARAYANASWAMY, K.; SHANMUGAM, K.; SASTRI, K. S. Evaluation of isomeric composition of resol-type phenol formaldehyde matrix resins for silica-phenolic composites and its effect on cure characteristics of the resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 2517-2524, 2003.

SCHRAMM, C.; RINDERER B. Quantitative evaluation of cotton-bound glyoxal in the presence of glycols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 1870-1875, 2003.

SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 933-942, 2001.

SHIBATA, S.; CAO, Y.; FUKUMOTO, I. Flexural modulus of the unidirectional and random composites made from biodegradable resin and bamboo and kenaf fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 640-646, 2008.

SILVA, Cristina Gomes. **Fibras celulósicas têxteis em compósitos de matriz fenólica**. 2006. 161 f. Dissertação (Mestrado) – Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais- IQSC/EESC/IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. p. 93-152.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 425-432, 2009.

SOLEIMANI, M.; TABIL, L.; PANIGRAHI, S.; OPOKU, A. The effect of fiber pretreatment and compatibilizer on mechanical and physical properties of flax fiber-polypropylene composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 16, p. 74-82, 2008.

SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Effect of Chemical Modifications on the Mechanical Performance of Oil Palm Fibre Reinforced Phenol Formaldehyde Composites. In: FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. (Eds.). **Natural Polymers and Composites**. São Carlos: USP/UNESP/EMBRAPA, 2000. p. 349-354.

STANDARD test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics. In: ASTM Standards and Engineering Digital Library, 2002. D256-02.

STANDARD test method for water absorption of plastics. In: ASTM Standards and Engineering Digital Library, 2006. D570-98.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products**, v. 27, p. 202-207, 2008.

SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; WANG, Y. X.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Characteristics of degraded lignins obtained from steam exploded wheat straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 245-256, 2004.

SWAMY, R. P.; MOHAN KUMAR, G. C.; VRUSHABHENDRAPPA, Y.; JOSEPH, V. Study of areca-reinforced phenol formaldehyde composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 23, p. 1373-1382, 2004.

TANAKA, Ilce Aiko. **Estudo de propriedades de compósitos de matriz termorrígida fenólica reforçados com fibra de juta**. 2001. 153 f. Dissertação (Mestrado em Físico Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

TAKAGI, H.; ASANO, A. Effects of processing conditions on flexural properties of cellulose nonofiber reinforced ‘green’ composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 685-689, 2008.

TERAMOTO, N.; SAITOH, M.; KUROIWA, J.; SHIBATA, M.; YOSOMIYA, R. Morphology and mechanical properties of pullulan/poly(vinyl alcohol) blends crosslinked with glyoxal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 2273-2280, 2001.

THIELMANN, F.; BUTLER, D. A.; WILLIAMS, D. R. Characterization of porous materials by finite concentration inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187-188, p. 267-272, 2001.

THIELMANN, F. Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1037, p. 115-123, 2004.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 228-239, 2002.

TITA, Sandra Patrícia da Silva. **Efeito dos tratamentos de superfície das fibras de bagaço de cana-de-açúcar e sisal nas propriedades de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2002. 202 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

TOWO, A. N.; ANSELL, M. P. Fatigue evaluation and dynamic mechanical thermal analysis of sisal fibre-thermosetting resin composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 925-932, 2008.

TRINDADE, W. G.; HOAREAU, W.; RAZERA, I. A. T.; RUGGIERO, R.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Phenolic thermoset matrix reinforced with sugar cane bagasse fibers: Attempt to develop a new fiber surface chemical modification involving formation of quinones followed by reaction with furfuryl alcohol. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 289, p. 728-736, 2004.

TRINDADE, W. G., HOAREAU, W., MEGIATTO, J. D., RAZERA, I. A. T., CASTELLAN, A., FROLLINI, E. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface grafted furfuryl alcohol sugarcane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2485-2496, 2005.

TRINDADE, W. G.; PAIVA, J. M. F.; LEÃO, A. L.; FROLLINI, E. Ionized-air-treated curaua fibers as reinforcement for phenolic matrices. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, p. 521-528, 2008.

TRINDADE, Wanderson Gonçalves. **Influência de modificações químicas e físicas na superfície de fibras de curauá sobre propriedades de compósitos de matriz termorrígida fenólica**. 2005. 121 p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

VÁZQUEZ, G.; GONZÁLES, J.; FREIRE, S.; ANTORRENA, G. Effect of Chemical Modification of Lignin on the Gluebond Performance of Lignin-Phenolic Resins. **Bioresource Technology**, v. 60, p. 191-198, 1997.

VÁZQUEZ, G.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, J.; ANTORRENA G. Curing of a phenol-formaldehyde-tannin adhesive in the presence of wood. Analysis by differential scanning calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 84, p. 651-654, 2006.

VOELKEL, A. Inverse gas chromatography in characterization of surface (Review). **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 72, p. 205-207, 2004.

WANG, M.; WEI, L.; ZHAO, T. A novel condensation-addition-type phenolic resin (MPN): synthesis, characterization and evaluation as matrix of composites. **Polymer**, v. 46, p. 9202-9210, 2005.

WERSTLER, D. D. Quantitative ^{13}C NMR characterization of aqueous formaldehyde resins: 1. phenol-formaldehyde resins. **Polymer**, v. 27, p. 9750-756, 1986.

WIELAGE, B.; LAMPKE, T.; UTSCHICK, H.; SOERGEL, F. Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 139, p. 140-146, 2003.

XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. C. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p. 307-319, 2001.

XUE, Y.; DU, Y.; ELDER, S.; WANG, K.; ZHANG, J. Temperature and loading rate effects on tensile properties of kenaf bast fiber bundles and composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 40, p. 189-196, 2009.

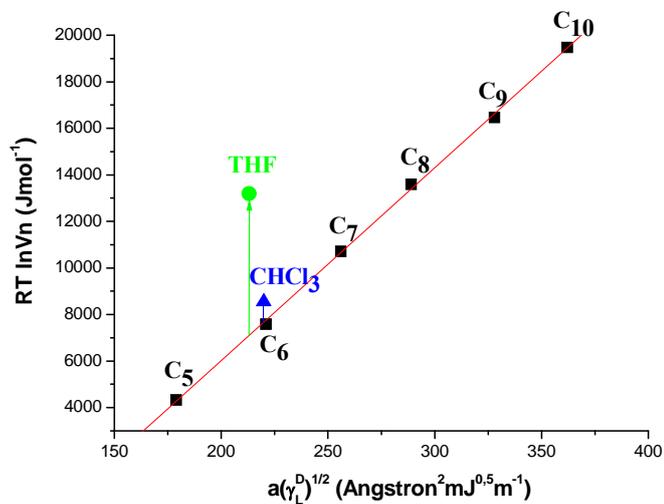
YANG, Q.; DOU, F.; LIANG, B.; SHEN, Q. Studies of cross-linking reaction on chitosan fiber with glyoxal. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 205-210, 2005.

YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; XU, Y. Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: effect of fiber type and loading. **Industrial Crops and Products**, v. 28, p. 63-72, 2008.

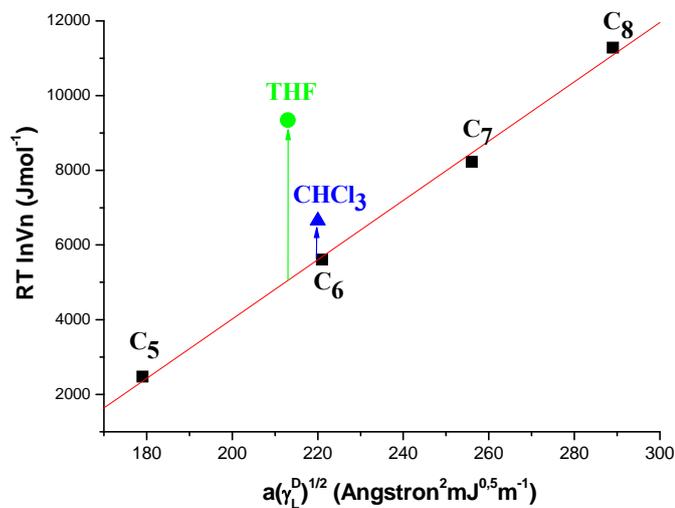
ZÁRATE, C. N.; ARANGUREN, M. I.; REBOREDO, M. M. Thermal degradation of a phenolic resin, vegetable fibers, and derived composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 2977-2985, 2008.

ZHANG, Z.; KLEIN, P.; FRIEDRICH, K. Dynamic mechanical properties of PTFE based short carbon fibre reinforced composites: experimental and artificial neural network prediction. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1001-1009, 2002.

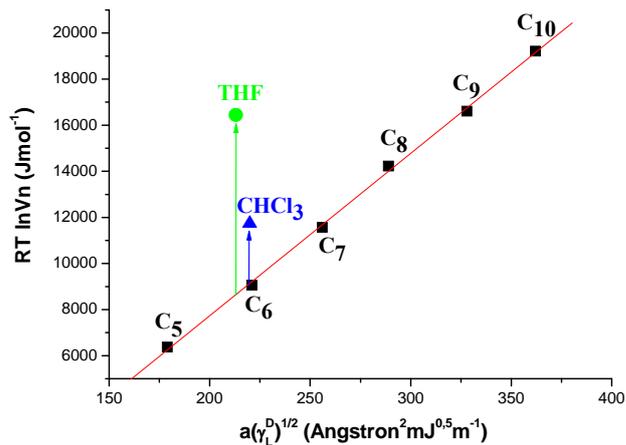
ANEXO 1 – Cromatografia Gasosa Inversa (IGC)



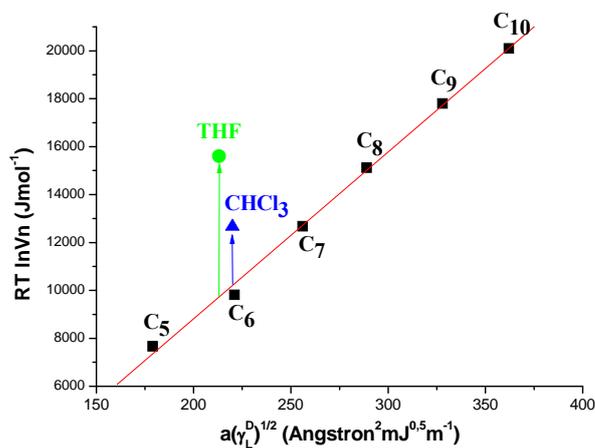
Dados da análise de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com celulose de sisal.



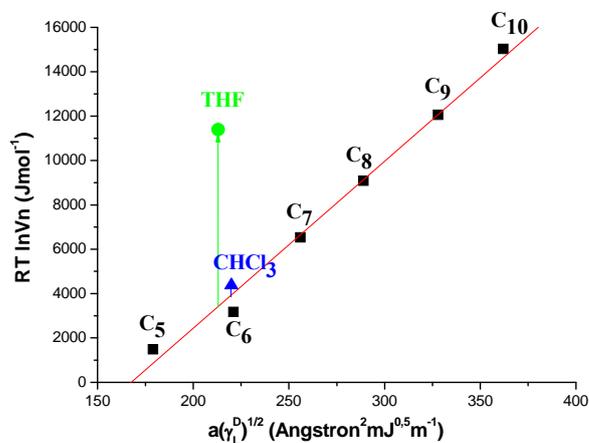
Dados da análise de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com celulose microcristalina.



Dados da análise de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com termorrígido fenólico.



Dados da análise de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com termorrígido lignofenólico.



Dados da análise de cromatografia gasosa inversa referente à coluna preenchida com termorrígido taninofenólico.

ANEXO 2 – Ensaio de Absorção de Água

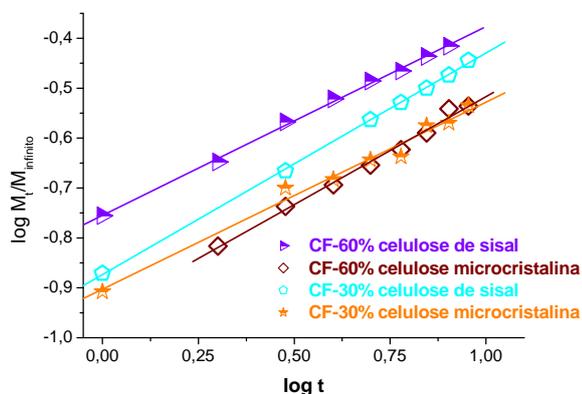


Gráfico de $\log(M_t/M_\infty)$ versus $\log t$, para a determinação de n e k dos compósitos fenólicos (CF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina.

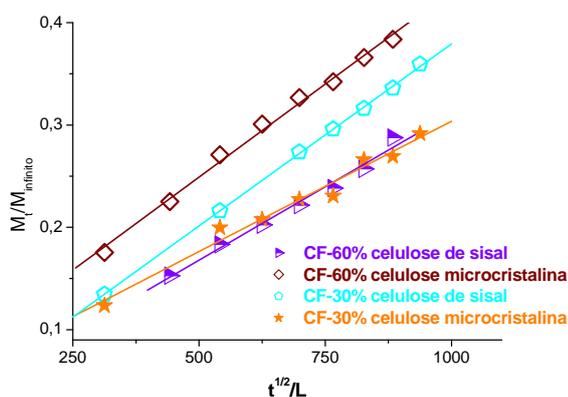


Gráfico de M_t/M_∞ versus $t^{1/2}/L$, para a determinação do coeficiente de difusão, D , compósitos fenólicos (CF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina.

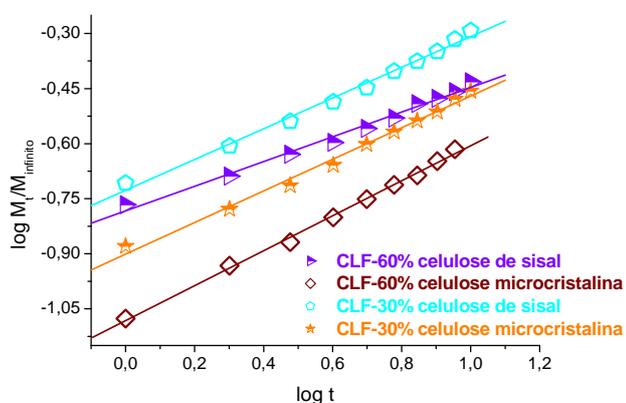


Gráfico de $\log(M_t/M_\infty)$ versus $\log t$, para a determinação de n e k dos compósitos lignofenólicos (CLF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina.

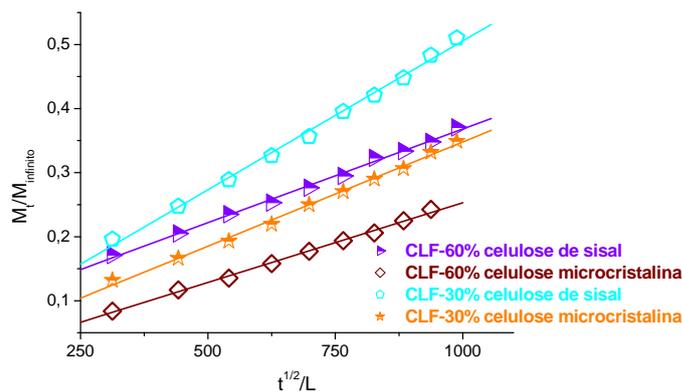


Gráfico de M_t/M_{∞} versus $t^{1/2}/L$, para a determinação do coeficiente de difusão, D , compósitos lignofenólicos (CLF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina.

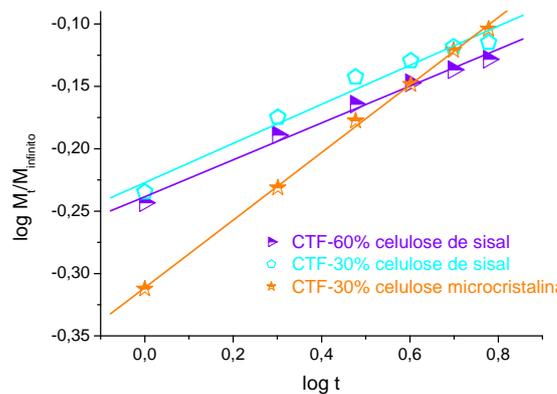


Gráfico de $\log(M_t/M_{\infty})$ versus $\log t$, para a determinação de n e k dos compósitos taninofenólicos (CTF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina.

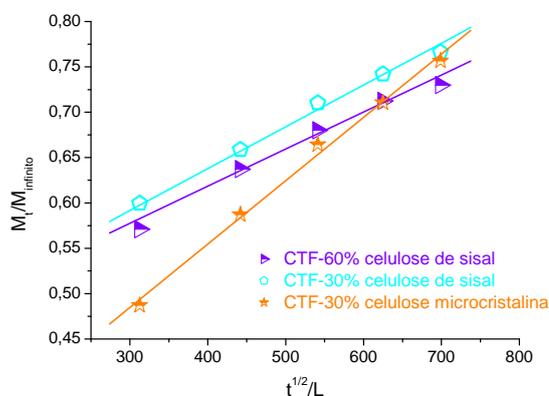


Gráfico de M_t/M_{∞} versus $t^{1/2}/L$, para a determinação do coeficiente de difusão, D , compósitos taninofenólicos (CTF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina.

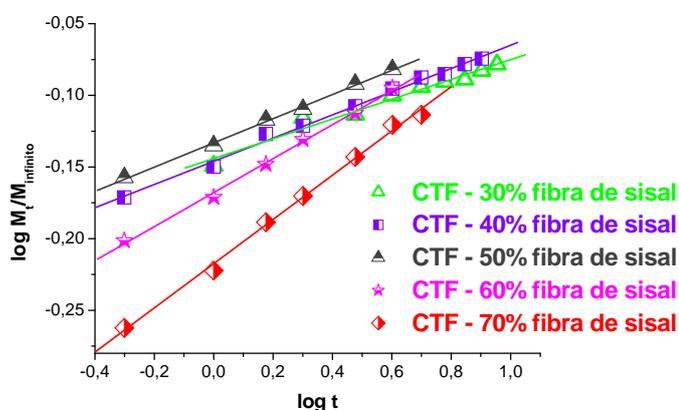


Gráfico de $\log (M_t/M_{\infty})$ versus $\log t$, para a determinação de n e k dos compósitos taninofenólicos (CTF) reforçados com 30 a 70% de fibra de sisal.

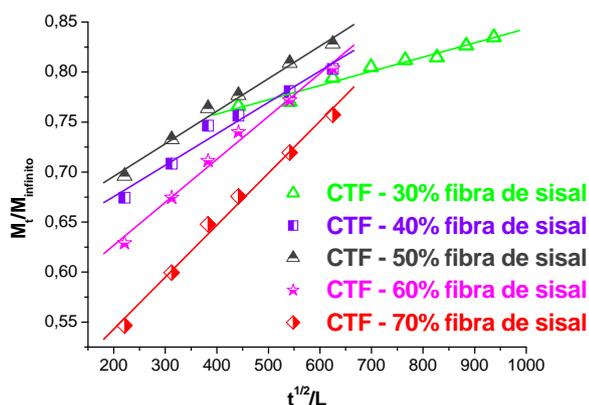


Gráfico de M_t/M_{∞} versus $t^{1/2}/L$, para a determinação do coeficiente de difusão, D , dos compósitos taninofenólicos (CTF) reforçados com 30 a 70% de fibra de sisal.

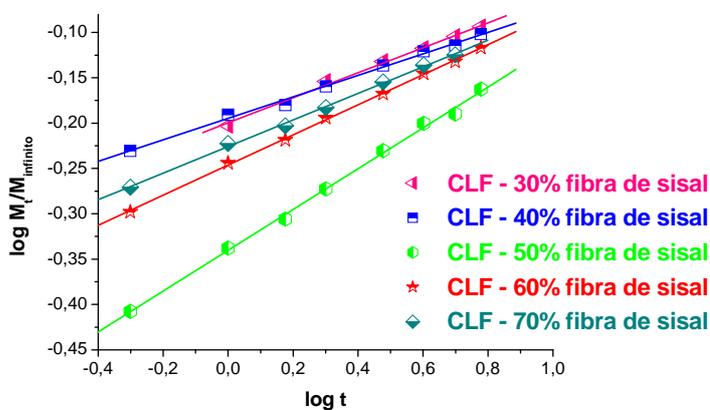


Gráfico de $\log (M_t/M_{\infty})$ versus $\log t$ dos compósitos lignina-formaldeído (CLFO) reforçados com 30 a 70% de fibra de sisal.

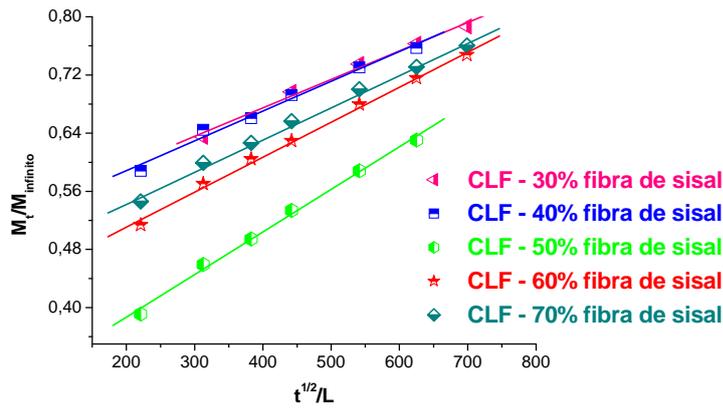
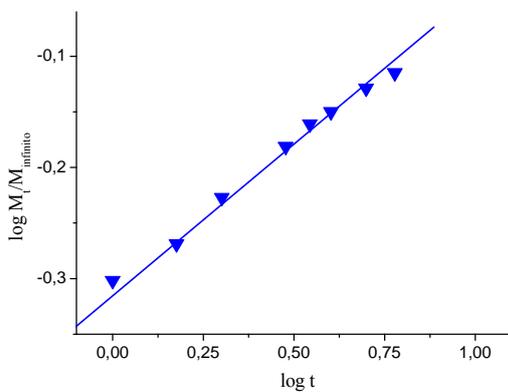
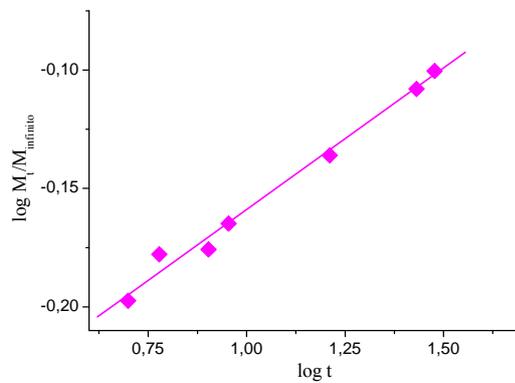


Gráfico de M_t/M_{∞} versus $t^{1/2}/L$ dos compósitos lignina-formaldeído (CLFO) reforçados com 30 a 70% de fibra de sisal.

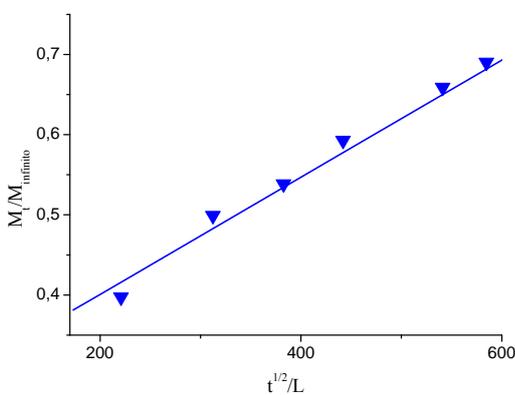


(a)

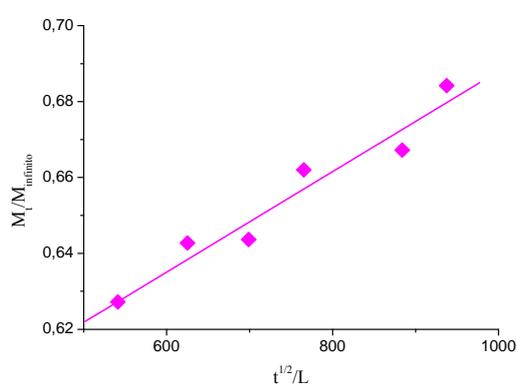


(b)

Gráfico de $\log (M_t/M_{\infty})$ versus $\log t$, para a determinação de n e k dos compósitos glicoxal-fenol reforçados com 30% de fibras de sisal, moldados com: (a) ciclo de cura 1; (b) ciclo de cura 2.



(a)



(b)

Gráfico de M_t/M_{∞} versus $t^{1/2}/L$, para a determinação do coeficiente de difusão, D , dos compósitos glicoxal-fenol reforçados com 30% de fibras de sisal, moldados com: (a) ciclo de cura 1; (b) ciclo de cura 2.

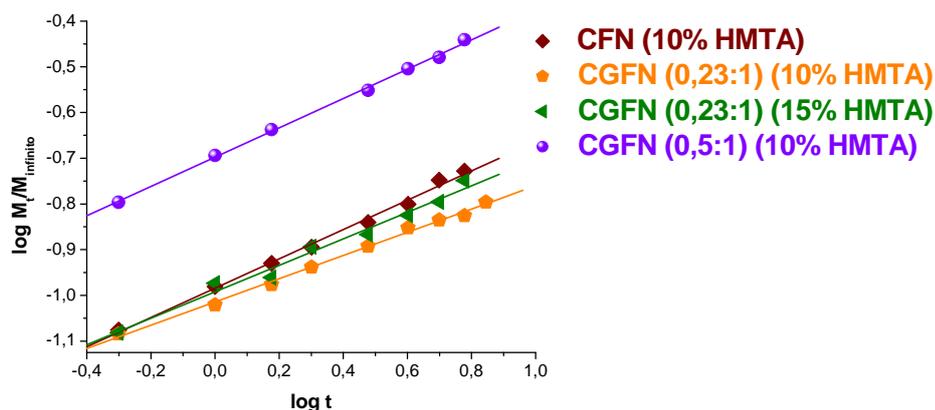


Gráfico de $\log (M_t/M_\infty)$ versus $\log t$ dos compósitos fenólico novolaca (CFN) e glicoxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibra de sisal.

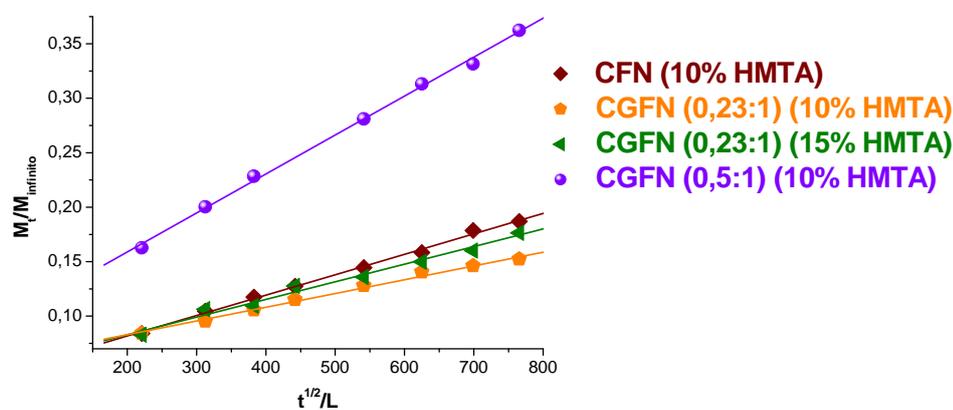


Gráfico de M_t/M_∞ versus $t^{1/2}/L$, para a determinação do coeficiente de difusão (D) dos compósitos fenólico novolaca (CFN) e glicoxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30% de fibra de sisal.

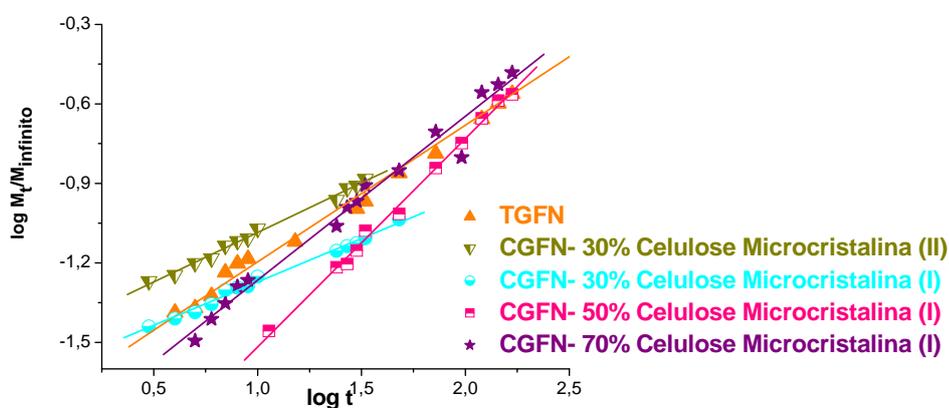


Gráfico de $\log (M_t/M_\infty)$ versus $\log t$ do termorrígido (TGFN) e compósitos glicoxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30, 50 e 70% celulose microcristalina.

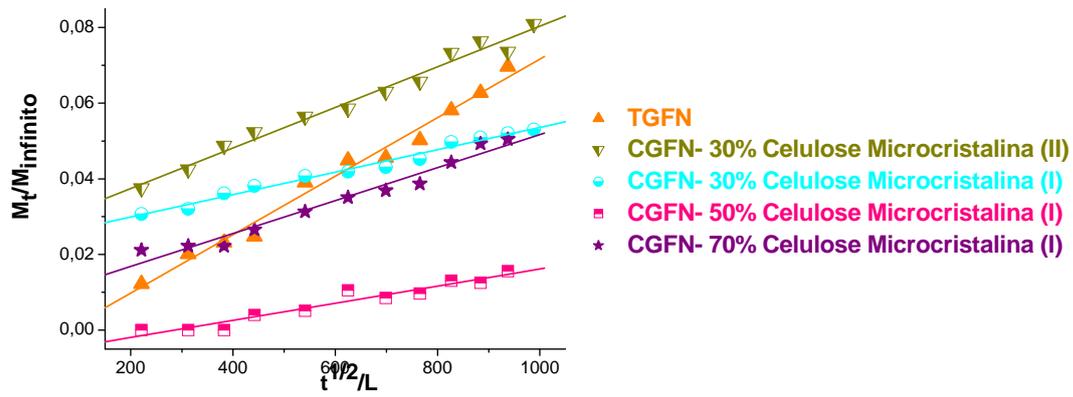
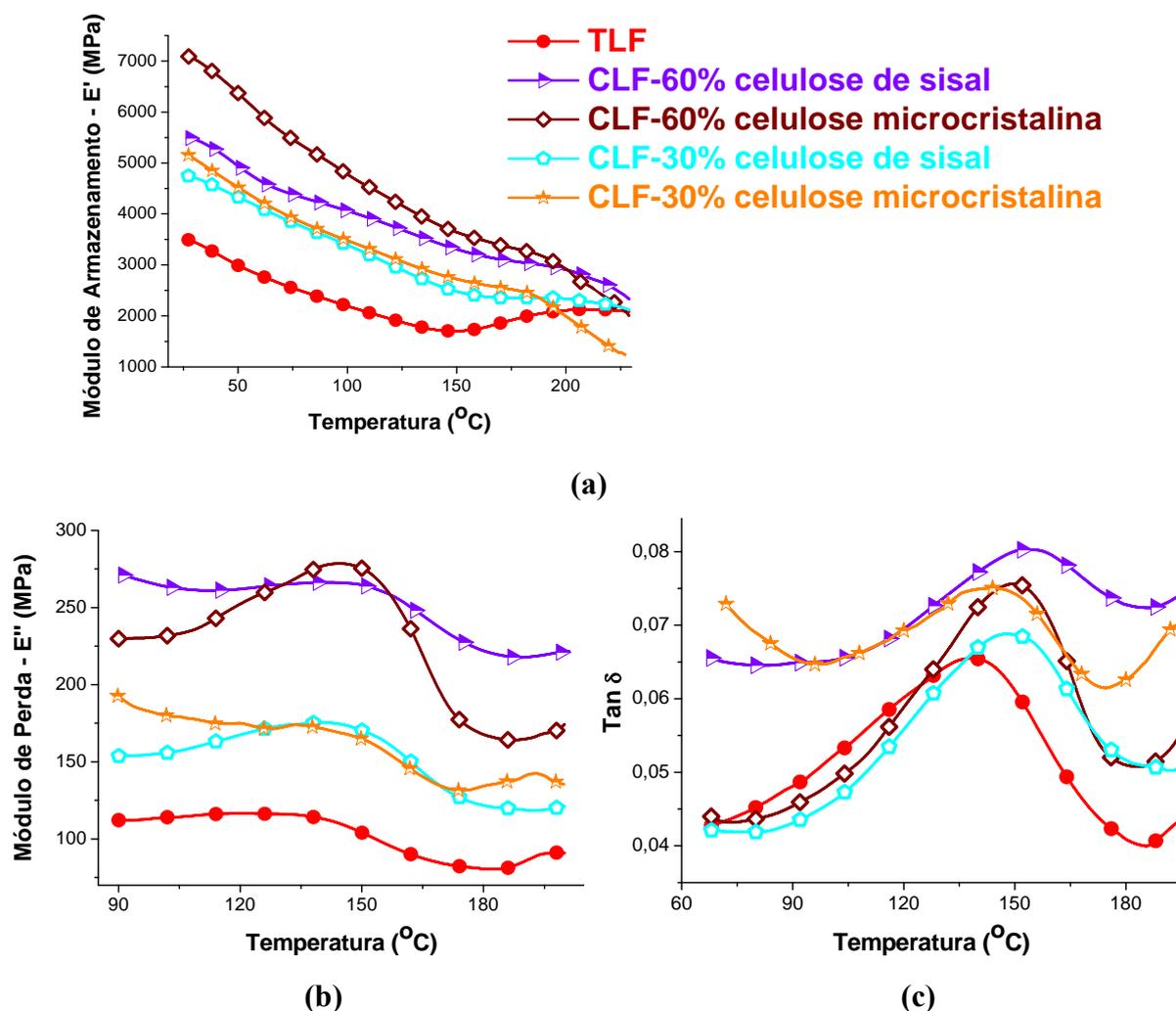
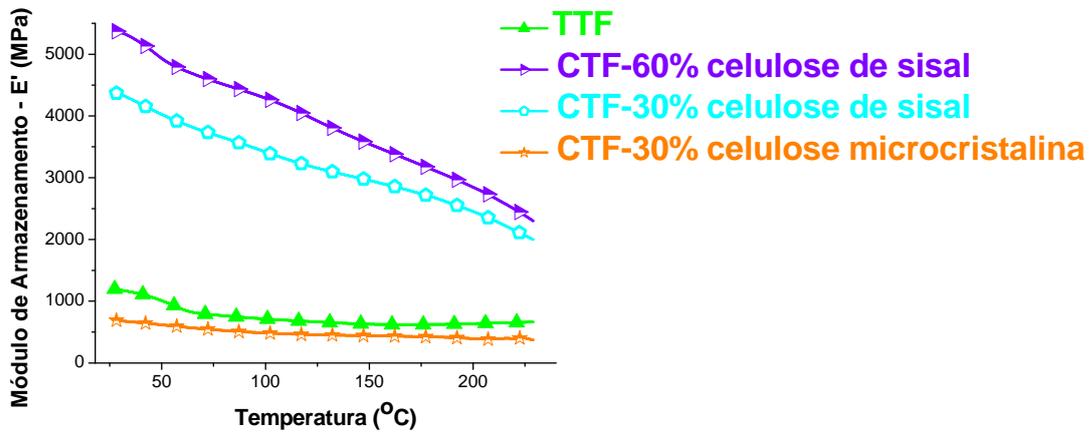


Gráfico de M_t/M_∞ versus $t^{1/2}/L$ do termorrígido (TGFN) e compósitos glicoxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30, 50 e 70% celulose microcristalina.

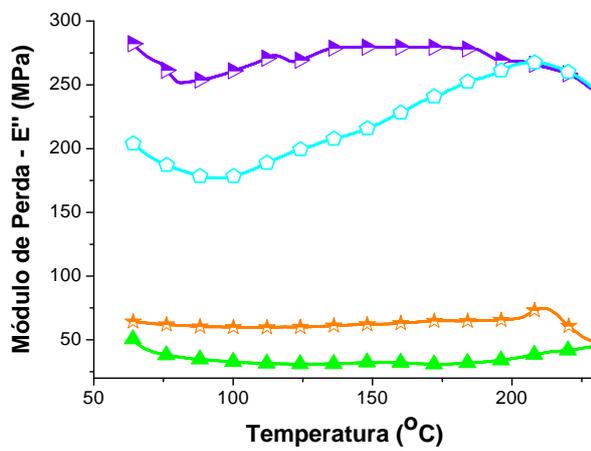
ANEXO 3 – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)



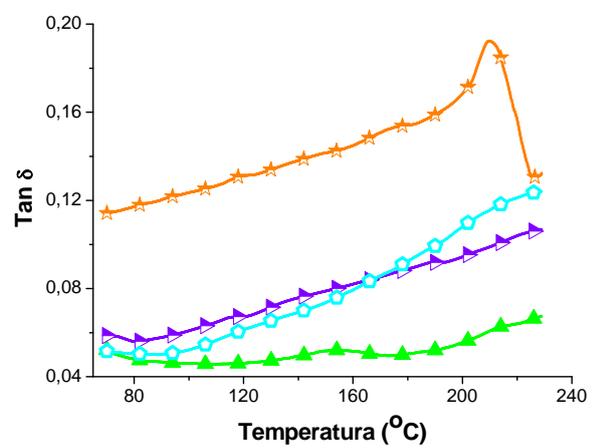
Curvas DMTA do termorrígido (TLF) e compósitos lignofenólicos (CLF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina (a) E' *versus* temperatura; (b) E'' *versus* temperatura; (c) tan δ *versus* temperatura.



(a)



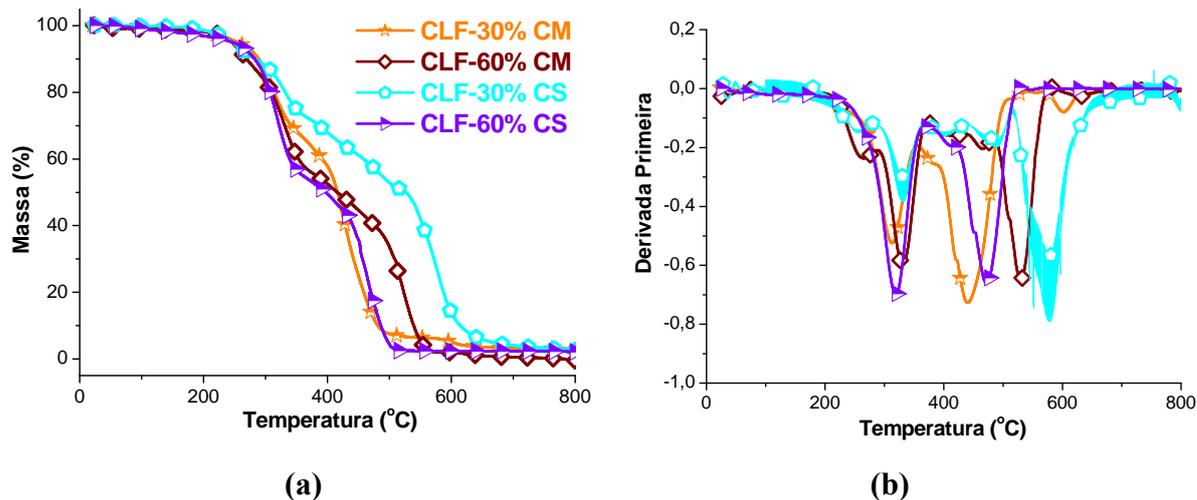
(b)



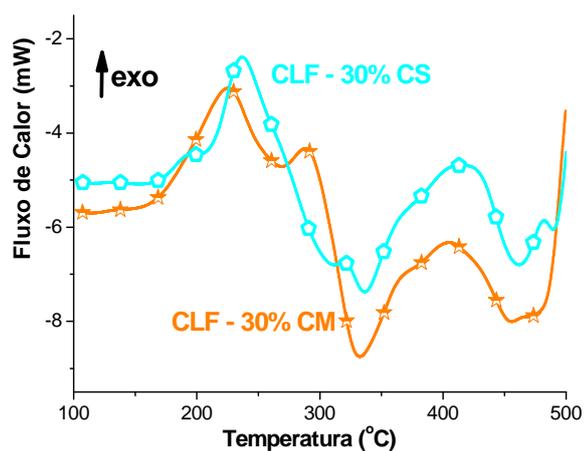
(c)

Curvas DMTA do termorrígido (TTF) e compósitos taninofenólicos (CTF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal e celulose microcristalina (a) E' versus temperatura; (b) E'' versus temperatura; (c) $\tan \delta$ versus temperatura.

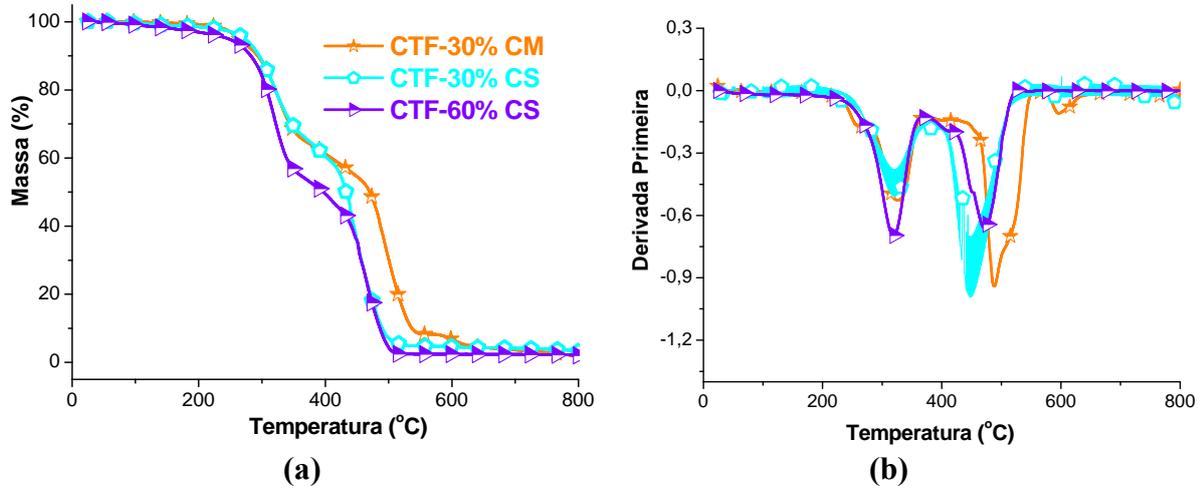
ANEXO 4 – Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)



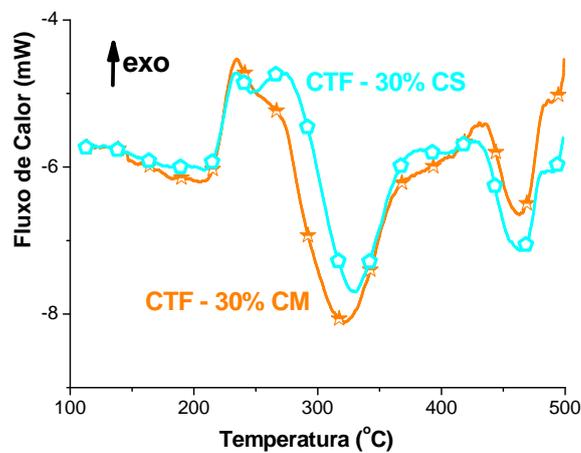
Curvas (a) TG e (b) dTG dos compósitos lignofenólicos (CLF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM) (obtidos em atmosfera de ar sintético (20mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).



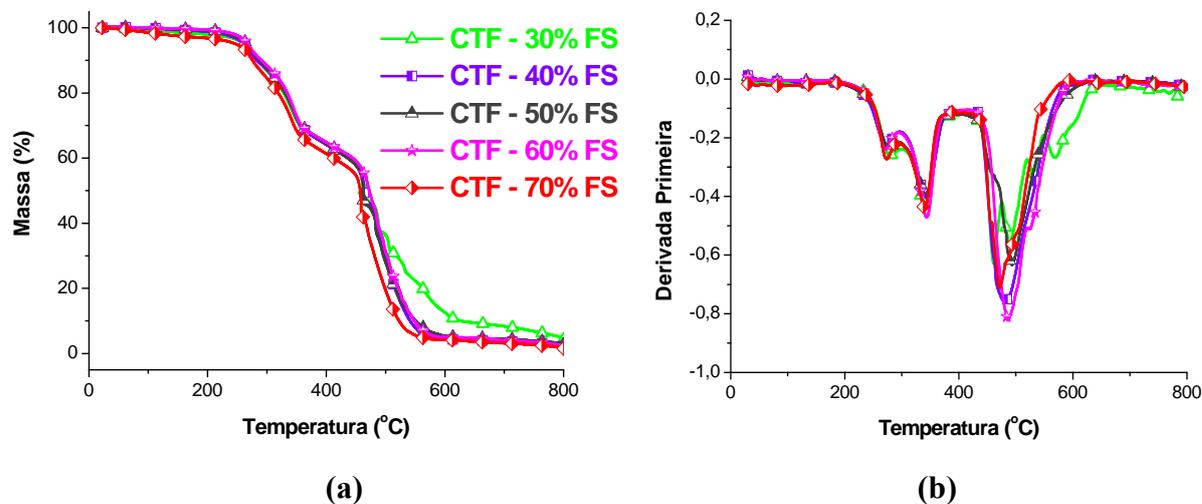
Curvas DSC dos compósitos lignofenólicos (CLF) reforçados com 30% de celulose de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM) (obtidos em atmosfera de ar sintético (20mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).



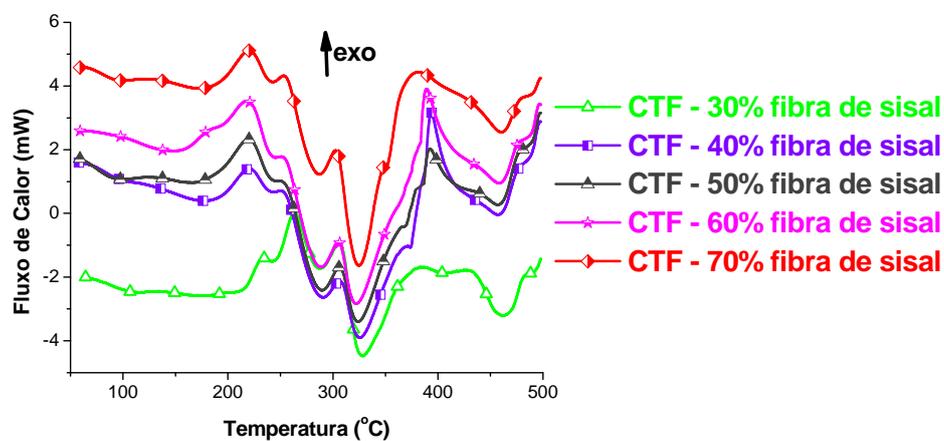
Curvas (a) TG e (b) dTG dos compósitos taninofenólicos (CTF) reforçados com 30 e 60% de celulose de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM) (obtidos em atmosfera de ar sintético (20mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).



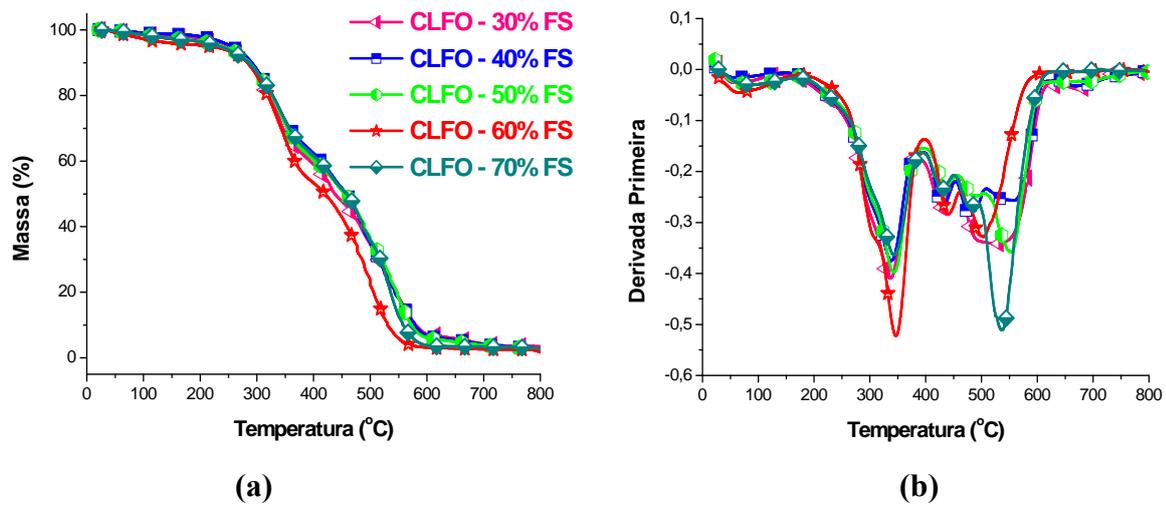
Curvas DSC dos compósitos taninofenólico (CTF) reforçados com 30% de celulose de sisal (CS) e celulose microcristalina (CM) (obtidos em atmosfera de ar sintético (20mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).



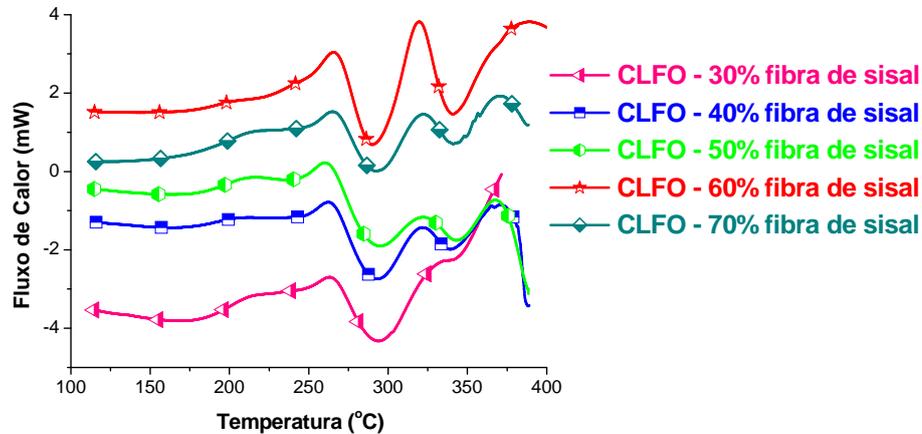
Curvas (a) TG e (b) dTG dos compósitos taninofenólicos (CTF) reforçados de 30 a 70% de fibras de sisal (FS), obtidos em atmosfera de ar sintético (20mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.



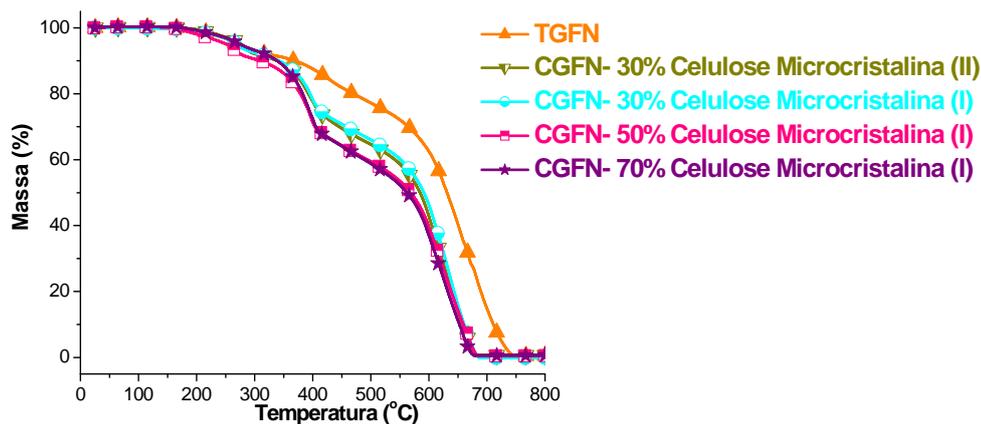
Curvas DSC dos compósitos taninofenólico (CTF) reforçados com 30 a 70% de fibras de sisal (FS) (atmosfera de ar sintético, 20mL min^{-1} , e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$).



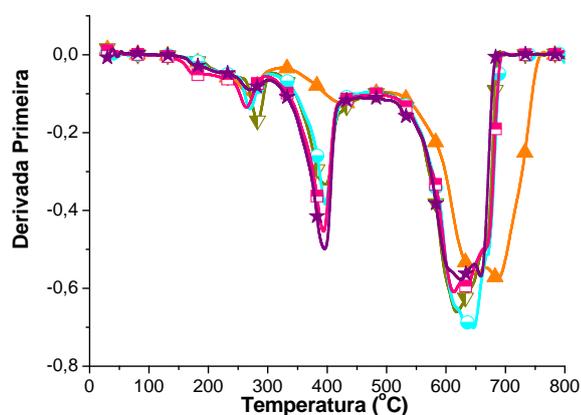
Curvas (a) TG e (b) dTG dos compósitos lignina-formaldeído (CLFO) reforçados com 30 a 70% de fibras de sisal (FS) (atmosfera de ar sintético de 20 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$).



Curvas DSC dos compósitos lignina-formaldeído (CLFO) reforçados com 30 a 70% de fibra de sisal, em atmosfera de ar (20 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

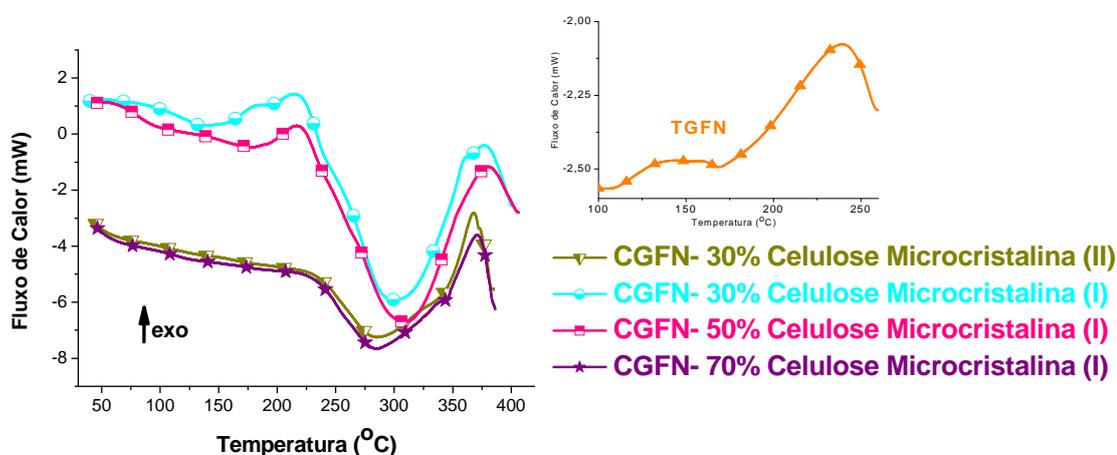


(a)



(b)

Curvas (a) TG e (b) dTG do termorrígido (TGFN) e compósitos glicoxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30, 50 e 70% de celulose microcristalina, obtidos via métodos I e II (atmosfera de ar sintético de 20mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).



Curvas DSC do termorrígido (TGFN) e compósitos glicoxal-fenol novolaca (CGFN) reforçados com 30, 50 e 70% de celulose microcristalina, obtidos via métodos I e II (atmosfera de ar sintético de 20mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).