



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA**

ANTÔNIO CÉSAR HONORATO BARRETO

**MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS
PARA APLICAÇÃO NA ELABORAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS DE
MATRIZ FENÓLICA DERIVADA DO LCC E NA BIODISSORÇÃO
DE METAIS**

**Fortaleza - Ceará
2009**

ANTÔNIO CÉSAR HONORATO BARRETO

**MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS
PARA APLICAÇÃO NA ELABORAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS DE
MATRIZ FENÓLICA DERIVADA DO LCC E NA BIODISSORÇÃO
DE METAIS**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós – Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

Co-Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

**FORTALEZA-CEARÁ
2009**

B26m Barreto, Antônio César Honorato
Modificações químicas em fibras lignocelulósicas para aplicação na
elaboração de biocompósitos de matriz fenólica derivada do LCC e na
biossorção de metais / Antônio César Honorato Barreto, 2009.
96 f. ; il. color. enc.

Orientador: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto
Co-orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine
Área de concentração: Química Inorgânica
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de
Ciências. Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2009.

1. Cardanol. 2. Sisal. 3. Bananeira. 4. Adsorção. I. Mazzetto, Selma Elaine
(orient.). II. Fachine, Pierre Basílio Almeida (co-orient.). III. Universidade
Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. VI.
Título.

CDD 546

A minha mãe e minha
esposa que sempre
me apoiaram em
todos os momentos
da minha vida. Ao
meu amado filho que
nasceu durante a
realização deste
trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha família, pela saúde e por nunca deixar-me abater nos momentos mais difíceis.

A professora Dra. Selma Elaine Mazzetto pela orientação, paciência, amizade e principalmente pelos seus conselhos que ajudaram no meu crescimento profissional e pessoal.

Ao professor Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine pela co-orientação, amizade e pela disposição em todos os momentos que necessitei de sua ajuda.

Ao professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento pelo apoio nas análises de adsorção de metais.

Aos amigos de laboratório (Andréa Caetano, Andréa Girão, Lincoln, Kathyane, Jonas, Claudenilson, Paulino) e todos os demais colegas que participaram da minha caminhada.

A Tereza pela realização das análises térmicas e pela amizade construída ao longo deste trabalho.

Ao aluno Cícero pela realização das análises mecânicas

A pesquisadora Cely (Embrapa-CE) pela realização da análise de microscopia eletrônica de varredura.

A pesquisadora Dra. Morsyleide de Freitas Rosa (Embrapa-CE) pela amizade e principalmente pela sua contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

MUITO OBRIGADO!

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Fibras Naturais	04
1.1.1. Fibra de Sisal	06
1.1.2. Fibra de Bananeira	08
1.1.3. Fibras Vegetais como Material Adsorvedor de Metais	09
1.1.4. Fibras Vegetais como Agente de Reforço em Compósitos	09
1.2. Tratamento Alcalino	10
1.3. Compósitos	11
1.4. Matriz Polimérica Derivada do LCC	13
1.4.1. Síntese do Polímero Resol	13
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivo Específico	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. Materiais	17
3.2. Reagentes	17
4. MÉTODOS	18
4.1. Tratamento Alcalino das Fibras	18
4.2. Análise de Adsorção de Metais	18
4.3. Preparação do Polímero Resol	19
4.4. Preparação da Resina	21
4.5. Preparação do Compósito	21
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DOS COMPÓSITOS	22
5.1. Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)	22
5.2. Análise Termogravimétrica (TG)	23
5.3. Medidas Dielétricas	23
5.4. Espectroscopia no Infravermelho	24
5.5. Análise de Difração de Raios-X (DRX)	24
5.6. Análise de Fluorescência de Raios-X (FRX)	25
5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
5.8. Biodegradação das Fibras em Solo Simulado	25

5.9. Análise Dinâmica Mecânica (DMA).....	26
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
6.1. Caracterização das Fibras de Sisal e Bananeira.....	27
6.1.1. Tratamento Alcalino	27
6.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
6.1.3. Difração de Raios – X (DRX).....	34
6.1.4. Medidas Dielétricas	38
6.1.5. Espectroscopia no Infravermelho.....	43
6.1.6. Análise Termogravimétrica (TG)	46
6.1.7. Biodegradação das Fibras em Solo Simulado	51
6.1.8. Análise de Adsorção de Metais	55
6.1.9. Fluorescência de Raios – X (FRX).....	58
6.2. Caracterização dos Compósitos de Sisal e Bananeira	61
6.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
6.2.2. Análise Termogravimétrica (TG)	65
6.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	69
6.2.4. Análise Dinâmica Mecânica (DMA)	73
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

RESUMO

Este trabalho relata a utilização das fibras de sisal e bananeira como agente de reforço na preparação de compósitos de matriz termorrígida fenólica derivada do LCC (Líquido da Casca da Castanha de Caju) e como material adsorvedor de metais tóxicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}). Foram conduzidas modificações superficiais nas fibras de sisal através de tratamento alcalino (NaOH) nas concentrações 5% e 10% e bananeira nas concentrações de 0,25%, 0,5% e 1% seguido de branqueamento e amaciamento das fibras com hipoclorito de sódio (NaClO/H₂O 1:1). As análises de investigação das fibras de sisal e bananeira apresentaram claramente modificações estruturais como consequência da remoção parcial de macrocomponentes (hemicelulose, celulose e lignina) após tratamento químico. Constatou-se também que todos os tratamentos aplicados às fibras vegetais, em geral, tornaram o adsorvente (fibras) mais eficiente (adsortivo) em relação ao material bruto, entretanto os tratamentos com NaOH 5% e NaOH 0,25% aplicados nas fibras de sisal e bananeira respectivamente, foram mais efetivos que os demais tratamentos correspondentes. Para os compósitos dessas fibras, foi observado que após o tratamento alcalino, com a remoção de componentes não celulósicos, ocorreu de fato uma melhor adesão agente de reforço/matriz fenólica. Para caracterização das fibras lignocelulósicas foram utilizadas as seguintes técnicas: Espectrofotometria de absorção atômica (EAA), Termogravimetria (TG), Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Medidas Dielétricas (Tangente de perda dielétrica, Condutividade dielétrica e Permissividade dielétrica), Espectroscopia no infravermelho (IV), Biodegradação em solo simulado e MEV (Microscopia de Varredura Eletrônica). Os compósitos obtidos foram caracterizados através de análise dinâmico mecânica (DMA), TG, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e MEV. Os resultados revelaram que os compósitos de sisal apresentaram melhores resultados como reforço de matriz fenólica que os compósitos de bananeira, possivelmente devido ao maior teor de celulose, que é o componente das fibras lignocelulósicas que confere resistência mecânica.

ABSTRACT

In this work, lignocellulosic fibers from two sources (sisal and banana pseudo stem) were used as reinforcing agents in the preparation of phenolic matrix composites derived from cashew nut shell liquid (CNSL) and as material to adsorb toxic metals (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} and Cu^{+2}). Surface changes were induced in the sisal fibers by immersion in alkali solutions at 5% and 10% concentrations, while for the banana stem material the concentrations were 0.25%, 0.5% and 1%. Then the fibers were treated with sodium hypochlorite ($\text{NaClO}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1) to bleach and soften them. Scanning electron microscopy showed significant improvement in the fiber surfaces after chemical treatment. All treatments made the fibers more adsorbent than the untreated material. However, the treatments with NaOH 5% and NaOH 0.25% were more effective than the others. For the composites of these fibers, after the alkali treatment was verified an improved interface between the reinforcement agent and phenolic matrix. The following techniques were used to characterize the lignocellulosic fibers: atomic absorption spectrophotometry, thermogravimetry (TG), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), measurement of electric properties (dielectric permittivity, loss tangent and dielectric conductivity), infrared spectroscopy (IR), biodegradation in simulated soil and scanning electron microscopy (SEM). The composites obtained were characterized by dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), TG and SEM. The results revealed that the sisal composites performed better as reinforcement of phenolic matrixes than banana tree composites, possibly due to the higher content of cellulose, which is the component of lignocellulosic fibers that provides mechanical resistance

1. INTRODUÇÃO

O aumento da poluição e o desperdício de materiais não degradáveis na natureza têm ameaçado a saúde da população mundial. ^[1] Inserido nesta temática o uso de fibras naturais em substituição às sintéticas, na produção de biomateriais, é considerada uma alternativa viável em diversos setores industriais, no intuito de diminuir o impacto causado ao meio ambiente.

A utilização dessas fibras também se justifica pelo seu baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade, não-toxicidade e ser material reciclável. O Brasil tem um grande potencial para produzir e comercializar diferentes tipos de fibras. Porém, muitas delas, como coco, abacaxi, banana, são majoritariamente descartadas e tratadas como resíduo agrícola. Se bem empregada, proporcionaria inúmeras possibilidades de aplicação, principalmente nas regiões Norte e Nordeste, onde normalmente são cultivadas. ^[2]

Uma das alternativas mais viáveis para o uso das fibras vegetais consiste no desenvolvimento de materiais compósitos (mistura de dois ou mais materiais, combinados para formar um novo material, com propriedades superiores às dos componentes unitários). As fibras naturais atuam como agentes de reforço nesses compósitos e vem sendo empregados com sucesso na indústria aeroespacial, de construção civil e automobilística, tornando essas iniciativas de grande importância para o meio ambiente, pois estes polímeros naturais atuam como neutralizadores de CO₂. ^[3]

Outra possibilidade de uso é como material adsorvedor de íons metálicos. Atualmente, a utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes para a recuperação de efluentes industriais, é uma prática promissora e tem recebido grande atenção ^[4]. Essa tecnologia (tratamento de efluentes a partir de resíduos agroindustriais) vem sendo testada para auxiliar empresas a se adequarem às leis ambientais vigentes, de tal forma que seus efluentes se enquadrem nos padrões exigidos, sem encarecer demasiadamente o processo produtivo e principalmente sem agressão ao meio ambiente.

Em se tratando de matéria-prima renovável e em abundância no Brasil, a agroindústria do caju é, sem sombra de dúvidas, além de matéria-prima Nacional, um dos mais importantes segmentos da economia do Nordeste do Brasil, ocupando uma área plantada de aproximadamente 1 milhão de hectares, gerando mão-de-obra direta e indireta no segmento agrícola, industrial e de serviços, para aproximadamente 1,5 milhão de pessoas ^[5].

O mais importante segmento das exportações do Estado do Ceará, onde encontram-se instaladas o maior número de indústrias de beneficiamento de castanha de caju, atingem um volume de processamento da ordem de 280 mil toneladas de castanha por ano, com 23 indústrias de beneficiamento instaladas. Em safras normais, o Ceará oferece 85 mil ton/ano de castanha como matéria prima para as indústrias, seguido pelo Piauí (50 mil ton/ano) e o Rio Grande do Norte (30 mil ton/ano) ^[6].

A castanha (Figura 1), verdadeiro fruto do cajueiro, é constituída basicamente por: epicarpo (casca), película, amêndoa (a parte comestível da castanha) e o mesocarpo de onde extraí o Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) ou Cashew Nut Shell Liquid (CNSL).

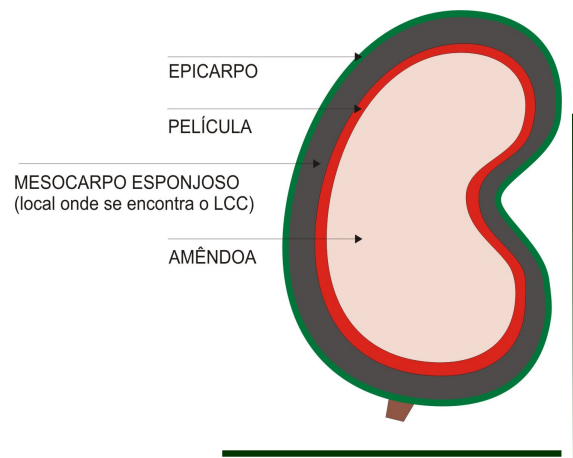


Figura 1. Constituintes do fruto do cajueiro.

Misturas de compostos fenólicos, o Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) é o subproduto da agroindústria do caju, e excelente matéria-prima para aplicações nobres. Única fonte vegetal conhecida de monômeros fenólicos insaturados,

LCC é formado por fenóis substituídos, que possuem em comum uma cadeia lateral alifática pentadecilênica (15 átomos de carbono), possuindo diferentes graus de insaturação, que varia de 0 a 3 insaturações ^[7,8] (Figura 2). Essa cadeia insaturada permanece nos constituintes do LCC comercial (pirolisado), obtido como subproduto do processamento térmico industrial na obtenção das amêndoas da castanha.

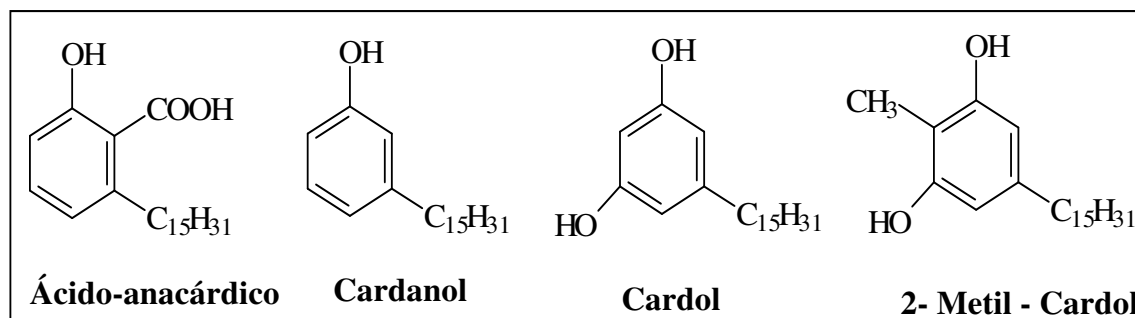


Figura 2. Constituintes do LCC.

Comercialmente, o LCC tem como produto majoritário o Cardanol, uma mistura de 3-alkilfenóis produzidos pela reação de descarboxilação do ácido anacárdico ^[9] (Figura 3). Esta reação ocorre durante a extração da amêndoa da castanha aquecida no próprio líquido da castanha (LCC) a uma temperatura superior a 180 °C ^[10]. Este processo é favorecido termodinamicamente, por apresentar características térmicas estáveis, e o líquido extraído a quente é chamado de “LCC técnico” ^[11]. Sob o ponto de vista industrial, a variedade de aplicações do LCC técnico vem crescendo cada vez mais, especialmente no setor automobilístico e suas ramificações, com principais aplicações em revestimentos de freios, tintas, vernizes e resinas sintéticas ^[12, 13].

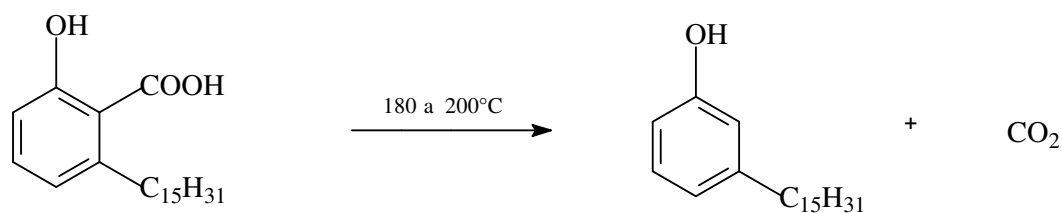


Figura 3. Reação de descarboxilação do ácido anacárdico.

Considerando as novas diretrizes e legislações ambientais e a autonomia do estado do Ceará como fonte dessa matéria-prima, esta proposta de trabalho visa à obtenção de novos materiais “Biocompósitos”, disponibilizados a partir da resina do

LCC, reforçados com fibras vegetais de sisal e bananeira, pelo emprego de processos ecologicamente limpos, minimizando a produção de resíduos. O emprego dessas fibras como material adsorvedor, também será investigado, buscado a adsorção de metais tóxicos presentes em águas residuárias de indústrias de eletrodeposição (galvanoplastia).

1.1. Fibras Naturais

São aquelas encontradas na natureza e utilizadas “in natura” ou após beneficiamento. As fibras naturais se dividem em: fibras de origem animal, vegetal e mineral ^[14, 15], destacando a utilização das de origem vegetal, em razão da grande variedade de plantas disponíveis na biodiversidade brasileira ^[15]. Fibras vegetais são constituídas basicamente por três componentes: Celulose, Lignina e Hemicelulose, conhecidos como macrocomponentes das fibras e representam, respectivamente, 40-60%, 10-25% e 20-40% de peso da biomassa das fibras lignocelulosicas ^[16]. Condições climáticas, idade e processo de degradação influenciam na estrutura e na composição química dessas fibras ^[14]. A composição química de algumas fibras é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Provável composição química de algumas fibras vegetais (% em peso) ^[14].

	Sisal	Coco	Algodão	Juta	Linho	Rami	Bananeira
Celulose	67-78	36-43	82,7	61-71,5	64,1	68,6	63-64
Hemicelulose	10-14,2	0,15-0,25	5,7	13,6-20,4	16,7	13,1	19
Lignina	8-11	41-45	-----	12-13	2,0	0,6	5
Pectina	10	3-4	5,7	0,2	0,2	1,9	-----
Solúveis em Água	16,2	-----	1,0	1,1	3,9	5,5	-----
Ceras	2	-----	0,6	0,5	0,5	0,3	-----
Teor de umidade	11,0	-----	10,0	12,6	10,0	8,0	-----

Fonte: Adaptado de Bledzki e Gassan (1999)

A celulose é o material de origem vegetal mais abundante do Planeta, consistindo de uma cadeia linear de unidades de celobiose interligadas (Figura 4) ^[17]. Pode ser representada por uma estrutura com regiões ordenadas (cristalina), devido ao estabelecimento de ligações hidrogênio entre as cadeias celulósicas, e regiões desordenadas (amorfa) ^[14]. A celulose confere propriedades mecânicas mais eficientes às fibras naturais, que representam um terço dos tecidos das plantas, podendo ser reabastecido por fotossíntese. A biossíntese deste polímero natural é aproximadamente de mil toneladas por ano no mundo ^[18].

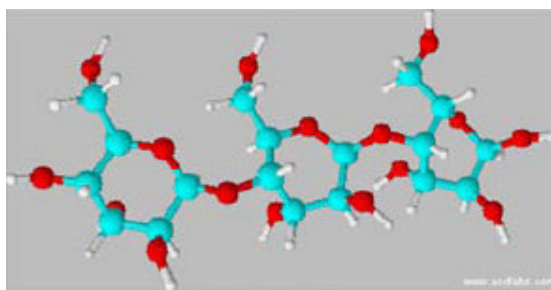


Figura 4: Estrutura da celobiose (unidade repetitiva da celulose) ^[18].

A lignina atua como o cimento das plantas, fornecendo rigidez e dureza as fibras. É uma macromolécula complexa, amorfa, apresentando em sua estrutura grupos aromáticos e alifáticos, com vários anéis fenilpropanicos substituídos, ligados através de diferentes tipos de ligações ^[19,20]. Por possuir unidades diversificadas, a lignina deve ser considerada como uma classe de materiais correlatos ^[14]. A lignina consiste essencialmente de unidades aromáticas de guacila, siringila e fenilpropano, Figura 5.

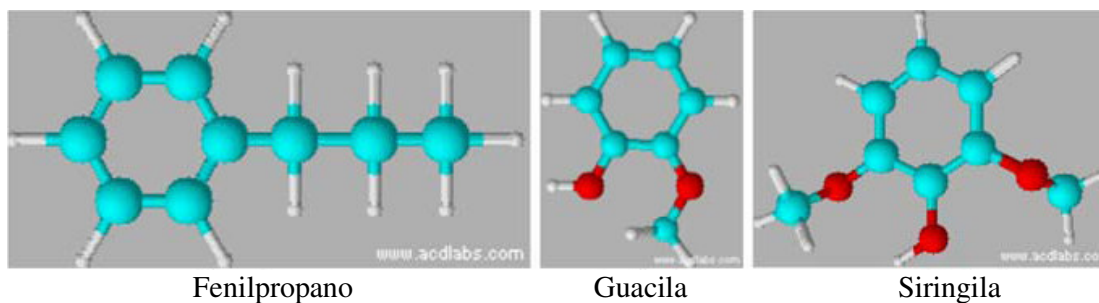


Figura 5. Unidades presentes na lignina ^[18].

Depois da celulose, a hemicelulose constitui a segunda mais abundante classe de polissacarídeos encontrada na natureza ^[21]. É responsável pela flexibilidade das plantas, composta por diferentes tipos de sacarídeos cíclicos (β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glucose e β -D-glucurônico) e apresenta forma ramificada, com estrutura aleatória ^[18], Figura 6.

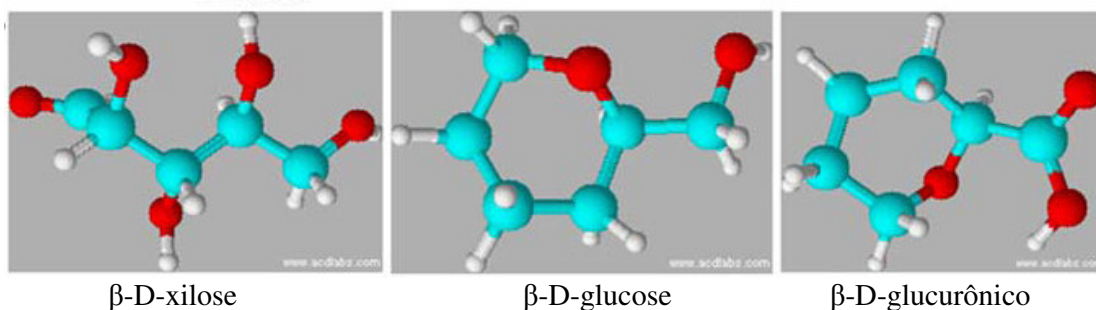


Figura 6: Unidades monoméricas presentes na hemicelulose ^[18].

1.1.1. Fibras de Sisal

O sisal (*Agave sisalana*) é originário de uma cidade costeira em Yucatan (México) e seu nome provém de uma erva nativa chamada de *zizal-xiu*. A designação Agave provém do grego agavos, que significa admirável, magnífico, e sisalana significa rigidez ^[17, 22], Figura 7.



Figura 7: Fotos de plantas de sisal.

O sisal foi introduzido no Brasil em 1903, no estado da Bahia, e posteriormente, foi levado para outros estados nordestinos ^[17]. Atualmente, o Brasil é o maior produtor de fibra de sisal do mundo, respondendo por uma fatia de 56% do mercado, cerca de 118 mil toneladas de fibras/ano. O sisal destaca-se pela geração de empregos, por meio de uma cadeia de serviços que abrange desde trabalhos de manutenção das lavouras (baseados na mão-de-obra familiar), extração e processamento da fibra para o beneficiamento, até atividades de industrialização de diversos produtos, e fins artesanais.

Segundo o Sindicato das Indústrias de Fibras do Estado da Bahia (SINDIFIBRAS) ^[23] o estado baiano é o líder na produção de sisal no país, tendo os Estados Unidos e a China como os maiores importadores da fibra, principalmente sob a forma de cordas e fios, para uso agrícola e artesanato. Além disso, o sisal é um dos mais tradicionais produtos da pauta de exportação agrícola na Bahia, em 2008 o estado exportou aproximadamente US\$ 130.000 somente para região da Escandinávia ^[23]. Atualmente, cerca de 560 mil pessoas dependem da cultura do sisal no Estado, são trabalhadores distribuídos entre 35 municípios que compõem a região sisaleira, onde essa cultura chega a representar 80% da renda municipal^[24].

Sob o ponto de vista anatômico, as fibras extraídas do sisal se inserem na categoria das denominadas “estruturais”, cuja função é fornecer sustentação e rigidez as plantas. Quando extraída, as fibras surgem na forma de feixes, cujo comprimento está entre 1 a 1,5 metros e o diâmetro de aproximadamente 100-300 μm ^[25, 26]. São fibras rígidas, inflexíveis, apresentam resistência superior quando comparadas às demais fibras naturais, além de boa durabilidade ^[27].

1.1.2. Fibras de Bananeira

A bananeira (*Musa sapientum*), planta herbácea alta (cerca de 2 a 6 metros), composta de fortes e longas folhas sobrepostas, formando um pseudo-caule, de onde normalmente suas fibras são extraídas (folhas que formam o tronco da planta) ^[28], Figura 8.

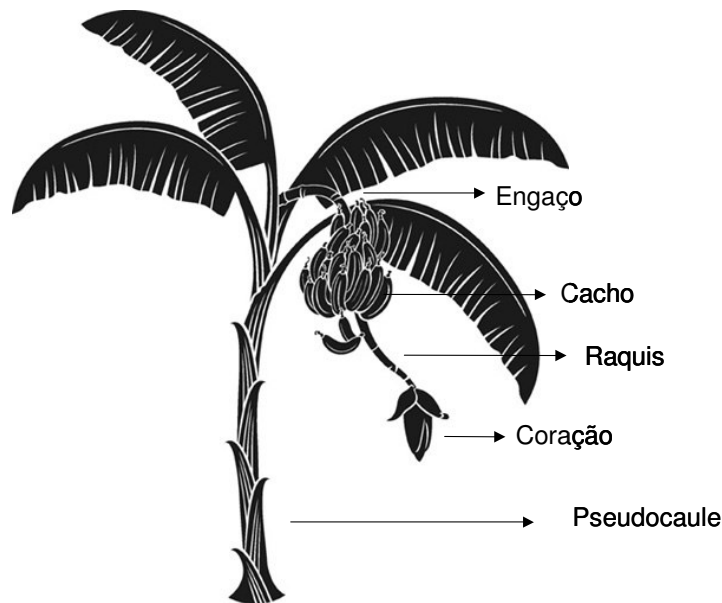


Figura 8: Desenho esquemático da bananeira ^[29].

A produção brasileira de banana está distribuída por todo o território nacional, onde a região Nordeste é atualmente a maior produtora (34%), seguida das regiões Norte (26%), Sudeste (24%), Sul (10%) e Centro-Oeste (6%). A área plantada no Brasil é de cerca de 520.000 ha, dos quais o Ceará participa com cerca de 42.767 ha, ocupando a sétima posição no cenário nacional ^[30].

A cultura da banana gera grande quantidade de resíduos após a colheita da fruta, gerando um grande volume de potencial fibroso no pseudo-caule, folhas e engaço. Estes resíduos têm sido utilizados em artesanato na produção de cordas, tapetes, chapéus, cestos, tecidos e papéis especiais, em países como o Brasil, Costa Rica,

Equador e Filipinas, representando uma alternativa interessante para as regiões produtoras ^[31].

1.1.3. Fibras Vegetais como Material Adsorvedor de Metais

Estudos envolvendo o emprego de biomassa na remoção de metais pesados de soluções aquosas tiveram seu início na década de 80, devido ao alto custo do carvão ativado. As primeiras pesquisas apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos que poderiam ser utilizados para essa remoção, vertente baseada no baixo custo desses materiais ^[32].

A interação existente entre fibras vegetais e íons metálicos é conhecida como biossorção, nela ocorre a captura dos íons metálicos pela biomassa, através da combinação de mecanismos de transporte ativo e passivo, que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa (carboxilas e hidroxilas), que possuem alta afinidade por íons metálicos ^[32]. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para remoção de íons metálicos ^[33].

A biossorção é afetada por diferentes fatores operacionais como: pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura, tamanho de partícula ou presença de outros íons na solução ^[34]. A grande vantagem do processo é o desempenho na remoção de diferentes metais e, principalmente, o baixo custo do material biossorvente, derivado de resíduos agroindustriais.

1.1.4. Fibras Vegetais como Agente de Reforço em Compósitos

As fibras vegetais possuem muitas características que tornam seus compósitos vantajosos nos quesitos: baixo custo, baixa densidade, resistência específica, não abrasivos, não desgastam os equipamentos de processo, não são tóxicas e, podem ser facilmente modificadas por agentes químicos ^[35].

A literatura mostra diversos trabalhos envolvendo fibras vegetais como juta ^[36], sisal ^[37], coco ^[38] e cânhamo ^[39] atuantes como agentes de reforço em matrizes

poliméricas. Em geral, as fibras são os principais membros de transporte de cargas, enquanto a matriz as mantém na localização e direção desejada, agindo como um transportador médio de carga, e protegendo as fibras de danos ambientais ^[2,11,17]. O maior problema identificado está na eficiência da interface fibra/matriz nos compósitos onde a fibra é polar e higroscópica e a matriz não polar e hidrofóbica. Dessa forma modificações químicas nas fibras se faz necessário, com o objetivo de corrigir e melhorar as condições de adesão, ou ainda para alterar as características e deficiências superficiais ^[22,38].

Dentre as várias possibilidades, o mais empregado é o tratamento alcalino, empregado também neste trabalho, visando limpar a superfície das fibras removendo constituintes solúveis em álcali. A efetividade do tratamento químico depende de fatores como, concentração, tempo, temperatura e do sistema matriz/fibra. Condições adequadas de tratamento asseguram melhores propriedades de tração aos compósitos ^[11].

1.2. Tratamento Alcalino

O objetivo do tratamento alcalino é modificar ou introduzir grupos na superfície das fibras, que possam atuar como agentes de acoplamento, ou seja, possam aumentar a compatibilidade (adesão) entre as fibras naturais e as matrizes poliméricas, intensificando as interações na região de interface, resultando em compósitos com melhores propriedades, quando comparados a compósitos reforçados com fibras sem tratamento ^[40]. O tratamento alcalino proporciona aumento da rugosidade, exposição superficial da fibra, aumento da cristalinidade e remoção parcial dos materiais que atuam como cimentos na fibra (lignina, pectina e hemicelulose) ^[39]. Outro objetivo não menos importante é o aumento na capacidade de adsorção de íons metálicos por estes materiais. Gurgel *et al* ^[41] reportam que o tratamento alcalino aumenta a área superficial das fibras, tornando os grupos hidroxila da celulose mais facilmente acessíveis, ocasionando uma maior capacidade de adsorção de metais pelas fibras tratadas com NaOH do que no estado natural.

1.3. Compósitos

Embora não haja definição universalmente aceita, um material compósito pode ser entendido como um sistema composto de dois ou mais macroconstituintes que diferem em forma ou composição material e/ou que são essencialmente insolúveis um no outro. Portanto, os compósitos apresentam um componente descontínuo, chamado de reforço, que fornece a principal resistência ao esforço; e um componente contínuo, chamado de matriz, que é o meio de transferência deste esforço ^[2,11,17]. A finalidade da combinação consiste em agregar características específicas para o material resultante, as quais dependerão da aplicação desejada. Os materiais compósitos podem ser projetados de forma a obter excelentes combinações de resistência, tenacidade, densidade, dureza, condução, resistência a altas temperaturas e corrosão ^[2,11,17].

Como existe uma grande variedade de matrizes e materiais de reforço que podem ser empregados na preparação de compósitos, faz-se necessário estabelecer um sistema de classificação para estes materiais conjugados. Os compósitos podem ser classificados segundo a forma física que se encontra o material a ser empregado como agente de reforço. Assim, os compósitos podem ser classificados em duas categorias diferentes: particulados (reforçados por partículas) e fibrosos (reforçados por fibras longas ou curtas) ^[17]. A Figura 9 mostra o sistema de classificação dos materiais compósitos.

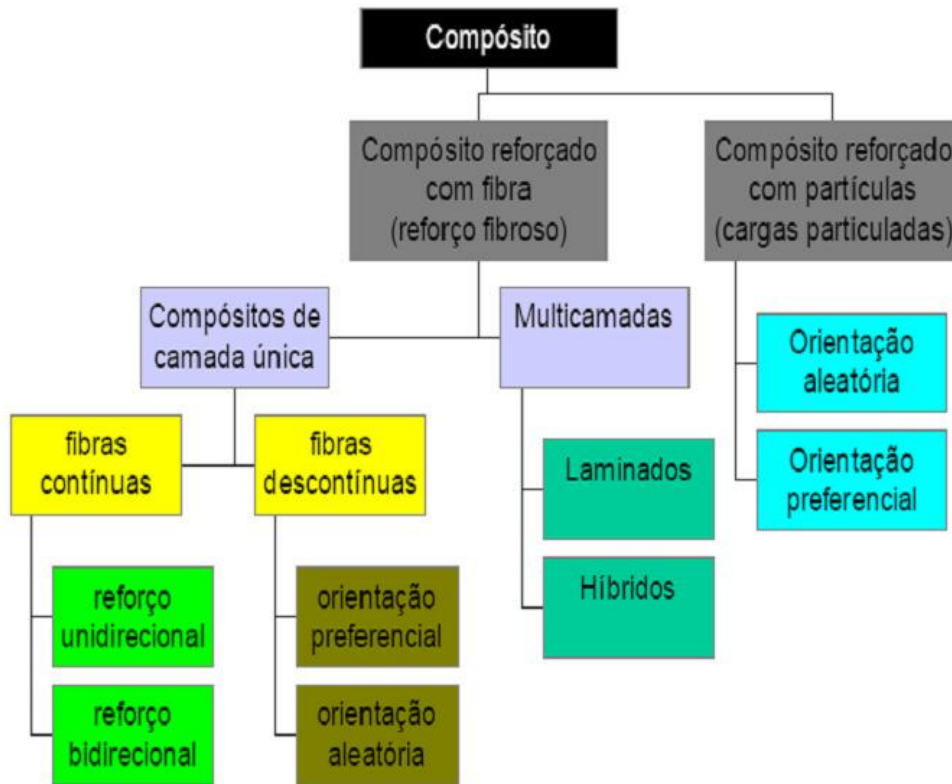


Figura 9: Sistema de classificação dos compósitos ^[17].

Existem diversos tipos de materiais que podem ser empregados como matriz na preparação dos compósitos, estes podem ser classificados de acordo com o esquema representado na Figura 10 ^[17].

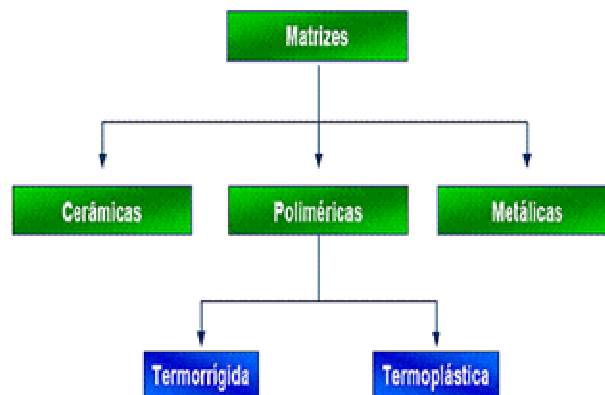


Figura 10: Classificação das matrizes na preparação dos compósitos ^[17].

Os compósitos empregados neste trabalho podem ser classificados como: Compósitos reforçados com fibras (reforço fibroso), compósitos de camada única, fibras descontínuas, orientação aleatória com matriz polimérica termorrígida derivada do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC).

1.4. Matriz Polimérica Derivada do LCC

A matriz polimérica (resina) derivada do LCC é resultante da reação de policondensação do cardanol (fenol) com formaldeído (aldeído). As resinas fenólicas obtidas do LCC podem ser empregadas como aglomerantes de fibras de madeira, materiais lignocelulósicos, papéis, tecidos e etc. A reação de policondensação ou polimerização condensada ocorre entre o fenol e o formaldeído, sob aquecimento, com eliminação de água como subproduto. A liberação de água se deve, em grande parte, a existência de um grande número de grupos ativos (principalmente OH⁻) presentes no LCC que se ligam ao aldeído, resultando em um produto similar às resinas sintéticas [11,42].

A química das resinas envolve uma variedade de fatores, incluindo razão molar fenol-formaldeído e modo de catálise (ácida ou básica). As resinas fenólicas obtidas sob catálise ácida, “Novalaca” são sintetizadas pela reação de excesso de fenol com formaldeído. O segundo tipo de resinas fenólicas “Resol” é obtido pela reação do fenol com excesso de formaldeído utilizando-se catalisadores básicos [9]. Neste trabalho, a resina fenólica utilizada como matriz foi o Resol catalisada por NH₄OH (hidróxido de amônio).

1.4.1. Síntese do Polímero Resol

A natureza exotérmica dos reagentes (fenol e formaldeído), sob condições básicas, resulta numa reação incontrolável, devido a desconhecidas e imprevistas circunstâncias [43]. A reação entre o fenol e o formaldeído pode se processar em várias etapas: O primeiro passo da reação é a formação do composto de adição, conhecido

como derivado do metilol. A reação ocorre nas posições *orto* ou *para* em relação ao grupo OH, e o metilol obtido pode ser denominado como monômero desta reação. Essa etapa pode ser considerada como uma substituição eletrofílica no anel pelo carbono do formaldeído ou como uma adição nucleofílica do anel aromático ao grupo carbonila. A base catalisa a reação transformando o fenol no ânion fenolato, que é mais reativo. A Figura 11 mostra a reação entre fenol e formaldeído, com formação do monômero metilol.

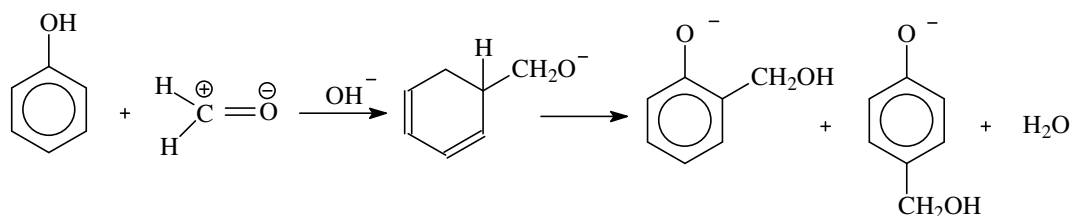


Figura 11: Reação entre fenol e formaldeído

Os fenóis metilóis, em presença de catalisador básico e formaldeído, podem autocondensar tanto através das ligações metileno, quanto das ligações éter. Por se tratar de uma reação de policondensação água é formada como subproduto da reação, Figura 12.

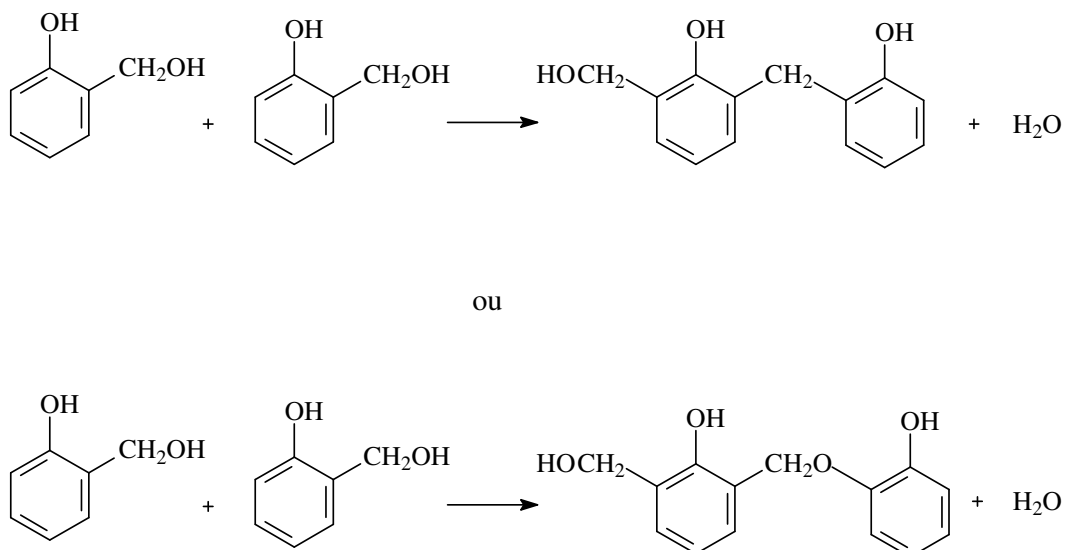


Figura 12: Reação de autocondensação de metilóis.

Após a eliminação da água gerada pela autocondensação, obtém-se a resina fenólica, de grande interesse comercial, aplicada em revestimento para exteriores e, principalmente, como adesivo e vedação ^[44]. A resina fenólica pode sofrer reação de cura que corresponde à passagem do estado termoplástico do pré-polímero para o estado termorrígido, ou seja, os pré-polímeros passam a ter uma disposição tridimensional, através de reações envolvendo posições ainda disponíveis, com outros reagentes (agentes de cura) ^[2,11,17].

No presente trabalho utilizou-se a resina epóxi como agente de cura da resina fenólica derivada do LCC na confecção dos compósitos. A reação de cura foi catalisada por uma amina terciária, Benzoato de etildimetilamina (DMB), Figura 13.

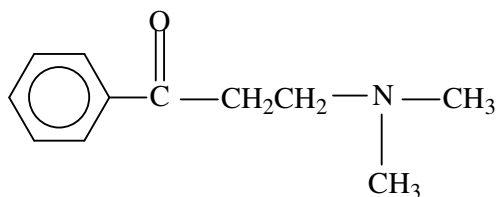


Figura 13: Benzoato de etildimetilamina utilizado com catalisador na reação de cura.

2. OBJETIVOS

Preparação e caracterização de fibras vegetais de sisal e bananeira, e de seus respectivos biocompósitos, suportados em matriz de resina fenólica derivada do LCC, assim como a investigação do potencial dessas fibras no processo de biossorção de íons metálicos e na biodegradação em solo simulado.

2.1. Objetivos Específicos

- Modificar e caracterizar as fibras vegetais de sisal e bananeira, através de tratamento alcalino para que possam atuar como agente de reforço, aumentando a adesão na interface fibra-matriz.
- Investigar a capacidade de biossorção dessas fibras no estado natural e após tratamento alcalino, pelos íons metálicos Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} .
- Investigar a degradação dessas fibras através da técnica de solo simulado, para a determinação do impacto causado ao meio ambiente.
- Preparar resina e pré-polímero derivados do LCC (Resol), para impregnação das fibras.
- Preparar e caracterizar os biocompósitos: Resol do LCC-sisal e Resol do LCC-bananeira, verificando suas propriedades de superfície, decorrentes da interação matriz-agente de reforço.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

As fibras de bananeira foram extraídas do pseudocaule, e coletadas sob a forma de fios curtos. Essas fibras foram fornecidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa, localizada no Campus do Pici - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - Ce. As fibras de sisal foram adquiridas comercialmente sob a forma de fios longos.

3.2. Reagentes

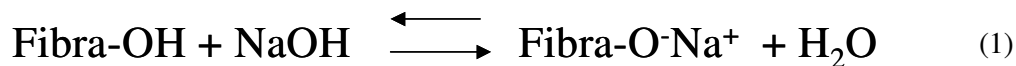
O LCC utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido pela AMÊNDOAS DO BRASIL LTDA localizado em Fortaleza - CE. O hidróxido de sódio (99%), hipoclorito de sódio (97%), formaldeído (37%), hidróxido de amônio (30%), éter etílico (99%) e sulfato de sódio anidro (99%) foram de procedência SIGMA-ALDRICH, e usados sem tratamento prévio.

A resina epóxi foi obtida pela Indústria e COMÉRCIO DE PRODUTOS QUÍMICOS (EPOXIGLASS), e o benzoato de etildimetilamina 99% (DMB) é proveniente da SIGMA-ALDRICH. Soluções de concentração 1000 mg/L de íons metálicos foram preparadas, a partir de seus respectivos sais, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de grau analítico MERCK. O efeito do pH na adsorção dos íons foi estudado na faixa entre 1,0-9,0, ajustados com soluções de NaOH e HNO_3 0,1 e 1,0 mol/L.

4. MÉTODOS

4.1. Tratamento Alcalino das Fibras

As fibras de sisal foram tratadas com soluções NaOH 5% e 10% m/v as de bananeira com NaOH 0,25%, 0,5% e 1,0% m/v, sob temperatura constante de 60°C, durante 4 horas, para a remoção parcial de polissacarídeos, graxas e outros contaminantes nas fibras. Estas concentrações foram selecionadas com base no teor de lignina presente nas fibras (Tabela 1), e em testes preliminares, os quais revelaram que concentrações superiores às empregadas, ocorre a desfibrilação das fibras, causada pelos teores de lignina presentes nestes materiais, susceptível a reação alcalina. A seguir, as fibras foram lavadas várias vezes com água destilada, até completa remoção do NaOH. Considerando-se que os grupos -OH presentes nas fibras, correspondem majoritariamente as hidroxilas alcoólicas, ou seja, ácidos fracos, pode-se propor que a interação seja similar a representada na equação 1 ^[45].



Após tratamento alcalino, as fibras foram imersas em solução de hipoclorito de sódio e água na proporção estequiométrica 1:1 sob temperatura constante de 60°C, por um período de uma hora. O resultado mostrou um branqueamento, as quais foram lavadas em água destilada para remoção completa de NaClO da superfície da fibra. As fibras foram secas a temperatura ambiente e acondicionadas a vácuo para evitar excesso de umidade.

4.2. Análise de Adsorção de Metais

Os experimentos para estimar a capacidade de adsorção do material adsorvente, foram realizados em duplicata utilizando-se erlenmeyers de 100mL, contendo 0,3g do material em 15mL de solução sintética multielementar (Pb⁺², Ni⁺², Cd⁺², Zn⁺² e Cu⁺²), com concentração de 100 mg/L em pH 5,0 e mantidos sob agitação à

temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$), durante 24 horas. Estas condições experimentais foram selecionadas devido a ensaios preliminares que mostraram pH 5 como o ideal para adsorção de metais por fibras lignocelulósicas. A capacidade de adsorção do adsorvente Q (mg do metal/ g do adsorvente) foi determinada com base na diferença de concentração dos íons metálicos usando a seguinte equação:

$$Q = \frac{V(C_o - C_e)}{W} \quad (2)$$

Onde, Q é a capacidade de adsorção (mg/g), C_o e C_e são as concentrações (mg/L) do soluto na solução inicial e em equilíbrio respectivamente, V é o volume da solução (L) e W a massa do adsorvente (g).

4.3. Preparação do Polímero Resol

A resina foi obtida da reação direta entre cardanol e formaldeído, obedecendo à proporção ilustrada na Tabela 2, em presença de Hidróxido de Amônio (NH_4OH) como catalisador.

Tabela 2. Proporção dos reagentes na preparação do Polímero.

Reagentes	Massa Molar (g/mol)	Volume (mL)
Cardanol	302	150
Formaldeído 37%	30,03	65,9
Amônia 30%	35	11,7

Sob agitação constante e temperatura controlada (80°C) misturou-se cardanol e formaldeído seguido da adição de amônia. A mistura permaneceu sob agitação e refluxo por cerca de 24 horas. Por se tratar de uma reação de policondensação, procedeu-se com a extração do mesmo através de funil de separação, utilizando éter etílico como solvente extrator. O objetivo foi à eliminação da grande quantidade de água formada durante a reação (Figura 14).



Figura 14: Extração de água produzida na preparação do Resol.

Após extração de água, o solvente foi eliminado por evaporação rotatória e subsequentemente adicionou-se a mistura Na_2SO_4 anidro. Após 12 horas, filtrou-se à solução consecutivas vezes, utilizando papel de filtro de baixa porosidade até não se observar nenhuma impureza de sulfato de sódio no meio reacional (formação de bolhas). A esta etapa foram adicionadas pequenas quantidades de éter etílico para facilitar a filtração, devido à alta viscosidade do material, Figura 15. A seguir o solvente foi totalmente removido, e o polímero pronto para uso.



Figura 15: Filtração da resina para remoção de Na_2SO_4

4.4. Preparação da Resina

Utilizou-se a resina epóxi atuando como agente modificador do polímero, conferindo-lhe maior flexibilidade e adesividade. As resinas epóxi endurecem com o auxílio de um catalisador (geralmente uma amina) melhorando as propriedades termoendurentes do material final. Neste trabalho utilizou-se o catalisador benzoato de etildimetilamina (amina terciária). Misturou-se lentamente o Resol, a resina epóxi e DMB, evitando ao máximo a formação de bolhas (Tabela 3).

Tabela 3. Proporção em massa na preparação da resina.

Reagentes	Parte em Peso (g)	Massa Pesada (g)
Resol	93	17,19
Epóxi	100	18,50
DMB (99%)	3	0,55

4.5. Preparação do Compósito

Após a preparação da resina, iniciou-se a preparação do compósito, através da impregnação do material sobre as fibras. Primeiramente, encerrou-se as formas com cera de carnaúba, com o objetivo de facilitar a saída do material curado, posteriormente aplicou-se uma camada de resina em seguida adicionou-se às fibras trituradas (20% do peso do Resol) e passadas por peneira analítica (50 Mesh), e por último, uma nova camada de resina. As fibras foram trituradas com o intuito de uniformizá-las e conseqüentemente, obter um material final mais homogêneo. Por último o compósito foi prensado e aquecido a uma temperatura de 120 °C com uma lâmpada infravermelha de 250 Watts de procedência Empalux por um período de cinco dias. A Figura 16 ilustra do compósito obtido.

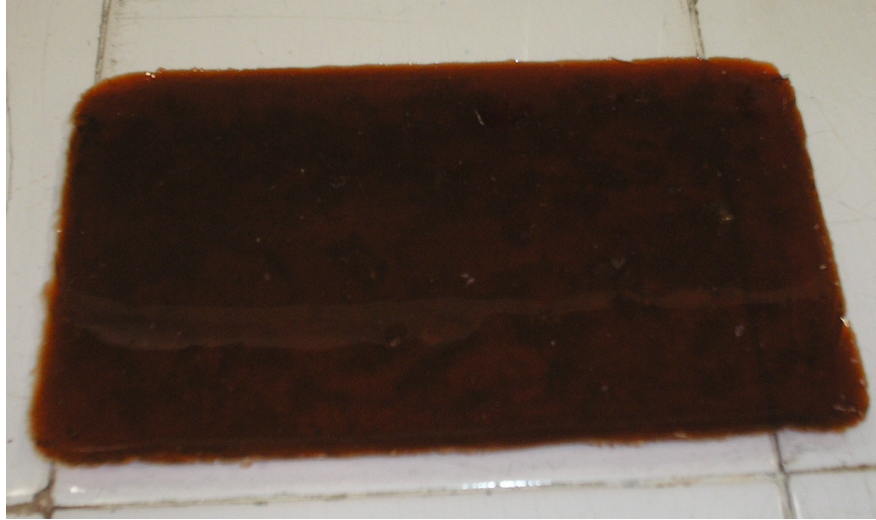


Figura 16: Compósito de sisal-resina LCC

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DOS COMPÓSITOS

5.1. Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)

A determinação da concentração residual dos íons metálicos para o estudo de adsorção das fibras, foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) modelo GBC 933 *plus*. A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se no princípio de que átomos livres no estado fundamental podem absorver luz em um determinado comprimento de onda. A quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração de átomos que estão absorvendo e presentes na amostra ^[46]. Os padrões utilizados nas curvas de calibração e as condições experimentais utilizadas, encontram-se descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.

Elementos	Comprimento de onda (nm)	Faixa típica Linear (mg/L)	Tipo de chama
Pb⁺²	217,0	3-18	ar/acetileno
Ni⁺²	232,0	3-7	ar/acetileno
Cd⁺²	228,8	0,5-2,5	ar/acetileno
Zn⁺²	213,9	0,5-2,5	ar/acetileno
Cu⁺²	324,7	1-5	ar/acetileno

5.2. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em equipamento SHIMADZU TGA-50H AC115V, em atmosfera de N₂ e ar sintético (fluxo de 50 cm³/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em uma faixa de temperatura entre (30 – 800 °C). As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas em equipamento SHIMADZU DSC-50H sob atmosfera de inerte. Foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra em uma faixa de temperatura entre (30 – 550 °C) a uma razão de aquecimento de 10 °C/min.

5.3. Medidas Dielétricas

As medidas dielétricas: permissividade (K), perda (D) e condutividade (σ) foram obtidas em equipamento HP 4291A “Material Impedance Analyser”, utilizando um programa de aquisição de dados, o qual cobriu uma faixa de 100 Hz a 40 MHz, a uma temperatura de 300 K. As amostras das fibras foram pulverizadas, e seus tamanhos de partículas selecionados com auxílio de uma peneira analítica ($\varnothing = 250\mu\text{m}$), compactadas em um molde cilíndrico na forma de “discos” ($\varnothing = 1.5\text{cm}$), e submetidas a

pressão de 111MPa. Os eletrodos dessas amostras foram colocados utilizando uma tinta condutora de prata (Joint Metal-PC200). A permissividade dielétrica e a condutividade dielétrica foram calculados de acordo com as equações 3 e 4 respectivamente.

$$K = \frac{Cp.d}{\epsilon_o.A} \quad (3)$$

Onde K representa a permissividade, Cp a capacitância (F), d a espessura (m), ϵ_o é a permissividade no vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m), e A representa a área (m^2).

$$\sigma = 2\pi f \epsilon_o K D \quad (4)$$

Onde σ é a condutividade ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$), f é a frequência (Hz), ϵ_o é a permissividade no vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m), K é a permissividade e D e a perda dielétrica.

5.4. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho foram registrados na região de 400-4000 cm^{-1} com o espectrofotômetro Perkin Elmer 200. As amostras de fibra de sisal e bananeira, previamente secas, foram misturadas em KBr e, após maceração, prensadas sob a forma de pastilhas.

5.5. Análise de Difração de Raios-X (DRX)

As análises de Difração de Raios-X foram obtidas a uma temperatura de 300K utilizando um difratometro Rigaku, modelo DMAXB. As amostras foram pulverizadas e suas partículas compactadas em um molde cilíndrico, em formato de discos (\emptyset 1.7 cm), e submetidas a uma pressão de 111 Mpa. Foram utilizados 5s para cada passo de contagem de tempo e uma taxa de $1^\circ/min$ na escala de 10° a 50° em 2θ , com um tubo de Cu-K α em 40 kV e 25 mA, usando a geometria de Bragg-Brentano. Os difratogramas foram determinados pela integração entre as regiões cristalinas (celulose) e amorfas (lignina, hemicelulose, pectina, ceras e etc.) sob os picos de difração de raios X, de acordo com a equação:

$$F = \frac{\sum I_C}{\sum (I_C + I_A)} \quad (5)$$

onde F representa a fração de cristalinidade, I_C e I_A representam a área total presente no difratograma, cristalina e amorfa respectivamente.

5.6. Análise de Fluorescência de Raios-X (FRX)

As medidas de Fluorescência de Raios-X foram obtidas das fibras empregadas nos testes de adsorção de íons metálicos. O equipamento utilizado para esta análise foi o Fluorescência de raios-X ZSXMini II (Rigaku) que quantifica os elementos do F ao U.

5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para observar a microestrutura e morfologia da superfície das fibras tratadas e em seu estado natural e a interação das mesmas com a resina nos compósitos. As fibras e os compósitos foram liofilizados e cobertos com uma camada de ouro (sistema sputter counter) utilizando o equipamento modelo BALZERS 5CD50. As análises microscópicas foram obtidas em microscópio eletrônico modelo DSM 960/Zeiss, com voltagem de aceleração de 20 kV.

5.8. Biodegradação das Fibras em Solo Simulado

Os testes de biodegradação foram realizados na Universidade São Francisco (Itatiba, SP) pelo Professor Dr. Derval dos Santos Rosa no Laboratório de Polímeros Biodegradáveis e Soluções Ambientais.

O solo simulado utilizado nos testes de biodegradação foi preparado com 23% de lodo argiloso, 23% de matéria orgânica (esterco bovino), 23% de areia e 34% de água destilada (em massa). As fibras foram pesadas e enterradas em solo simulado a uma temperatura de 297 K. A biodegradação foi monitorada por um período total de 90 dias, através da medida de perda de massa. As amostras foram removidas do solo a cada

30 dias, lavadas com água destilada, secas a temperatura ambiente e pesadas; em seguida, as fibras eram enterradas novamente nos seus respectivos solos. Os experimentos foram realizados em triplicata.

5.9. Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados nos compósitos utilizando-se um reômetro de cisalhamento dinâmico da Rheometrics, modelo DSR 5. Os compósitos foram preparados em forma de geometria retangular com as seguintes dimensões: 59,6mm de altura, 12,5mm de largura e 3,4mm de espessura. Os ensaios foram realizados com uma frequência de 1Hz, faixa de temperatura de 25 a 120 °C, taxa de aquecimento de 5°C/min e modo torção como sollicitação mecânica. As Figuras 17 e 18 mostram o corpo de prova e o aparelho utilizado nesta análise respectivamente.



Figura 17: Corpo de prova padrão (compósito à esquerda, padrão à direita).



Figura 18: Equipamento utilizado nos ensaios dinâmicos-mecânicos.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização das Fibras de Sisal e Bananeira

6.1.1. Tratamento Alcalino

O tratamento alcalino, e o alvejamento das fibras, causaram modificações nas superfícies, mostrando uma visível mudança de cor das mesmas, Figura 19 e Figura 20.

De acordo com a literatura ^[39, 41, 45, 47, 48] o tratamento das fibras vegetais com NaOH provoca uma diminuição do grau de agregação, podendo resultar em benefícios consideráveis para a utilização das fibras como agente de reforço em compósitos e bioadsorventes de metais. De um modo geral, o tratamento alcalino causa o inchaço das fibras e a remoção parcial da hemicelulose e lignina, o que promove um melhor empacotamento das cadeias de celulose, responsáveis pela cristalinidade da fibra. Desta forma, a tratamento alcalino causou um aumento da cristalinidade e redução no diâmetro e na densidade das fibras estudadas.

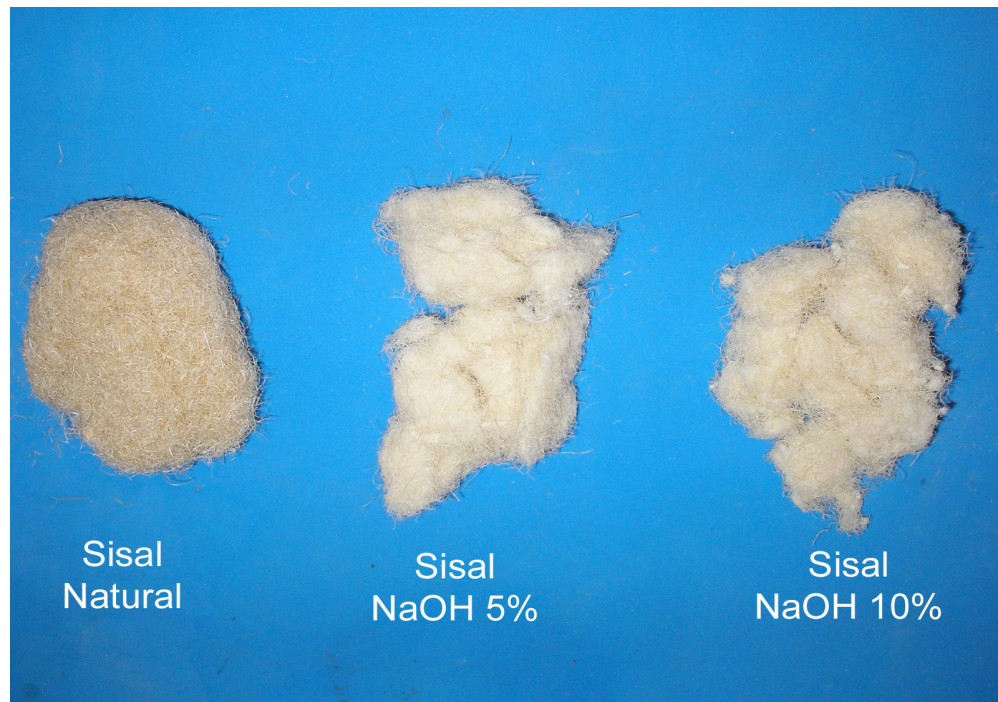


Figura 19: Fibra de sisal antes e após o tratamento alcalino

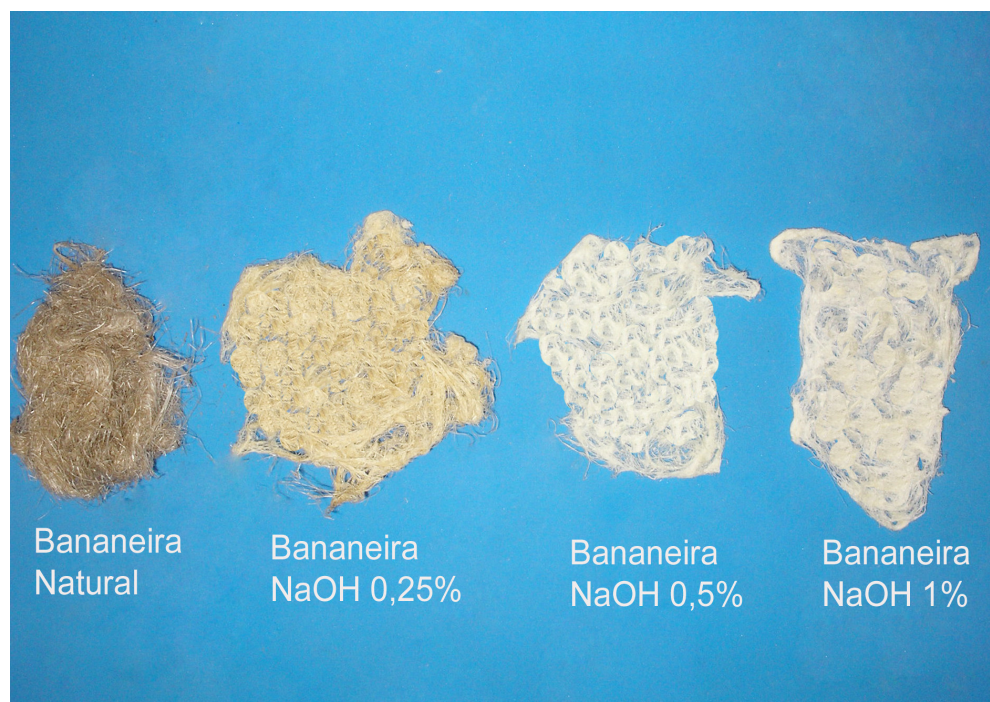


Figura 20: Fibra de bananeira antes e após o tratamento alcalino

6.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A micrografia da fibra de sisal no estado natural, Figura 21a, mostrou que ela encontra-se encoberta por uma camada de cera a qual compacta as fibrilas, deixando a estrutura sem cavidades. Estes resíduos vegetais que protegem as fibras dificultam tanto a penetração da resina para o interior da fibra, quanto à adsorção de metais. Entretanto, quando submetidas aos tratamentos com NaOH 5% (Figura 21b) e NaOH 10% (Figura 21c) é possível observar a remoção superficial desta camada de ceras deixando as fibrilas mais expostas, aumentando a área superficial da fibra. Os tratamentos com NaOH 5% e 10% produziram as mesmas modificações nas fibras, porém naquelas tratadas com NaOH 10% observa-se uma maior desfibrilação devido a elevada concentração de base, como resultado o crescimento da interação com matrizes poliméricas será maior. Ghali et al ^[47] relatam em seu trabalho que o tratamento alcalino causa nas fibras a formação de cavidades devido à remoção de lignina e hemicelulose, sendo que esta característica melhora a adesão entre fibra e matriz polimérica quando estas são usadas como reforço em materiais compósitos. Gomes et al ^[49] relatam que o tratamento com NaOH 10% aplicados na fibra de curauá aumentaram a tenacidade dos compósitos destas fibras, sem perda na força.

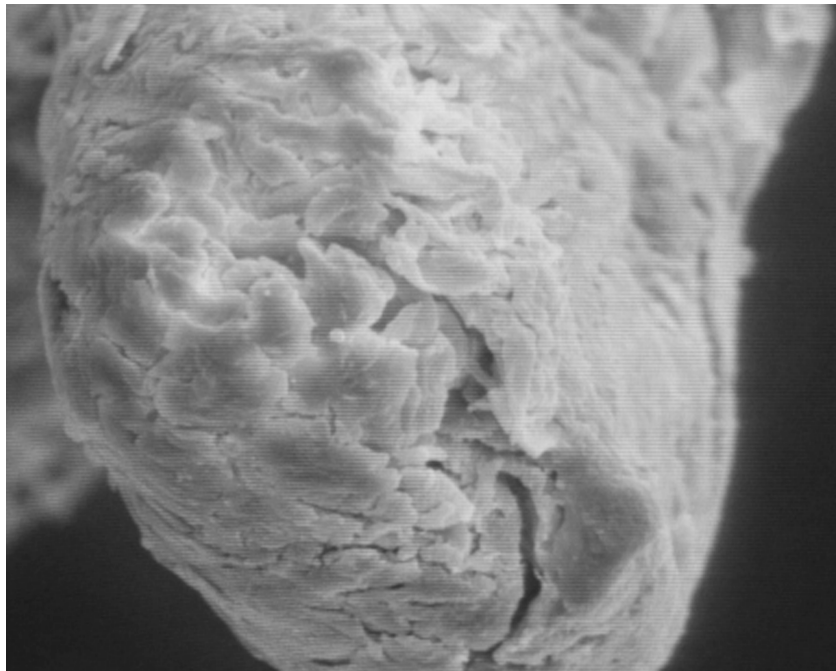


Figura 21a: Micrografia da fibra de sisal natural (aumento de 500X, 20 μ m)

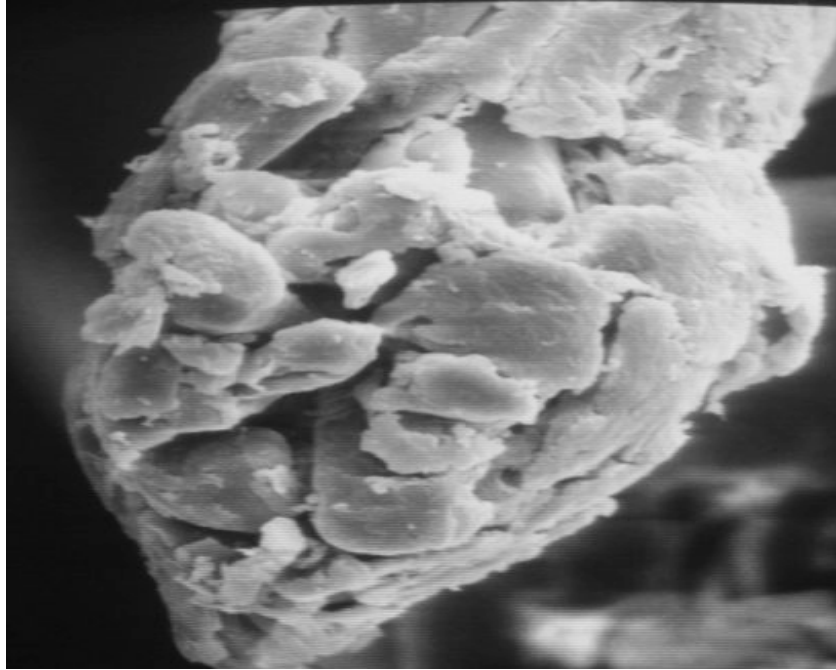


Figura 21b: Micrografia da fibra de sisal após tratamento com NaOH 5% (aumento de 500X, 20 μ m)

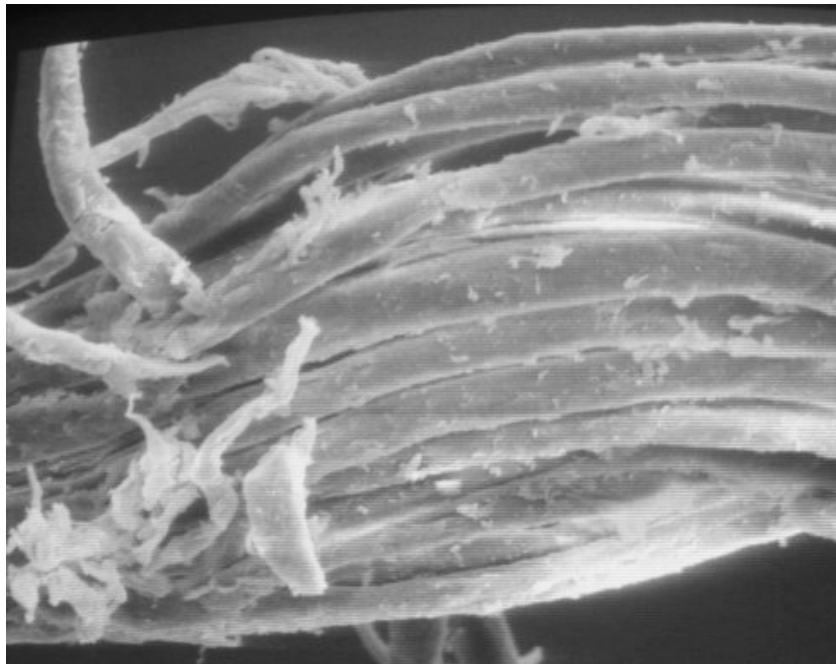


Figura 21c: Micrografia da fibra de sisal após tratamento com NaOH 10% (aumento de 500X, 20 μ m)

De maneira análoga, a análise da superfície da fibra de bananeira natural, apresentou uma estrutura irregular e heterogênea, com algumas substâncias que podem ser definidas como resíduos, ceras ou mesmo impurezas, Figura 22a. A Figura 22b mostra a região superficial da bananeira após tratamento com NaOH 0,25%, enquanto que as Figuras 22c e 22d, tratamento com NaOH 0,5% e 1,0% respectivamente, mostram claramente uma intensa remoção dos componentes não celulósicos da superfície das fibras. As micrografias da fibra tratada com NaOH 1%, exibiu uma considerável modificação superficial, mostrando um aspeto mais limpo, com profundas desintegrações interfibrilares, causadas pela redução de hemicelulose, lignina e outros constituintes. A diminuição da densidade linear deixa espaços vazios na estrutura das fibras tornando-as bem separadas e dispersas, o que favorece, por exemplo, uma melhor retenção dos íons metálicos, em função do aumento da área superficial de contato. Gurgel et al ^[41] estudando a capacidade de adsorção da celulose comercial, reportaram que o tratamento com NaOH 20% causa uma maior separação das cadeias de polissacarídeos e uma maior capacidade de adsorção para os íons: Cu^{+2} , Cd^{+2} e Pb^{+2} comparado a celulose não modificada por base.

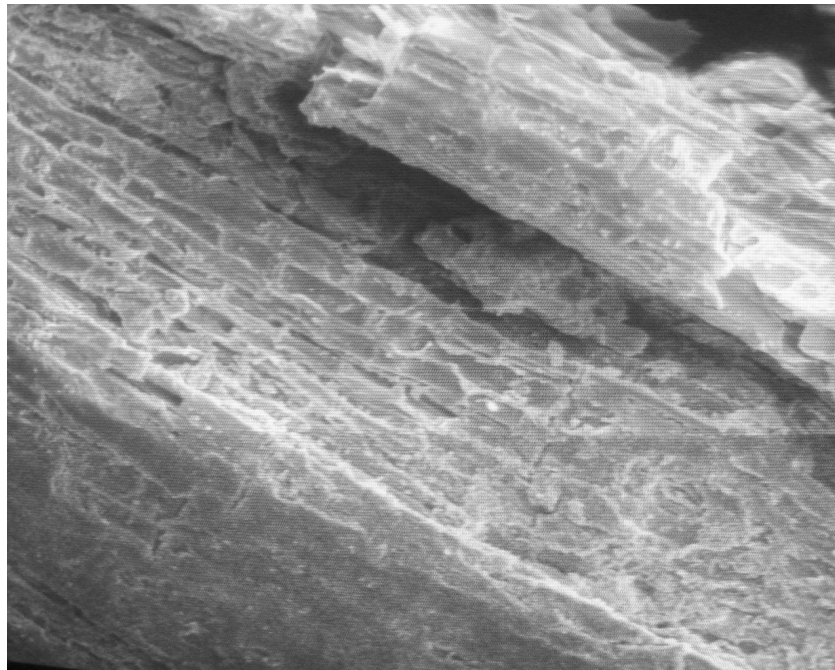


Figura 22a: Micrografia da fibra de bananeira natural (aumento de 500X, 20 μm)

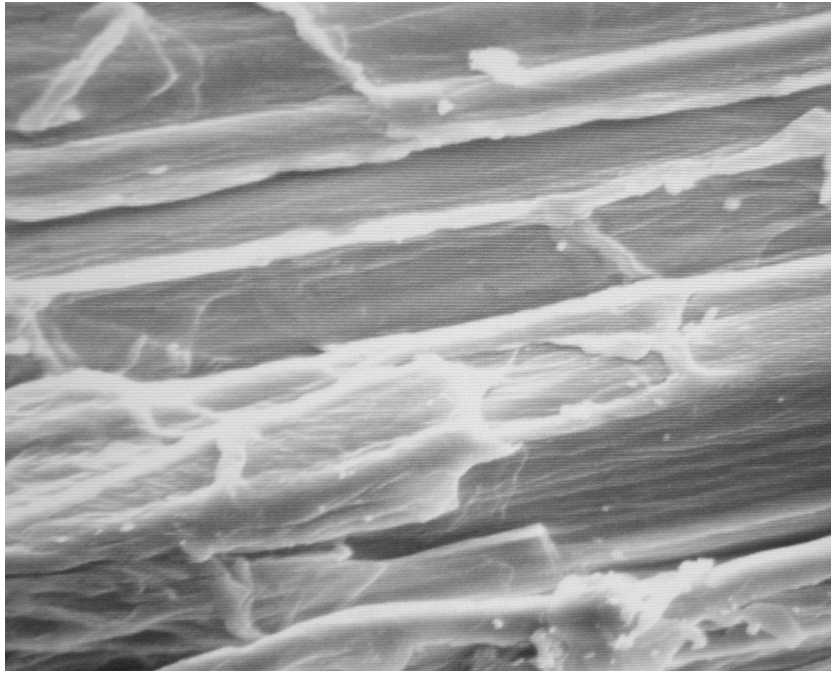


Figura 22b: Micrografia da fibra de bananeira após tratamento com NaOH 0,25% (aumento de 500X, 20 μ m)

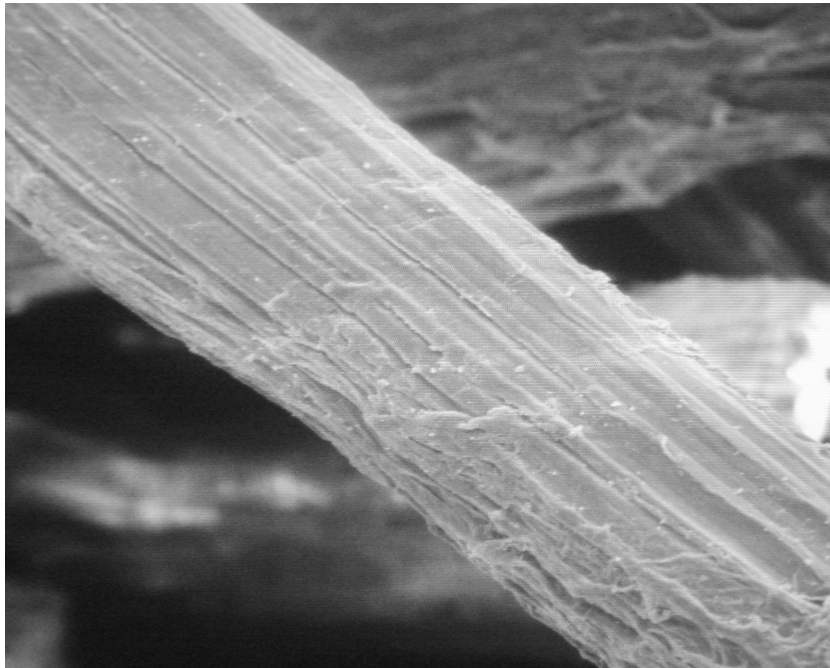


Figura 22c: Micrografia da fibra de bananeira após tratamento com NaOH 0,5% (aumento de 500X, 20 μ m)

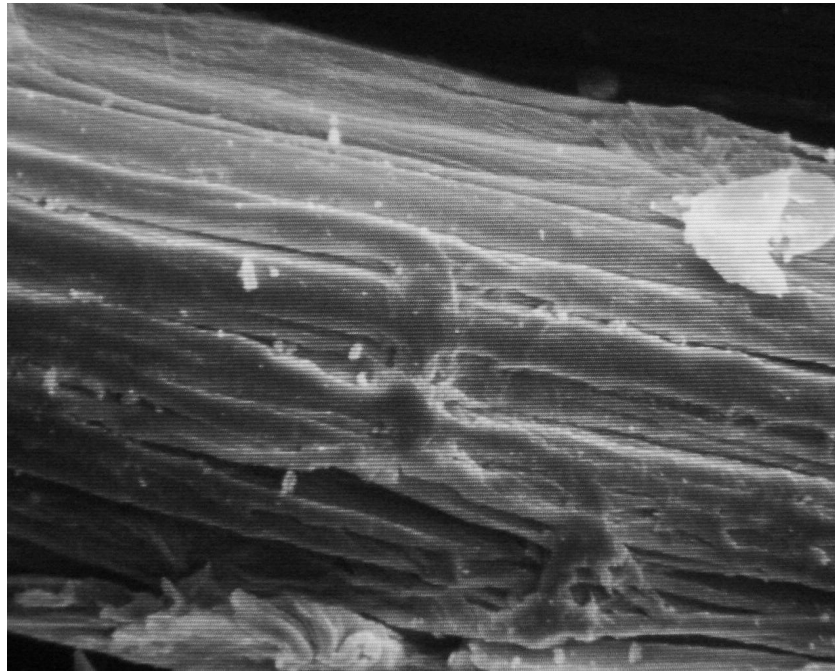


Figura 22d: Micrografia da fibra de bananeira após tratamento com NaOH 1% (aumento de 500X, 20 μ m)

6.1.3. Difração de Raios – X (DRX)

Os difratogramas das fibras de sisal e babaneira, naturais ou submetidas a tratamento alcalino estão ilustradas nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Ambas apresentam alterações nas intensidades dos picos, e foram determinados pela deconvolução entre as regiões cristalina e amorfa ^[11]. As principais características que diferem cada forma polimórfica (região cristalina e amorfa) da celulose; macromolécula que confere cristalinidade às fibras lignocelulósicas; são as difrações próximas aos ângulos de Bragg (2θ) com intensidades de 15°, 16,5° e 22,8° característicos da celulose, indicados pelo Centro Internacional para Dados de Difração-ICDD ^[50,51].

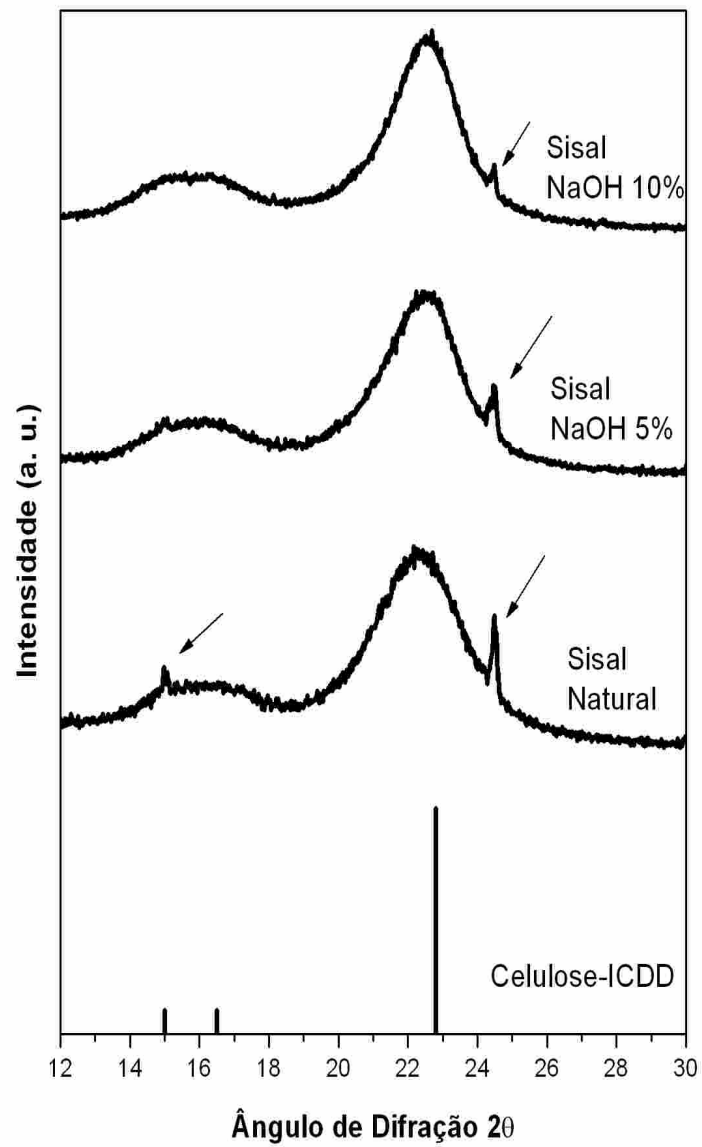


Figura 23: Difratomogramas de raios X das fibras de sisal naturais e submetidas a tratamento alcalino.

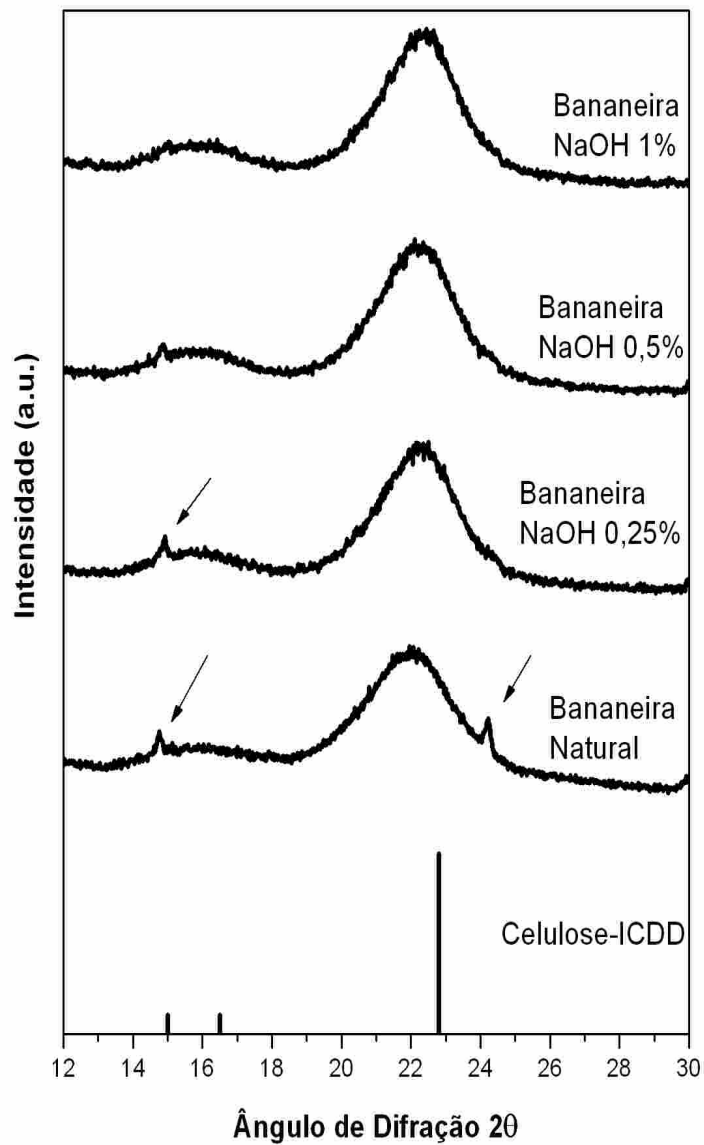


Figura 24: Difratoograma de raios X da fibra de bananeira natural e submetidas a tratamento alcalino.

O tratamento químico proporcionou modificações na superfície das fibras pela remoção parcial de lignina (caracterizada por sua elevada solubilidade em soluções alcalinas), hemicelulose, resíduos e graxas, solúveis em meio alcalino ^[51]. Esta redução dos constituintes amorfos das fibras favoreceu o aumento da fração de cristalinidade,

potencializando a intensidade dos picos da celulose, em função da maior exposição das estruturas celulósicas e, portanto, refletindo no aumento da cristalinidade. Os resultados podem ser comparados na Tabela 5, onde se observou uma variação de aproximadamente 8,7 % na fração de cristalinidade (F) para as fibras de sisal e 16,7% para as fibras de bananeira, após tratamento alcalino, comparado as fibras não tratadas.

Considerando os macrocomponentes das fibras em estudo, era de se esperar uma maior variação de cristalinidade para as fibras de sisal, uma vez que estas possuem um maior percentual de celulose. Estes resultados, podem ser melhor explicados, em função dos conteúdos de lignina e celulose presentes na constituição destas fibras. A redução da lignina, após tratamento químico, favoreceu o aumento da fração de cristalinidade das fibras de bananeira, medido pela deconvolução das áreas dos picos nos espectros. O tratamento alcalino removeu celulose, mas também influenciou na remoção de lignina que, nas fibras de bananeira, seu percentual é reduzido quando comparado ao sisal, o que refletiu em uma maior cristalinidade da mesma.

Também é possível observar picos indicados por setas no eixo x, em torno de 14° e 24°, tanto para bananeira quanto para o sisal, não identificados, por não fazerem parte das fibras. Na verdade, estes foram caracterizados como impurezas, adquiridas, durante o processo de manuseio das fibras. É possível, observar uma diminuição na intensidade destes picos provavelmente, após tratamento alcalino, indicando que a base promove uma remoção satisfatória na fibra, reduzindo impurezas. Estes resultados reforçam aqueles observados nas microscopias onde o aumento da concentração de base proporcionou um defibrilamento ocasionando uma exposição da celulose e, refletindo num maior percentual de cristalinidade das fibras tratadas quando comparadas aquelas no estado natural.

Tabela 5. Fração de cristalinidade para as fibras de bananeira e sisal.

Amostras	Cristalinidade (%)
Sisal Natural	60,5
Sisal NaOH 5%	69,2
Sisal NaOH 10%	66,1
Bananeira Natural	62,5
Bananeira NaOH 0,25%	79,2
Bananeira NaOH 0,5%	63,4
Bananeira NaOH 1,0%	74,9

6.1.4. Medidas Dielétricas

As propriedades dielétricas da fibra de sisal e bananeira foram registradas nas Figuras 25 e 26. A Tabela 6 mostra o comportamento destes parâmetros para uma frequência de 1 kHz.

Tabela 6. Propriedades dielétricas das fibras.

Amostras	Espessura (mm)	K	D	$\sigma (\Omega^{-1}\cdot m^{-1})\cdot 10^{-7}$
Sisal Natural	2,305	7,86	0,27	0,11
Sisal NaOH 5%	1,867	11,67	0,31	0,19
Sisal NaOH 10%	1,385	10,94	0,29	0,17
Bananeira Natural	2,999	56,96	3,61	1,14
Bananeira NaOH 0,25%	3,491	14,09	0,52	0,04
Bananeira NaOH 0,5%	1,568	6,05	0,37	0,01
Bananeira NaOH 1,0%	3,152	9,35	0,38	0,02

A permissividade (K) mede a capacidade que o dielétrico tem de armazenar mais carga que o vácuo, e está relacionada com as possíveis polarizações que podem ocorrer no dielétrico, sob ação do campo elétrico. Após tratamento químico, as fibras de sisal mostraram um aumento dos valores de K comparadas as do seu estado natural, enquanto que as fibras de bananeira mostraram uma diminuição desses valores, o que pode ser explicado, novamente, pela variação relativa dos constituintes das fibras, responsáveis pelos efeitos de polarização ^[11].

Observando apenas as fibras de sisal, aquela submetida a tratamento com NaOH 5% mostrou um maior valor de K, este resultado pode ser explicado pela possível remoção de constituintes apolares presentes na estrutura da fibra, como por exemplo ceras. Permaneceram na estrutura do material compostos que promovem a polarização como a celulose, hemicelulose e lignina, enquanto que o tratamento com NaOH 10% (menor K comparado a fibra tratada com NaOH 5%) foi mais agressivo e além dos compostos apolares ocorreu uma remoção parcial dos componentes que armazenam carga elétrica. Estes resultados são reforçados pela fração de cristalinidade, onde a fibra de sisal tratada com NaOH 5% obteve maior valor devido a maior quantidade de material cristalino presente na amostra.

Na fibra de bananeira observamos uma diminuição drástica entre a fibra no estado natural e aquelas tratadas com NaOH, pode-se explicar tal fato com a possível inexistência ou pequena quantidade de compostos apolares presentes na fibra, desta forma a base atacou diretamente apenas os compostos responsáveis pela polarização, com isso a capacidade de armazenar cargas pelas fibras tratadas com NaOH diminuíram. Também observa-se uma variação de 3,30 entre a fibra de bananeira tratada com NaOH 1% e a tratada com NaOH 0,5%, este resultado é devido a espessura das amostras, já que este parâmetro é diretamente proporcional a permissividade.

Nas fibras vegetais, a predominância das ligações covalentes intramoleculares limita a condução elétrica aumentando o potencial dielétrico (isolante). A condutividade também depende da estrutura superficial que fica retida sobre o isolante e do acabamento da superfície, ou seja, quanto melhor e mais limpo for o acabamento na superfície da amostra, maior será sua condutividade^[52]. Considerando a natureza dielétrica desses materiais, os valores de condutividade obtidos foram baixos ($10^{-7} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) e deste modo, estão de acordo com a ordem de grandeza esperada para materiais isolantes (10^{-7} a $10^{-20} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$), como por exemplo, o nylon ($10^{-9} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) e polietileno ($10^{-14} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)^[52]. Observando a tabela os maiores valores de condutividade são: sisal tratado com NaOH 5% e bananeira natural, estes resultados concordam com a permissividade, pois quanto maior a capacidade da amostra em armazenar carga elétrica maior será a sua capacidade de conduzir elétrons.

A perda dielétrica (D), caracteriza-se pela perda de energia devido ao movimento das cargas no material. Em substâncias sólidas orgânicas polares, como por exemplo fibras celulósicas, a variação nos valores de perda são consequência da variação no sistema cristalino e da composição da amostra. De maneira análoga as observações anteriores sisal tratado com NaOH 5% e bananeira natural tiveram maiores valores neste parâmetro, resultado justificado pela maior presença de elétrons na estrutura das amostras observado tanto na permissividade quanto na condutividade.

Em geral o tratamento alcalino, se bem empregado, melhora as propriedades dielétricas das fibras devido à remoção parcial de lignina, hemicelulose, ceras etc. Além de melhorar a resistência da mesma para sua utilização como capacitores dielétricos. A Figura 25 e 26 ilustram as modificações dielétricas das fibras bananeira e sisal respectivamente, após tratamento alcalino.

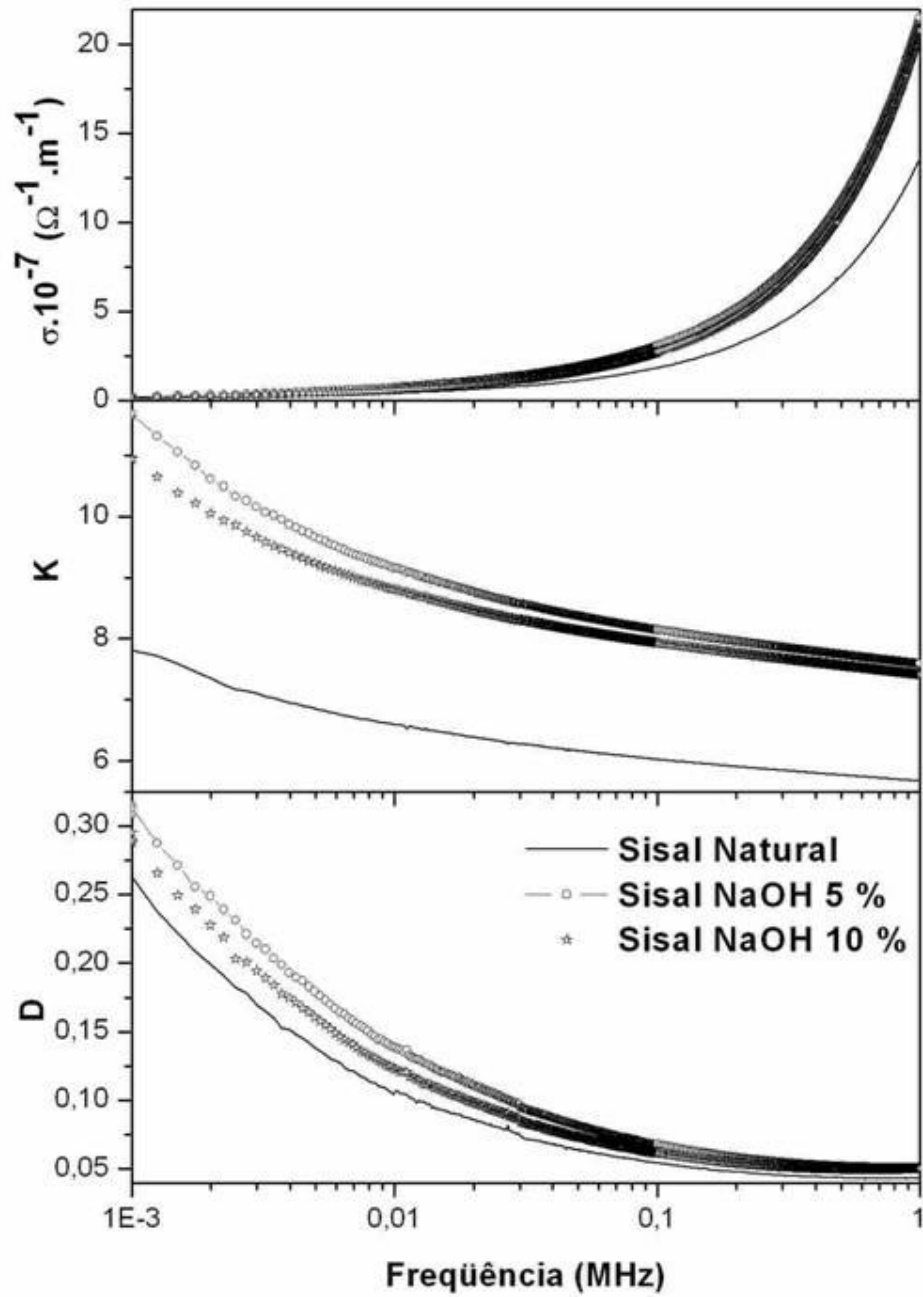


Figura 25. Permissividade dielétrica (K), tangente de perda dielétrica (D) e condutividade dielétrica (σ) da fibra de sisal.

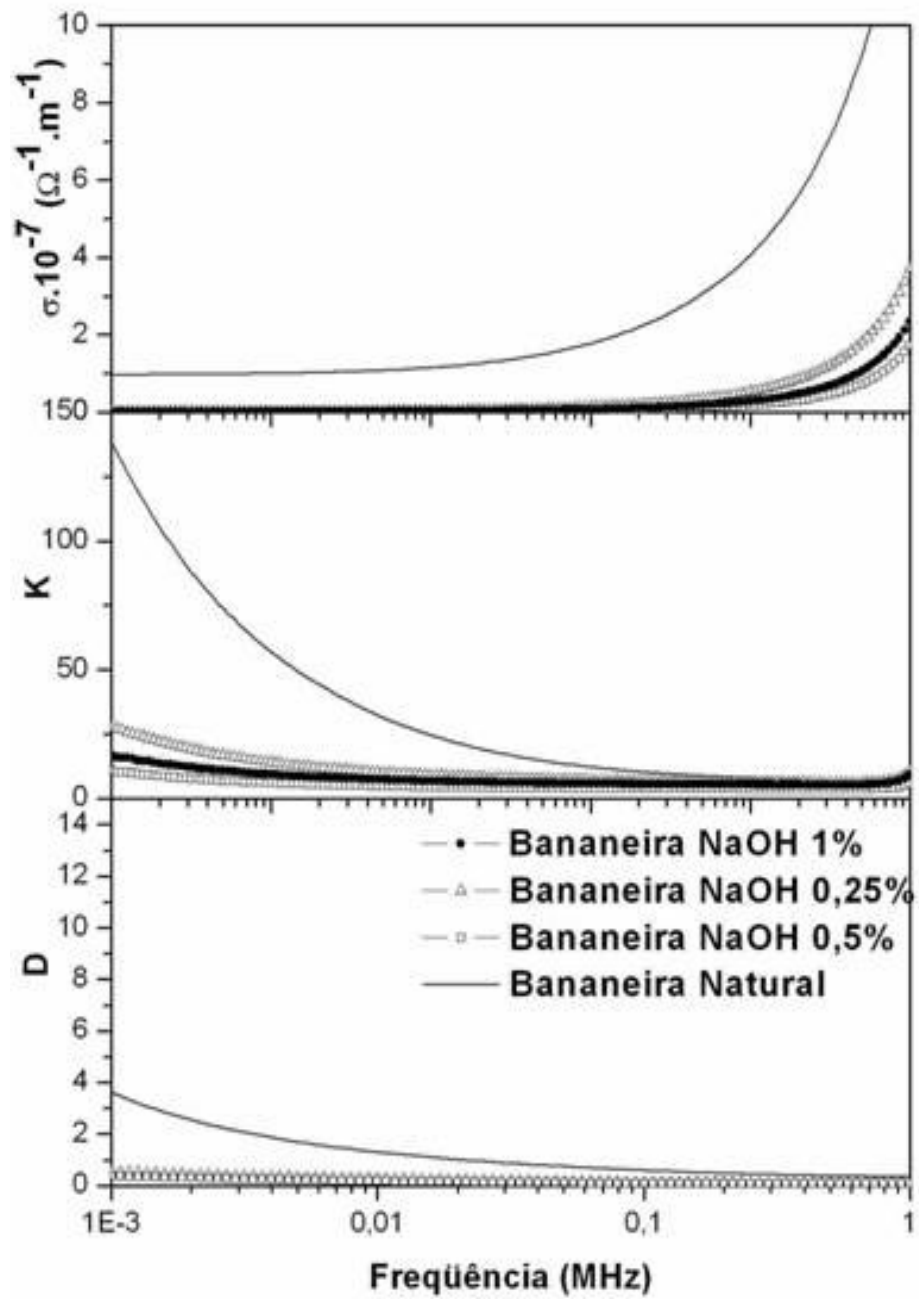


Figura 26. Permissividade dielétrica (K), tangente de perda dielétrica (D) e condutividade elétrica (σ) da fibra de sisal.

6.1.5. Espectroscopia no Infravermelho.

O infravermelho permitiu observar mudanças na composição superficial das fibras de sisal e bananeira antes e após tratamento químico. As Figuras 27 e 28 ilustram o comportamento espectral para as fibras estudadas.

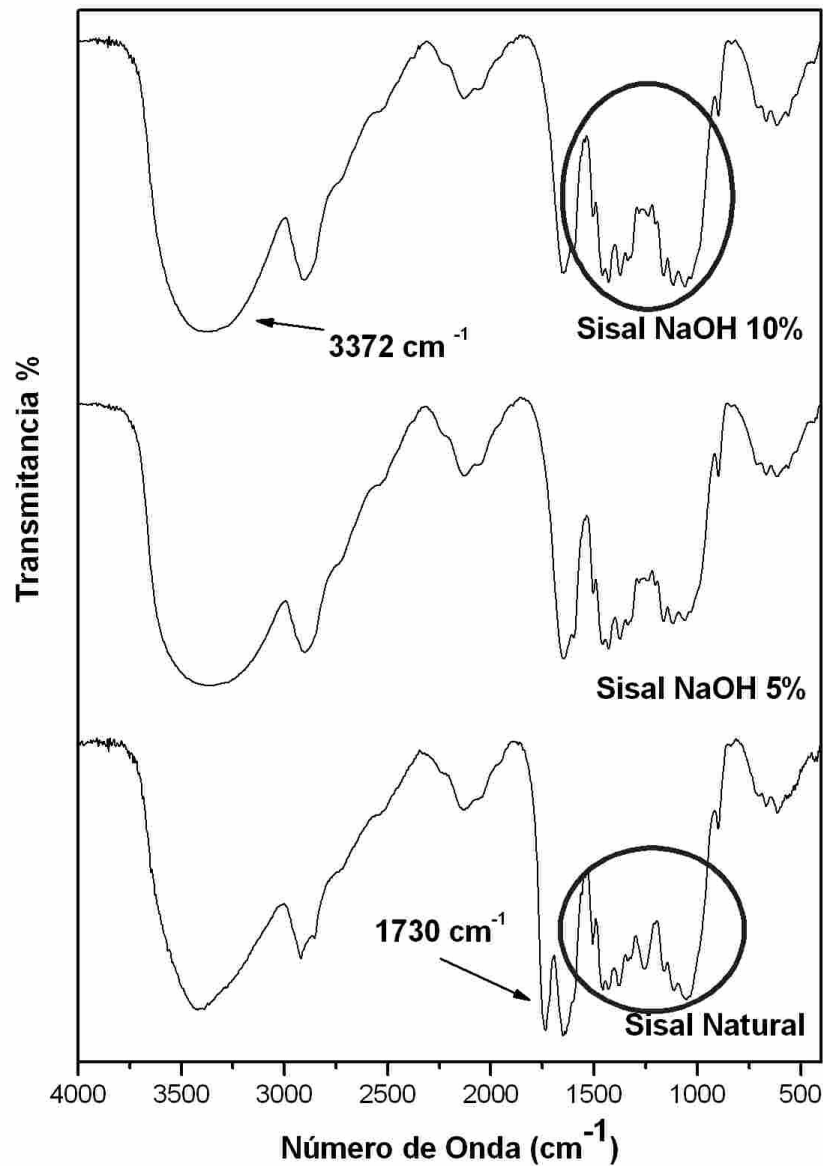


Figura 27: Espectro vibracional na região do infravermelho para fibra de sisal.

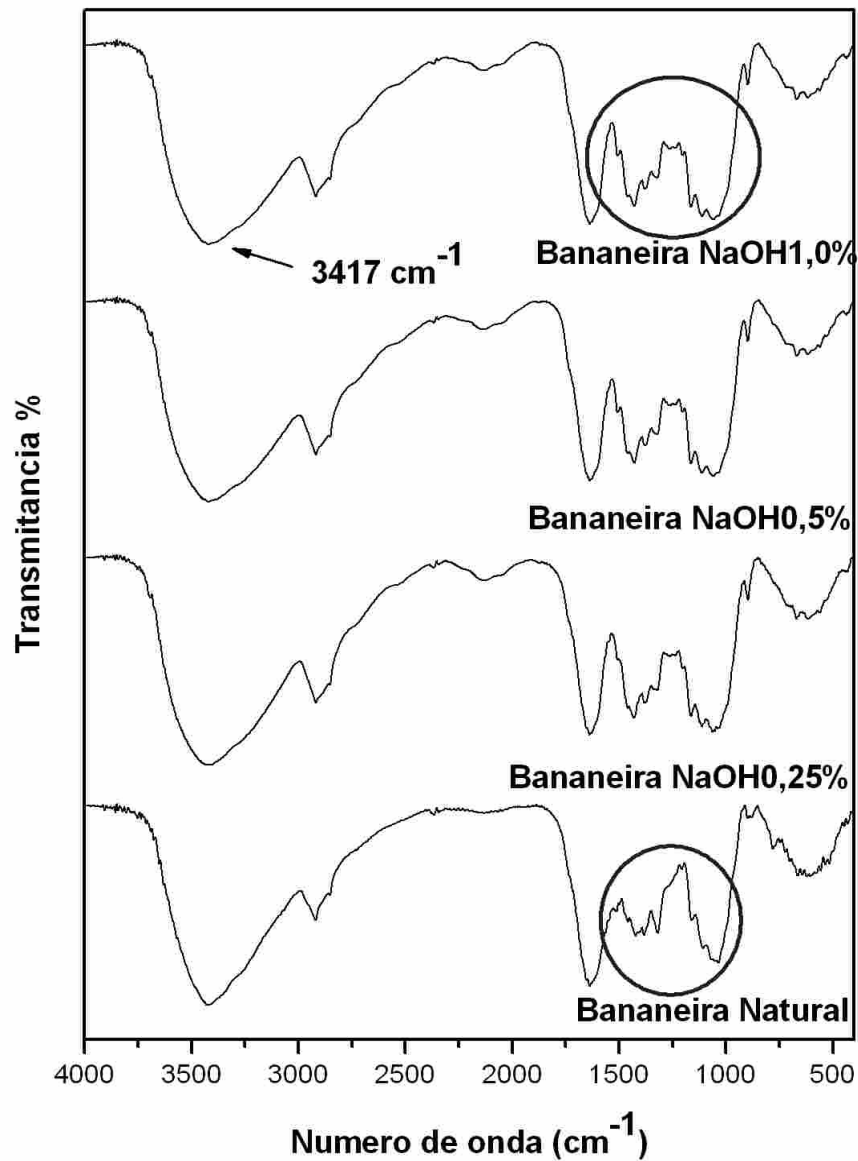


Figura 28: Espectro vibracional na região do infravermelho para fibra de bananeira.

As posições das bandas e suas correspondentes atribuições apresentaram-se concordantes com os valores literários ^[18,46,51,53] para fibras lignocelulósicas. Entretanto, observamos que os três principais componentes da biomassa (celulose, lignina e hemicelulose) consistem basicamente de grupos funcionais contendo o oxigênio como: Ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois ^[16].

Analisando os espectros das fibras de sisal e bananeira, observamos pequenas variações na região entre 1053 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} , representada por um círculo nas Figuras 27 e 28, característica de grupamentos presentes na lignina: metoxil $-\text{OCH}_3$, C-O-C e aromáticos C=C ^[18]. Esta mínima mudança nos espectros indica que o tratamento alcalino não removeu totalmente esta macromolécula, mas promoveu remoção parcial na superfície das fibras. Esta característica da presença de lignina mesmo após tratamento básico, concorda com os resultados de difração de raios-X, onde a área amorfa (Ia), utilizada no cálculo da fração de cristalinidade, corresponde majoritariamente a presença deste macrocomposto nas fibras. Também observou-se nas fibras em estudo uma banda em 1640 cm^{-1} característico da água adsorvida nas moléculas de celulose ^[18].

Uma diferença significativa foi observada entre os espectros de sisal natural e sisal após tratamento com NaOH 5% e 10%, ocorrendo uma modificação na frequência em 1730 cm^{-1} (perda de dubleto) característico do estiramento axial do grupo C = O presente na hemicelulose, pectina e ceras, justificada pelo tratamento químico empregado na fibra. Li et al. ^[53] relataram uma redução no sinal em torno de 1736 cm^{-1} relativo à remoção de pectina e ceras após tratamento enzimático. Sgriccia et al. ^[46] observaram o desaparecimento do sinal em 1730 cm^{-1} após tratamento alcalino, justificado pela remoção de hemicelulose. Ouajai et al. ^[51] também verificaram esse desaparecimento no sinal em 1733 cm^{-1} , o qual foi relacionado à remoção de pectina e hemicelulose após tratamento alcalino. Esta alteração não foi observada nos espectros de bananeira, possivelmente devido ao elevado teor de hemicelulose dessa fibra. A literatura não reporta a porcentagem de pectina para fibra de bananeira.

Outra região analisada corresponde a dos carboidratos (celulose + hemicelulose) e lignina, e caracterizada por uma banda larga na faixa entre 3100 e 3600 cm^{-1} , atribuída a vibração axial dos grupos hidroxilas destas macromoléculas. Observa-se que este sinal sofre modificações (alargamento das bandas) em função do tratamento alcalino, atingindo uma frequência de 3372 cm^{-1} para as fibras de sisal tratadas com NaOH 10% e 3417 cm^{-1} para as fibras de bananeira tratadas com NaOH 1%.

6.1.6. Análise Termogravimétrica (TG)

Ao observar as curvas termogravimétricas para as fibras de sisal, em atmosfera inerte- N_2 e oxidativa, Figuras 29 e 30, verifica-se que, em ambas, o tratamento químico melhorou a estabilidade térmica dos processos de perda de massa, caracterizado pelo aumento nas temperaturas iniciais de degradação, após tratamento químico, quando comparado com a respectiva fibra no estado natural.

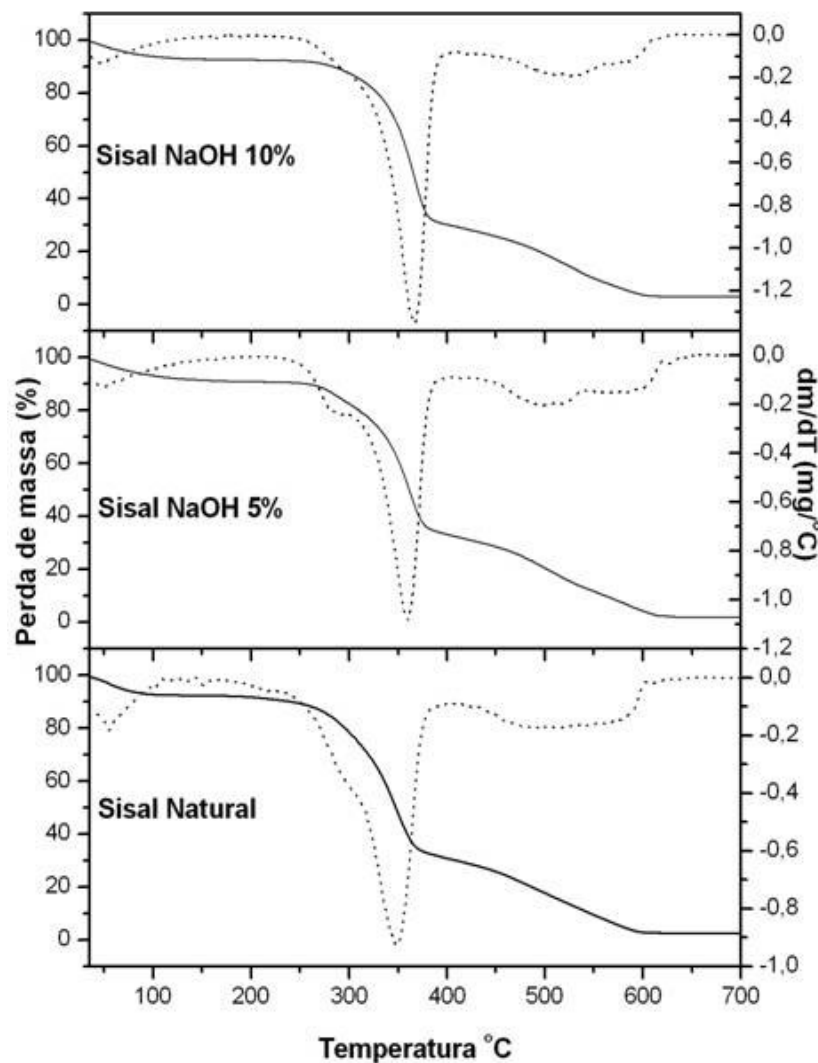


Figura 29. Análise Termogravimétrica TG/DTG da fibra de sisal em atmosfera inerte.

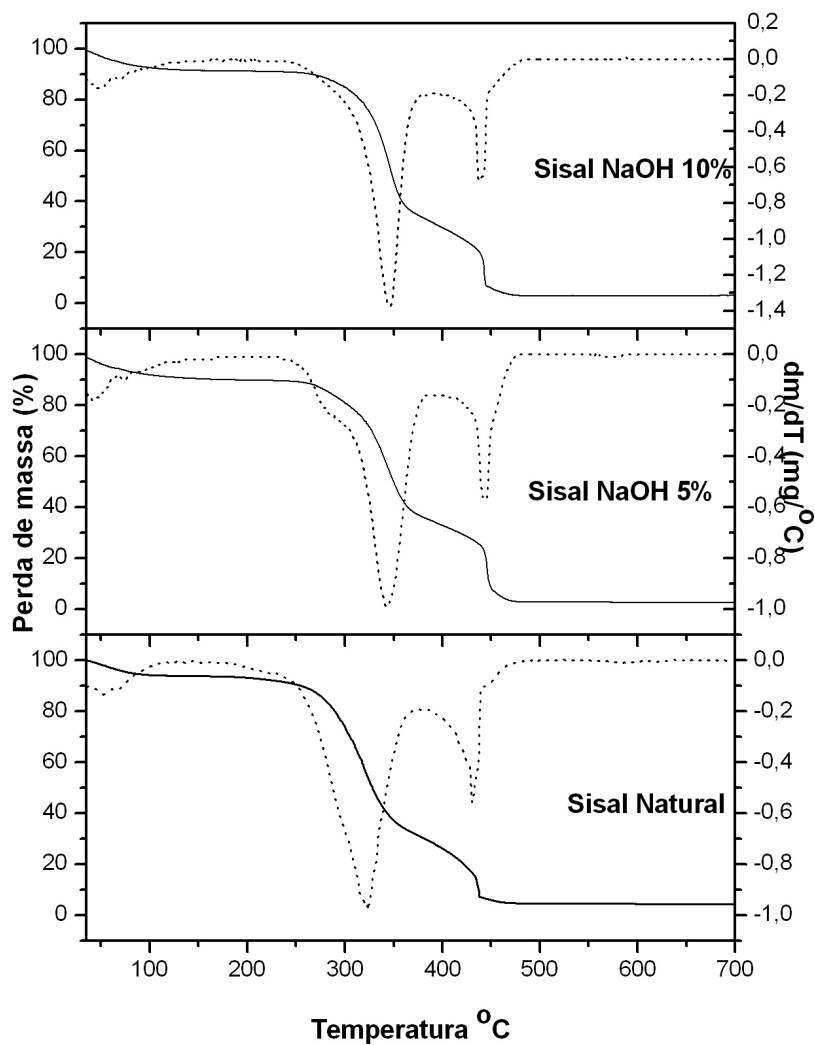


Figura 30. Análise Termogravimétrica TG/DTG da fibra de sisal em atmosfera oxidativa.

As curvas TG, para as fibras tratadas e não tratadas em atmosfera inerte, apresentam perfis semelhantes, com pequenas variações de perda de massa. Para todas as amostras foi observado um evento de pequena perda de massa (menor que 100 °C) associado à perda de água ^[54]. Apesar de secas previamente, a total eliminação de água é dificultada pelo próprio caráter hidrofílico das fibras. Este resultado corrobora com o obtido no infravermelho, onde uma frequência em 1640 cm⁻¹ foi atribuída à presença de água nas fibras.

As curvas TG também mostram que, as fibras de sisal matem uma estabilidade térmica até aproximadamente 260 °C para fibra não tratada, 270 °C para fibra tratada com NaOH 5% e 274 °C para fibra tratada com NaOH 10%, quando ocorreu o início da degradação térmica, correspondente ao início da decomposição de hemiceluloses seguida de celulose na faixa de temperatura de 300-400 °C ^[16, 55], onde observa-se a maior perda de massa.

Observou-se também um terceiro evento em torno de 430 °C, atribuída à degradação térmica envolvendo as ligações da lignina ^[55], prosseguindo com o aumento de temperatura até ocorrer degradação quase que total em torno de 600 °C (uma melhor observação deste evento pode ser vista na Figura 30). Nas curvas DTG observa-se o desaparecimento de um ombro em torno de 285 °C com o aumento da concentração de base. Este tratamento químico provocou um deslocamento das curvas para temperaturas superiores, pois na DTG verificamos que a temperatura máxima de degradação da fibra de sisal não tratada é de aproximadamente 347 °C, na fibra tratada com 5% de base é de 359 °C e na tratada com 10% é de 365 °C, podemos concluir que o tratamento removeu compostos (polioses) que degradam antes da celulose e que o tratamento com 10% de NaOH teve melhores resultados frente a análise térmica. Varma et al ^[56], investigando a degradação química das fibras de coco, também verificaram uma estabilidade térmica adicional após tratamento químico com NaOH. Maheswari et al ^[57] investigando a degradação térmica de fibras de tamarindo, observou um aumento na temperatura de degradação inicial e final das fibras após tratamento alcalino.

De maneira análoga ao processo em atmosfera inerte, a análise em atmosfera oxidativa também justifica que a estabilidade térmica aumenta com a aplicação do tratamento alcalino nas fibras. Nesta análise foi verificado que ocorreu uma diminuição da temperatura inicial de degradação comparadas aos resultados em atmosfera inerte. Esse comportamento foi atribuído à presença de radicais livres ^[58,59] que proporcionam uma degradação mais rápida sob essas condições experimentais.

Variação nas temperaturas dos eventos e na melhor definição dos mesmos refere-se diretamente ao tipo de atmosfera onde essas medidas são realizadas. A

degradação térmica em atmosfera inerte é caracterizada pela sobreposição de processos que eventualmente ocorrem no mesmo intervalo de temperatura, estando representado por apenas um pico na DTG. Em atmosfera oxidativa, esses processos se separam pela presença de dois picos, determinando com mais precisão a temperatura de decomposição final bem como os processos envolvidos.

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) para as fibras de bananeira em atmosfera inerte e oxidativa, estão ilustradas nas Figuras 31 e 32 respectivamente. Também nesse caso, o primeiro processo de perda de massa ocorreu no intervalo entre 50 – 100 °C, referente à perda de água, associado à umidade das fibras.

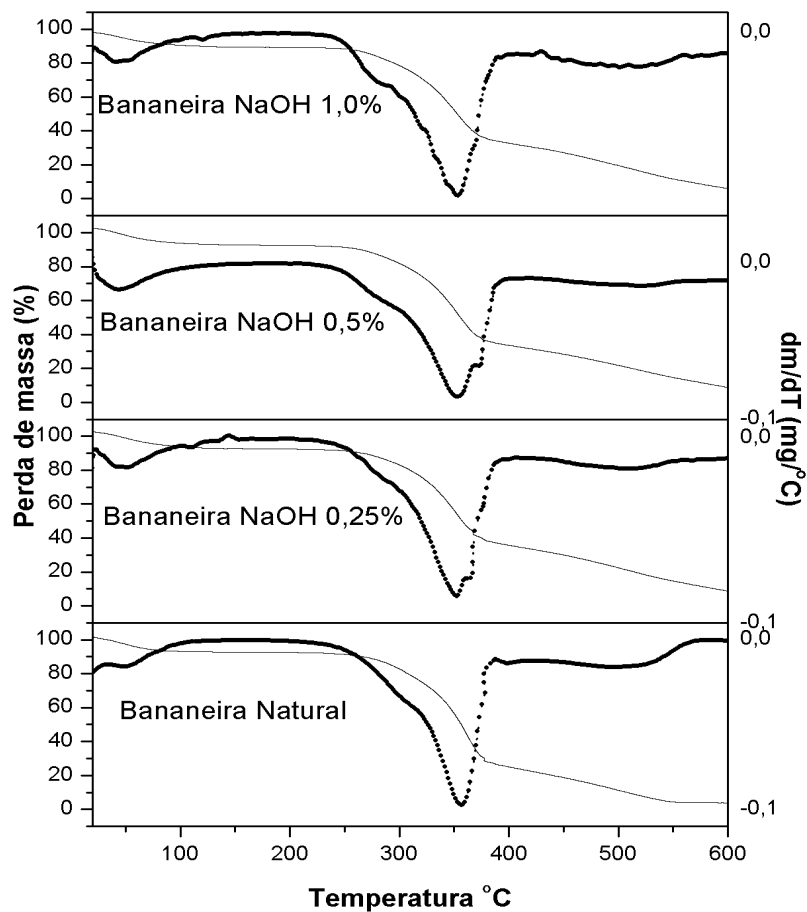


Figura 31. Análise Termogravimétrica TG/DTG da fibra de bananeira em atmosfera inerte.

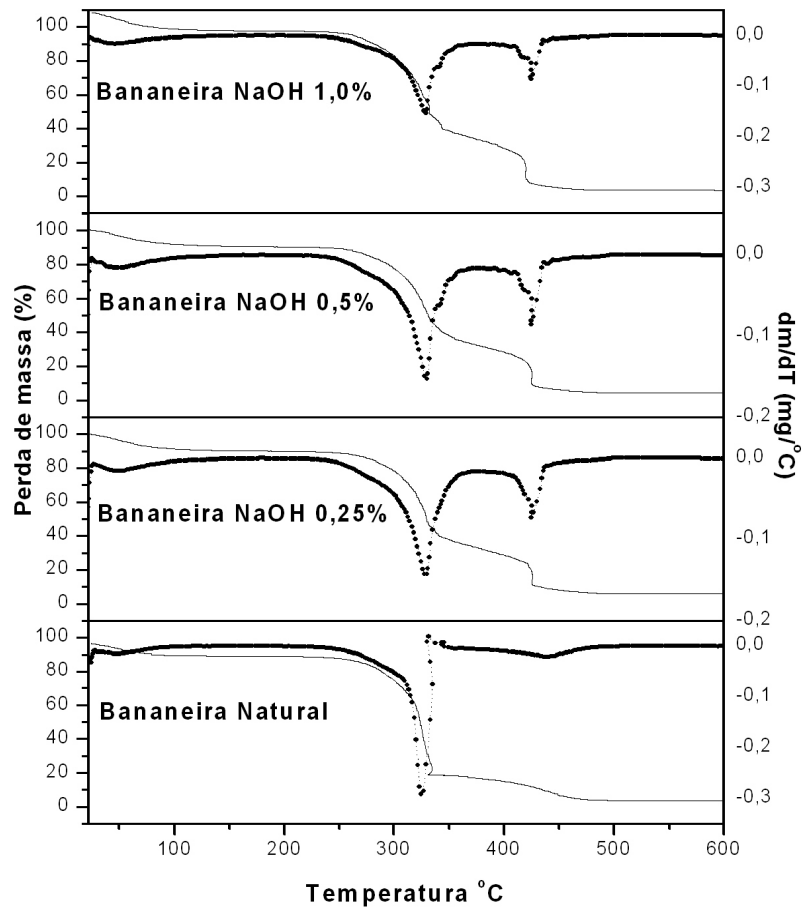


Figura 32. Análise Termogravimétrica TG/DTG da fibra de bananeira em atmosfera oxidativa.

Os intervalos de temperatura para o principal estágio de degradação da hemicelulose e celulose em atmosfera inerte, foram bananeira natural (239,7 – 354,8), bananeira após tratamento com NaOH 0,25% (243,9 – 352,3), bananeira após tratamento com NaOH 0,5% (245,5 – 353,7) e bananeira após tratamento com NaOH 1,0% (245,3 – 353,7). Este evento, onde ocorre a maior perda de massa da amostra, acontece em uma temperatura inferior quando comparado às fibras de sisal, este fato é justificado pelo maior percentual de macrocomponentes, principalmente celulose, contidos nesta fibra.

A remoção parcial dos constituintes da fibra de bananeira, somado ao intervalo de temperatura de degradação que se apresentam, faz com que ocorra um deslocamento da temperatura para valores relativamente mais baixos. Um último evento pode ser observado em atmosfera oxidativa no intervalo de temperatura entre 450-500 °C e foi atribuído a decomposição da lignina e degradação final da amostra. Yang et al ^[16] investigando as características da pirolise dos três principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina), relataram que a lignina é um macrocomponente mais difícil de decompor.

6.1.7. Biodegradação das Fibras em Solo Simulado

Considerando que o tratamento químico empregado nas fibras de sisal e bananeira acarretou em modificações na superfície destas fibras, é esperado que estas venham a apresentar velocidades de biodegradação diferentes quando comparadas a biodegradação no estado natural. As Figuras 33 e 34 e as Tabelas 7 e 8 apresentam os resultados obtidos para a biodegradação em solo simulado para as fibras de sisal e bananeira respectivamente.

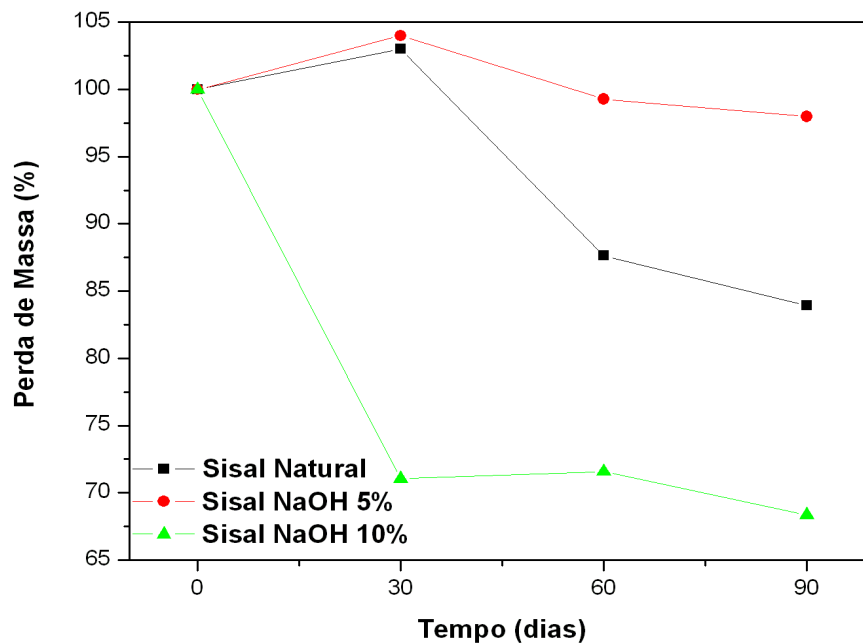


Figura 33: Biodegradação em solo simulado para a fibra de sisal.

Tabela 7: Variação da massa das fibras de sisal durante a análise de biodegradação em solo simulado.

Tempo (dias)	Sisal Natural	Sisal tratado com NaOH 5%	Sisal tratado com NaOH 10%
30	Aumento de 3% da massa inicial	Aumento de 4% da massa inicial	Perda de 28,95% da massa inicial
60	Perda de 12,36% da massa inicial	Perda de 0,71% da massa inicial	Perda de 28,95% da massa inicial
90	Perda de 16,06% da massa inicial	Perda de 2% da massa inicial	Perda de 31,66% da massa inicial

Para a fibra de sisal tratada com NaOH 5%, a ação da população microbiana pode ser justificada pela concentração de álcali aplicada onde ocorreu uma mudança na composição da fibra alterando as cadeias dos macrocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina) e, conseqüentemente, ocasionando um melhor empacotamento da celulose e um aumento na cristalinidade destas fibras. Os dados cristalográficos suportam esses resultados. A Tabela 5 relata um aumento de cristalinidade após tratamento químico das fibras quando comparado com a cristalinidade da fibra no estado natural (60,5%), o tratamento com NaOH 5% apresentou resultados mais significantes (69,2%) que as tratadas com NaOH 10% (66,1%). Zee ^[60] concluiu que as ligações na espinha dorsal polimérica e a atividade química destes macrocomponentes são importantes fatores que afetam a biodegradação. A remoção dos macrocomponentes contendo heteroátomos, como hemicelulose por exemplo, modifica a capacidade de biodegradação das fibras, parâmetro fortemente dependente das ligações poliméricas e qualquer modificação química ocasiona alterações na capacidade de degradação microbiana. Hemicelulose pode ser considerado como o macrocomponente da fibra mais vulnerável a biodegradação, devido a sua localização nos domínios não cristalinos.

Para as fibras tratadas com NaOH 10%, observou-se uma perda de massa adicional devido a maior concentração de base empregada na fibra o que ocasionou a maior remoção dos macrocomponentes (principalmente lignina) que protegem as fibras. Sun et al. ^[61] relatam que a lignina presente na parede celular protege a hemicelulose e a celulose contra as ações de intemperismo, facilita o transporte de água e impede a

biodegradação dos polissacarídeos, sendo a principal defesa da planta contra microorganismos e insetos. Podemos observar nas curvas termogravimétricas das fibras de sisal (Figuras 29 e 30), que o tratamento com NaOH 10% aumentou a estabilidade térmica da fibra e proporcionou um material mais biodegradável (Figura 33 e Tabela 7).

A Figura 34 e a Tabela 8 mostram os resultados da biodegradação das fibras de bananeira expostas aos microorganismos em solo simulado durante 90 dias de análise.

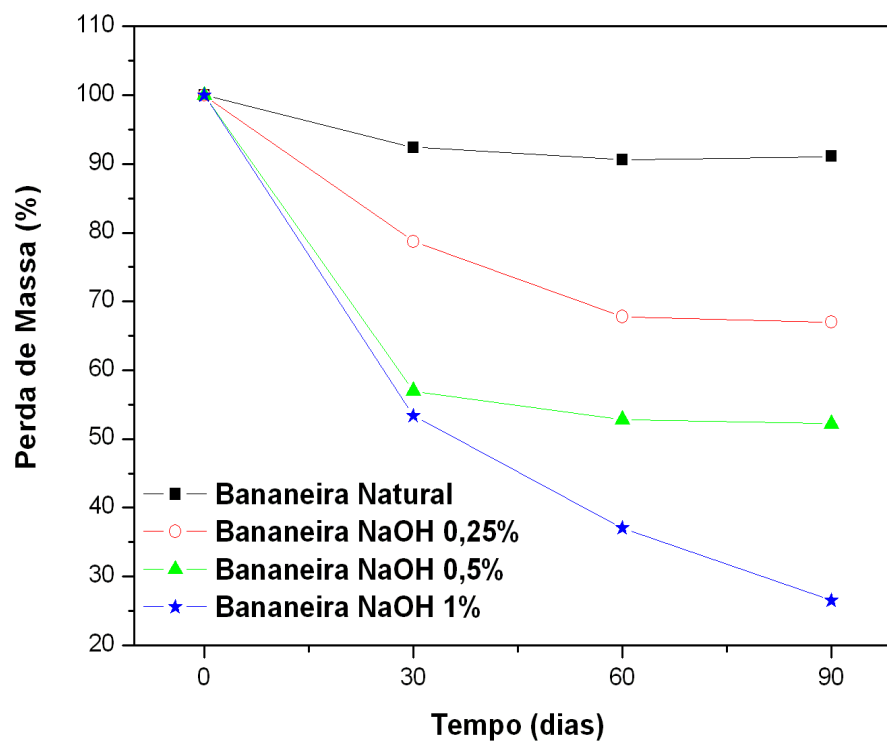


Figura 34: Biodegradação em solo simulado para a fibra de bananeira

Tabela 8: Variação da massa das fibras de bananeira durante a análise de biodegradação em solo simulado.

Tempo (dias)	Bananeira Natural	Bananeira tratada com NaOH 0,25 %	Bananeira tratada com NaOH 0,5 %	Bananeira tratada com NaOH 1 %
30	perda de 7,57% da massa inicial	perda de 21,28% da massa inicial	perda de 43,98% da massa inicial	perda de 46,63% da massa inicial
60	perda de 9,38% da massa inicial	perda de 32,24% da massa inicial	perda de 47,8% da massa inicial	perda de 62,94% da massa inicial
90	perda de 9,38% da massa inicial	perda de 32,99% da massa inicial	perda de 47,77% da massa inicial	perda de 73,5% da massa inicial

Analogamente como ocorrido com as fibras de sisal, essas também perderam massa até o último dia de análise. Entretanto, a fibra de bananeira natural foi a mais resistente à ação dos microorganismos em solo simulado, devido a maior presença de lignina e hemicelulose que causam uma proteção adicional à fibra. A acessibilidade dos polissacarídeos, presentes na parede celular das fibras lignocelulósicas, às enzimas produzidas pelos microorganismos, é governada, principalmente, pelo grau de associação entre estes polissacarídeos e as unidades fenólicas presentes na lignina ^[62]. Como o tratamento químico, empregado às fibras de bananeira envolveu modificações na superfície desta fibra, é esperado que as fibras modificadas quimicamente apresentem velocidades de biodegradação diferentes das fibras em seu estado natural. A remoção parcial dos macrocomponentes das fibras, em função do tratamento alcalino, tornou a fibra tratada com NaOH 1% mais susceptível ao ataque microbiano, mostrando uma perda de massa de 73,5% ao final dos 90 dias de análise. Este resultado foi justificado pelo aumento da área superficial (exposição das cadeias celulósicas aos microorganismos presentes no solo simulado) da fibra de bananeira. Os resultados das micrografias contribuem com os observados, Figura 22d, mostrando que as fibras tratadas com NaOH 1% mostraram um aspecto mais limpo, com profundas desintegrações microfibrilares. Da mesma forma, os resultados de cristalinidade revelam que, o tratamento sob essas condições experimentais, demonstraram um dos maiores percentuais (74,9%).

6.1.8. Análise de Adsorção de Metais

As fibras de bananeira e sisal foram submetidas ao tratamento alcalino com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção de íons metálicos. O tratamento alcalino limpa a superfície das fibras e aumenta a área superficial, como foi visualizado nas micrografias (Figuras 21 e 22). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Capacidade de adsorção (Q) dos íons metálicos pelas fibras de sisal e bananeira, antes e após tratamento alcalino.

Fibras	Adsorção Pb	Adsorção Cu	Adsorção Ni	Adsorção Cd	Adsorção Zn
Sisal Natural	50,64%	30,01%	12,63%	8,87%	7,48%
Sisal 5% NaOH	69,72%	50,28%	17,34%	24,28%	16,85%
Sisal 10% NaOH	61,75%	46,71%	15,34%	19,13%	13,46%
Bananeira Natural	88,62%	85,27%	41,63%	85,13%	82,61%
Bananeira 0,25% NaOH	97,54%	96,31%	76,23%	86,64%	91,27%
Bananeira 0,5% NaOH	98,71%	96,89%	58,65%	76,26%	84,73%
Bananeira 1,0% NaOH	98,41%	97,66%	29,65%	83,33%	87,66%

Analisando a Tabela constatou-se que todos os tratamentos aplicados às fibras vegetais, em geral, tornaram o adsorvente mais eficiente (adsortivo) em relação ao material bruto, entretanto os tratamentos com NaOH 5% e NaOH 0,25% aplicados nas fibras de sisal e bananeira respectivamente, foram, em geral, mais efetivos que os demais tratamentos correspondentes. Ainda em relação à Tabela 9, foi possível observar valores de adsorção mais baixos para o Níquel (Ni^{+2}), enquanto os valores obtidos para o chumbo (Pb^{+2}) foram os maiores, resultado justificado pela maior afinidade dos macrocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina) por esse metal. Ucum et al ^[63] investigando a capacidade de adsorção do pinheiro silvestre por cobre (Cu^{+2}) e zinco (Zn^{+2}), observaram uma melhor biossorção do cobre, comparado ao zinco, devido a maior afinidade deste metal pelos grupos orgânicos presentes na biomassa.

É possível correlacionar estes resultados (Tabela 9) com a fração de cristalinidade das fibras (Tabela 5), onde observamos que sisal tratado com NaOH 5% e a bananeira com NaOH 0,25% possuem os maiores percentuais de cristalinidade, 69,2% e 79,2% respectivamente. Desta forma, quanto maior for a exposição da celulose maior será a capacidade de adsorção do material lignocelulósico. O que faz a celulose ser considerada um bom material adsorvente de íons metálicos é o fácil acesso destes elementos às hidroxilas presente nesta macromolécula ^[4,41]. Outro fator que governa a capacidade de adsorção de íons metálicos pelas fibras é o pH da solução. Dentre as fibras estudadas e as concentrações de base empregadas no tratamento das mesmas, foi selecionado a fibra de bananeira com NaOH 0,25% para o estudo do efeito do pH, devido ao conjunto de resultados obtidos.

A literatura reporta que o pH da solução é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassas, haja vista a especiação do metal na solução ser dependente do pH, e a carga dos sítios ativos na superfície poderem mudar dependendo deste valor ^[4,41,64,65]. Desta forma, para determinar a influência do pH no processo de biossorção, foram realizados experimentos em diferentes valores de pH (1,0-9,0), utilizando uma concentração constante de adsorvente (0,4g/L). A Figura 35 mostrou a capacidade de adsorção da fibra de bananeira tratada com NaOH 0,25% em função do pH para os íons Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} e Zn^{+2} , respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que para todos os íons metálicos estudados, o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento do valor de pH da solução.

A dependência da disponibilidade do metal está estritamente ligada aos grupos funcionais presentes na biomassa e a química do metal na solução. Em pH baixo, a superfície do adsorvente está estreitamente associada com os íons hidrônios (H_3O^+) que limitam a aproximação dos cátions metálicos, como resultado das forças repulsivas, uma vez que estes íons competem com o cátion metálico pelos sítios ativos do adsorvente ^[4,66]. Além disso, para valores de pH baixo, certos grupos funcionais presentes no adsorvente, como os grupos carboxílicos e hidroxílicos, não estão dissociados e assim não podem se ligar aos íons metálicos em solução ^[67].

A baixa disponibilidade dos íons metálicos em valores altos de pH é, sobretudo, devido à formação de complexos de hidróxidos solúveis [68]. Isso geralmente conduz a um erro de interpretação por parte de alguns autores, os quais associam a eficiência da remoção do íon metálico da solução aquosa ao processo de adsorção.

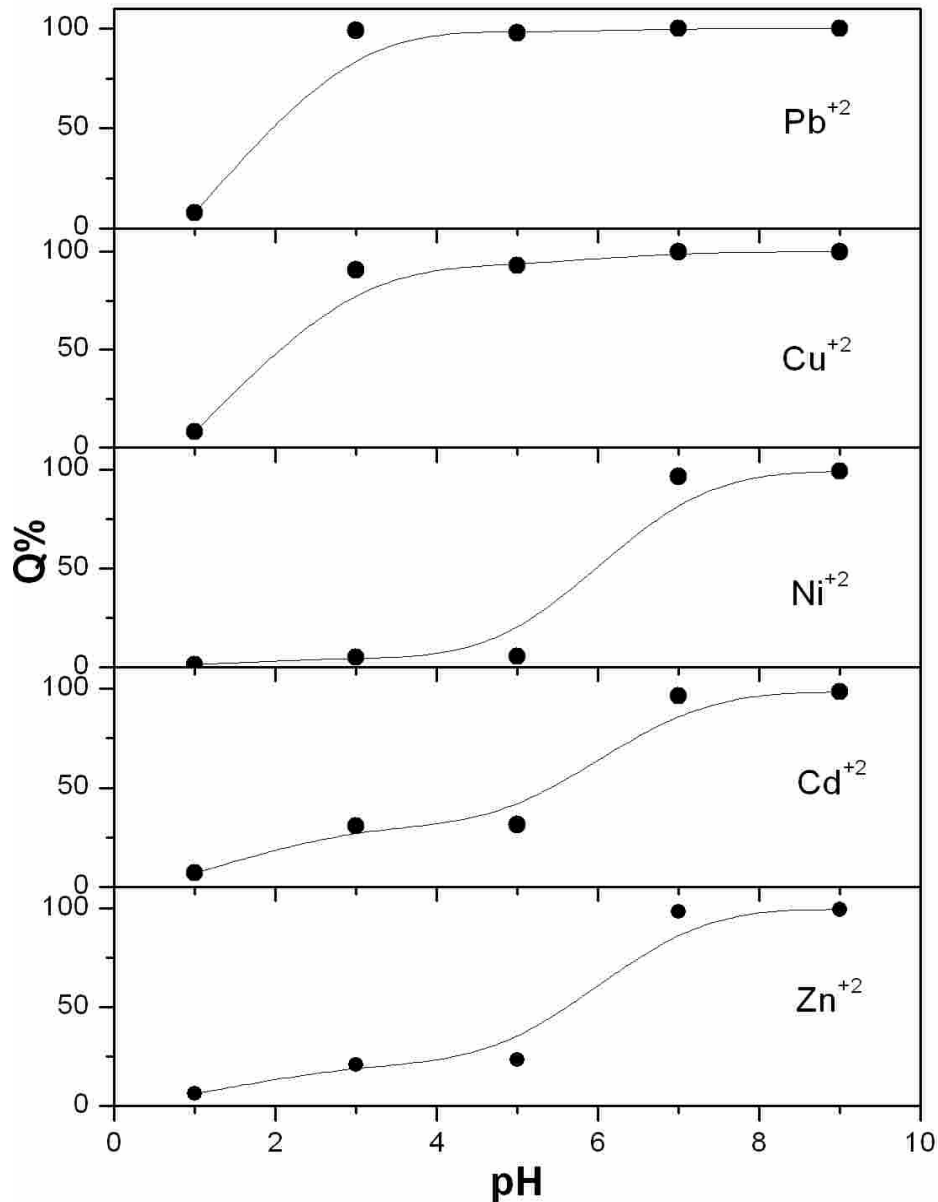


Figura 35: Capacidade de adsorção (Q) da fibra de bananeira com NaOH 0,25% em função do pH

6.1.9. Fluorescência de Raios – X (FRX)

A análise por fluorescência de raios X é um método quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada ^[69,70]. Quando um átomo de um elemento presente em uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis internos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância.

Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica, podendo ser utilizada para a identificação do elemento emissor ^[69,70]. Normalmente, a FRX é utilizada para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de digestão química da amostra, e consequentemente a destruição da amostra, como na maioria dos equipamentos convencionais de análises químicas.

Esta técnica foi utilizada neste trabalho para determinar quantitativamente a composição (porcentagem em peso) da fibra de bananeira natural e tratada com NaOH 0,25% em função da solução sintética multielementar com pH 1, 3, 5, 7 e 9 respectivamente e os resultados são apresentados na tabela 10. Vale ressaltar que a fibra de bananeira submetida a tratamento com NaOH 0,25%, foi selecionada para este estudo em função dos melhores resultados obtidos na adsorção de metais, quando comparado as demais fibras investigadas.

Tabela 10: Porcentagem em peso obtida por FRX dos íons metálicos na fibra de bananeira natural e tratada com NaOH 0,25% em diferentes valores de pH.

Íons	Porcentagem em Peso (.%)					
	Natural	pH da Solução				
		pH 1	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
Pb ²⁺	---	3.65	20.82	22.74	14.38	12.16
Cu ²⁺	---	2.06	22.47	21.91	14.93	11.89
Ni ²⁺	---	2.98	6.95	7.64	15.45	16.55
Cd ²⁺	---	---	3.78	3.73	3.69	3.59
Zn ²⁺	---	2.04	7.11	7.67	15.18	11.10
Ca ²⁺	65.18	14.88	12.55	13.97	18.13	21.05
Si ⁴⁺	17.53	7.40	3.47	2.26	2.91	3.48
Fe ³⁺	6.80	---	---	0.68	0.58	0.53
Cl ⁻	4.25	61.67	19.16	16.62	11.17	14.70
Al ³⁺	3.25	---	1.47	---	1.19	1.32
K ⁺	2.96	5.28	2.17	---	2.32	3.00

As amostras foram selecionadas para aplicação da técnica FRX com o objetivo de compreendermos o processo de biossorção ocorrido no material antes e após o contato com os metais investigados. Podemos observar que a fibra de bananeira no seu estado natural não contém na sua composição nenhum metal investigado no processo de adsorção de íons metálicos, o que confirma a ocorrência de biossorção dos metais (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺) por parte das fibras. Estes resultados mostram o efeito da competição entre os íons metálicos por sítios ativos da fibra em diferentes valores de pH, onde a maior concentração desses metais está entre pH 3 e 7. Estes resultados indicam que a faixa de pH ideal para remoção destes metais pela fibra de bananeira submetida ao tratamento com NaOH 0,25% encontra-se entre 3 e 7.

A fibra de bananeira tratada com NaOH 0,25% também foi submetida à investigação de adsorção de íons metálicos utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a um detector de elétrons Retroespalhados (BSE), Figura 36.

Esta Micrografia foi capaz de distinguir a morfologia entre os íons metálicos adsorvidos e a fibra de bananeira onde visualizamos duas fases distintas através dos diferentes contrastes, uma observamos os íons metálicos que se aglomeram formando pequenas partículas na superfície da fibra (pontos de cor branca) e a outra fase (cor escura) corresponde à superfície da fibra. Nesta análise foi possível observar o processo de biossorção dos metais pela fibra de bananeira tratada com NaOH 0,25%.

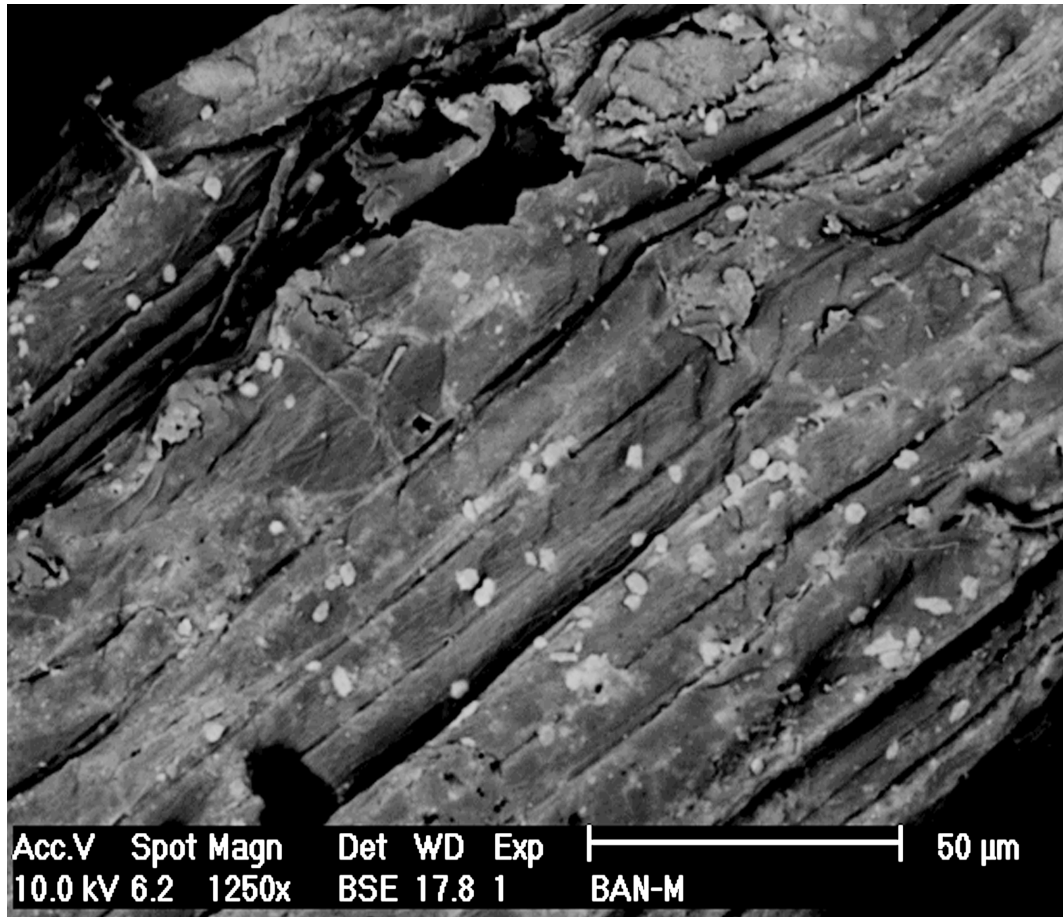


Figura 36: BSE para fibra de bananeira tratada com NaOH 0,25% submetida a análise de adsorção de íons metálicos.

6.2. Caracterização dos Compósitos de Sisal e Bananeira

6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias para os compósitos de sisal e bananeira foram obtidos com o intuito de melhor visualizar a interface matriz/agente de reforço ^[71]. Os compósitos preparados com fibras de sisal natural, Figura 37a, mostraram uma baixa interação com a matriz, evidenciada pela exposição aparente das fibras. Para os compósitos reforçados com fibras submetidas após o tratamento alcalino (Figuras 37b e 37c), uma forte adesão ocorre entre a matriz polimérica e o agente de reforço. Nesse caso, o tratamento químico aplicado nestas fibras proporcionou uma desfibrilação abrindo cavidades na superfície destes materiais, deste modo, a resina penetrou mais eficazmente, formando um compósito mais homogêneo. Cao et al. ^[48], também obtiveram melhores resultados na interface de compósitos reforçados com bagaço de cana, após tratamento alcalino. Esmeraldo ^[11] obteve excelentes resultados nos compósitos reforçados com fibras de coco e juta após tratamento com NaOH, e Beckermann et al. ^[39] observaram uma forte adesão nos compósitos reforçados com fibras de cânhamo após tratamento com 40% de NaOH m/v.

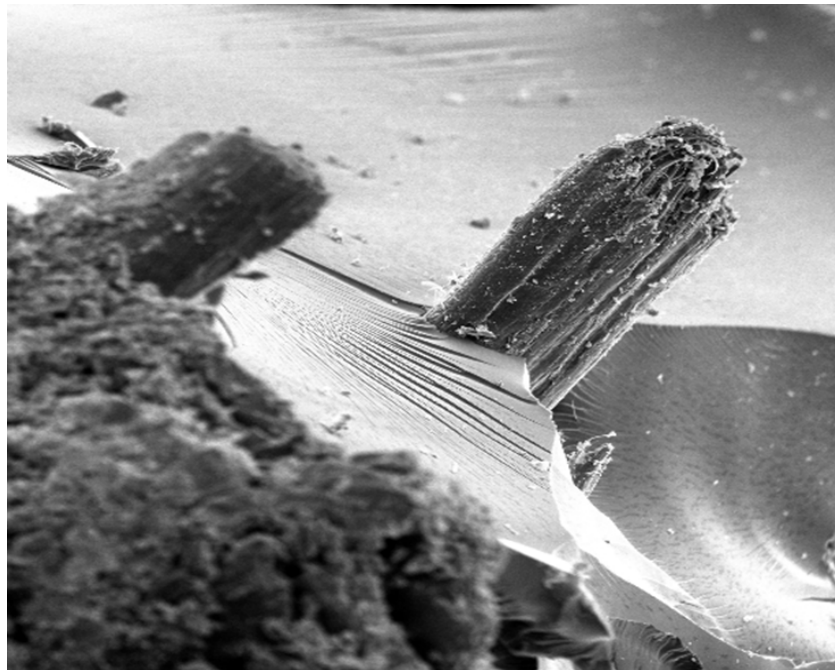


Figura 37a: Micrografia do compósito de sisal natural (500X, 20µm)

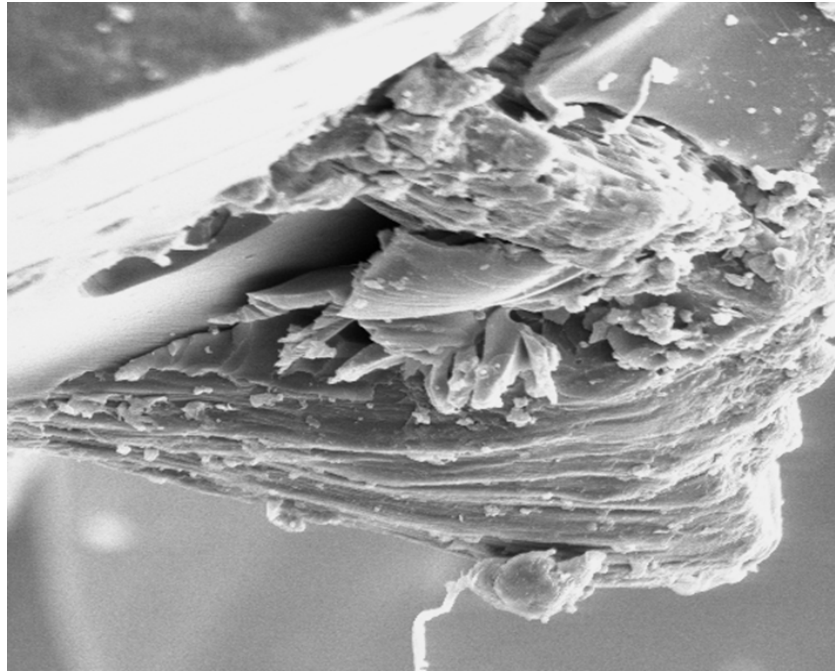


Figura 37b: Micrografia do compósito de sisal tratado com NaOH 5% (Aumento 500X, 20 μ m)

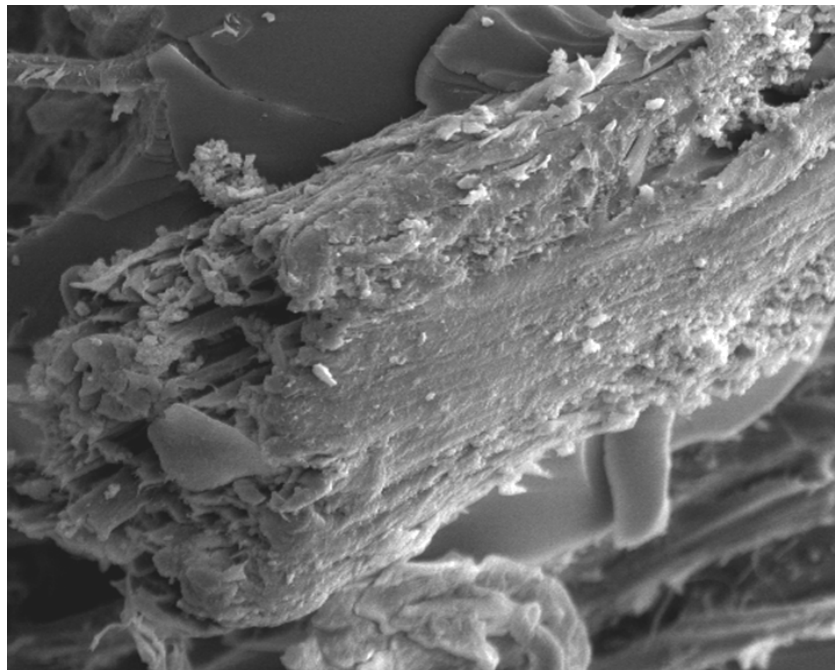


Figura 37c: Micrografia do compósito de sisal tratado com NaOH 10% (Aumento 500X, 20 μ m)

De maneira análoga aos compósitos de sisal, ocorreu um melhoramento na interface fibra-matriz, nos compósitos reforçados com fibras de bananeira após tratamento alcalino. A Figura 38a ilustra a micrografia do compósito de bananeira no estado natural, onde observa-se claramente a incompatibilidade entre a fibra e a matriz polimérica. Este resultado é consequência da presença de ceras e outros constituintes da fibra no seu estado bruto que impedem a penetração da resina para o interior da fibra, ocasionando a formação de compósitos heterogêneos.

Nos compósitos reforçados com fibras de bananeira, após serem submetidas a tratamento químico (Figuras 38b, 38c e 38d) foi observado que ocorreu uma maior penetração da resina nos feixes das fibras. Assim, o uso de modificadores, como por exemplo tratamento alcalino, facilitam sobremaneira a difusão da resina pelo interior da fibra, levando à melhores resultados de resistência, adesão e homogeneidade nos compósitos.

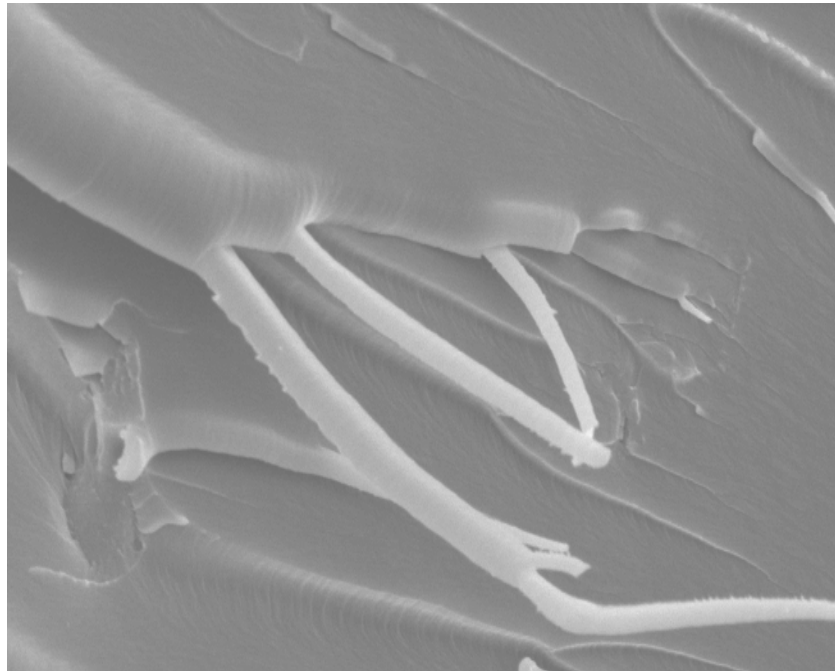


Figura 38a: Micrografia do compósito de bananeira natural (Aumento 500X, 20 μ m)

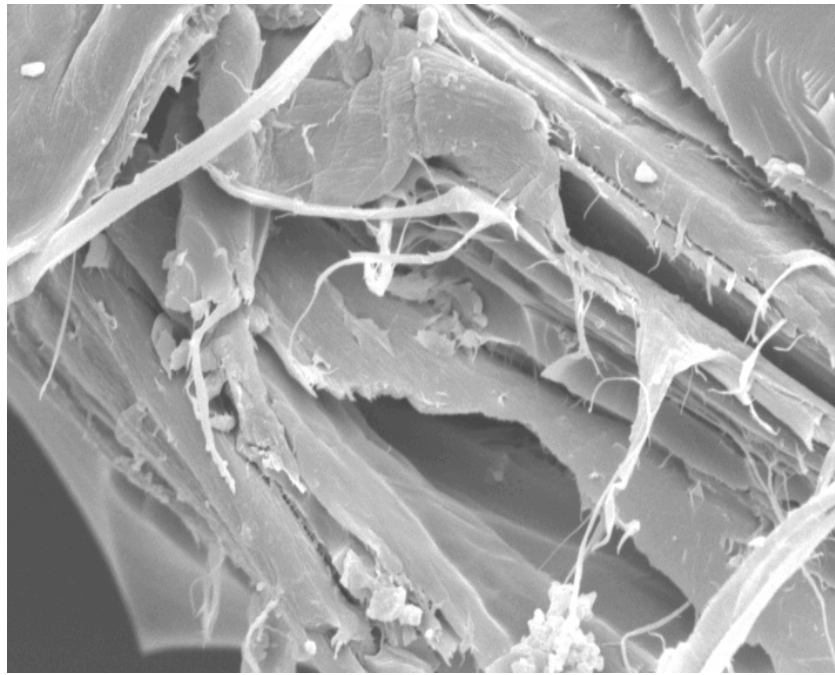


Figura 38b: Micrografia do compósito de bananeira Tratada com NaOH 0,25% (Aumento 500X, 20 μ m)

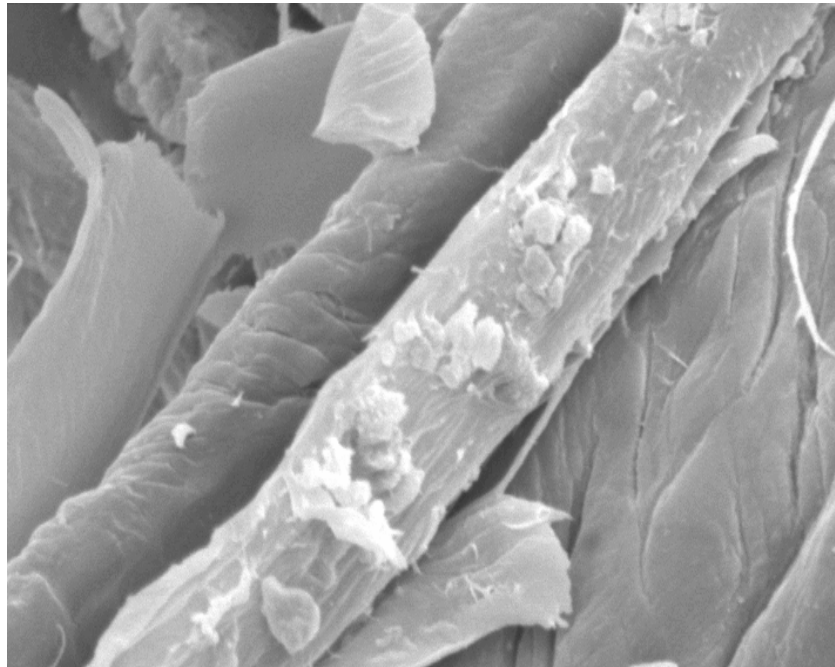


Figura 38c: Micrografia do compósito de bananeira Tratada com NaOH 0,5% (Aumento 500X, 20 μ m)

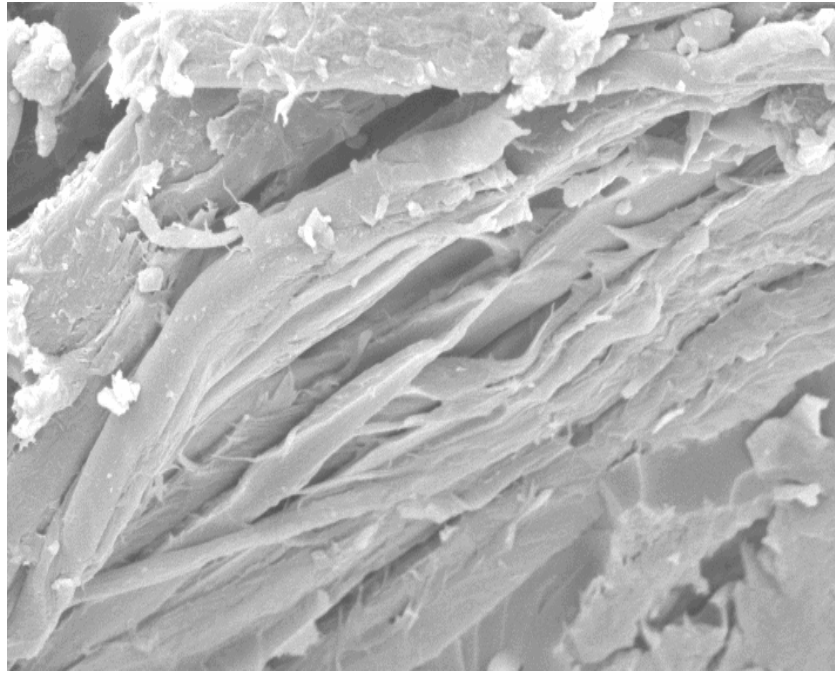


Figura 38d: Micrografia do compósito de bananeira Tratada com NaOH 1% (Aumento 500X, 20 μ m)

6.2.2. Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica avaliou a estabilidade térmica do material, quando o compósito foi submetido a um programa controlado de temperatura sob uma atmosfera específica. Os resultados determinaram a influência da estabilidade na superfície do reforço, assim como os processos de degradação dos compósitos ^[72]. A Figura 39 ilustra o comportamento termogravimétrico (TG/DTG) obtido para os compósitos reforçados com fibras de sisal, em seu estado natural, e após tratamento químico com NaOH 5% e NaOH 10% respectivamente.

Analisando a TG/DTG do compósito, verificou-se que para os compósitos de sisal não houve nenhum percentual de perda de massa associado à umidade presente nas fibras, o que é justificável se considerarmos a temperatura utilizada durante o processo de cura (120°C).

Podemos observar também na DTG, Figura 39, três intervalos de degradação do compósito de sisal, sendo que o primeiro estágio de degradação ocorreu entre 300 a 350°C, correspondente à decomposição simultânea da celulose hemicelulose e pectinas ^[73]; o segundo estágio, ocorreu entre 400 a 450°C, característico da degradação do segmento flexível da matriz, enquanto que o terceiro e último estágio apareceu no intervalo entre 520 a 600 °C, decorrente da decomposição dos produtos finais das fibras e da degradação da matriz polimérica.

Assim como foi observado nas curvas termogravimétricas para as fibras de sisal onde ocorreu um aumento na temperatura de degradação destes materiais após tratamento alcalino, nos compósitos destas fibras também foi observado um aumento na temperatura de degradação. O primeiro estágio para o compósito de sisal natural ocorreu na temperatura de 341 °C, enquanto para o compósito reforçado com sisal tratado com NaOH 5% e 10% o mesmo evento ocorreu na temperatura de 344 °C. O segundo estágio para o compósito de reforçado com sisal natural, sisal com NaOH 5% e sisal com NaOH 10%, teve uma temperatura máxima de degradação em 438 °C, 440 °C e 444 °C respectivamente e o último estágio registrou uma diferença significativa de temperatura onde o compósito de sisal natural apresentou uma temperatura de 527 °C, sisal NaOH 5% 535,6 °C e sisal NaOH 10% 541,7 °C, ou seja, uma variação de 14,7 °C comparando o compósito com fibra natural e o compósito com fibra tratada com NaOH 10%.

Estes resultados refletem uma melhor difusão da resina para o interior das fibras submetidas a tratamento alcalino, resultando um material mais resistente a análise térmica. Estes resultados reforçam as TG/DTG obtidas para as fibras de sisal onde aquela tratada com NaOH 10% teve os melhores resultados, logo era de se esperar que seu compósito mantivesse o mesmo comportamento, como foi observado.

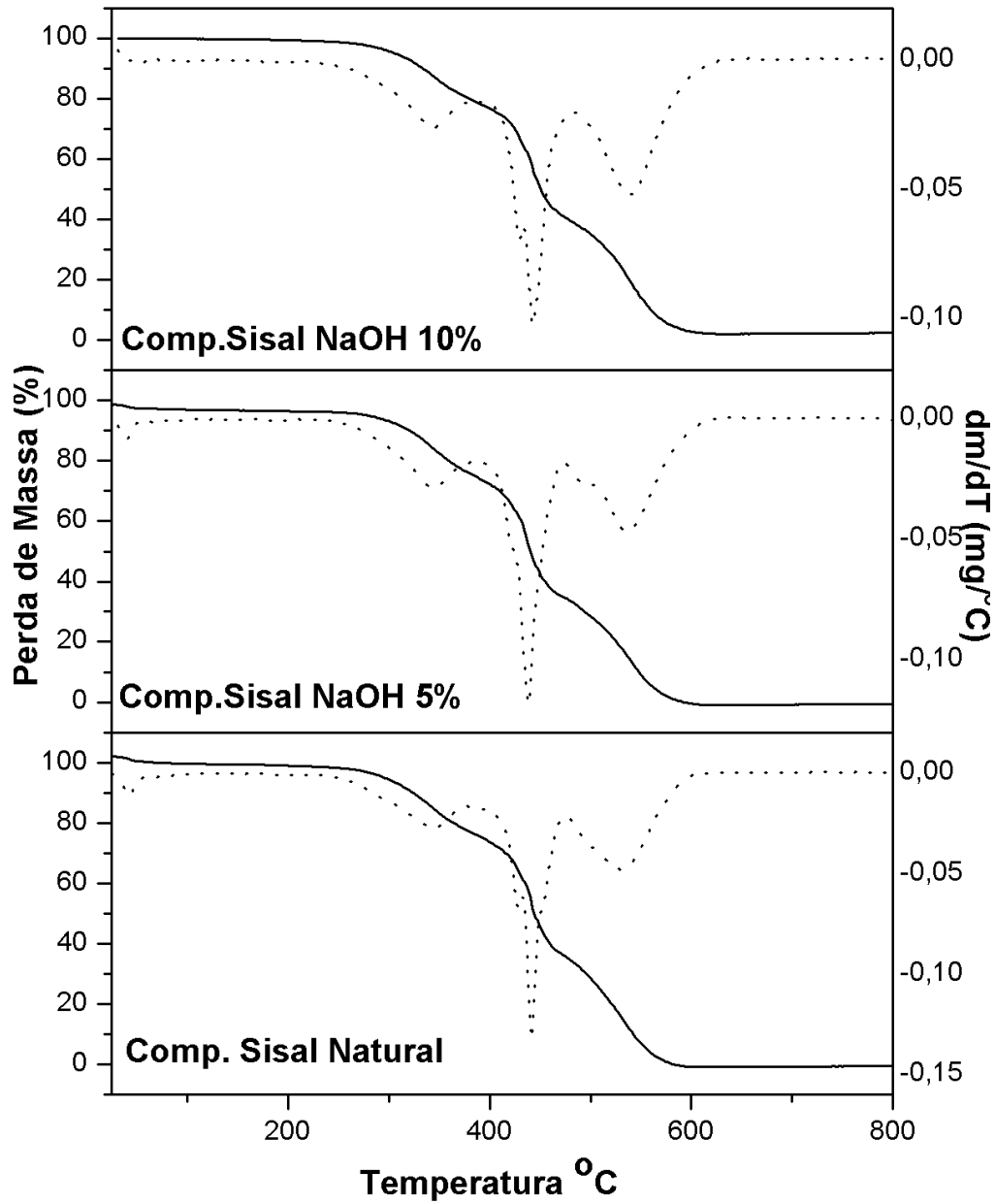


Figura 39: Análise termogravimétrica (TG/DTG) para os compósitos de sisal antes e após tratamento alcalino.

A Figura 40 ilustra o comportamento termogravimétrico (TG/DTG), obtido para os compósitos reforçados com bananeira em seu estado natural e após tratamento alcalino.

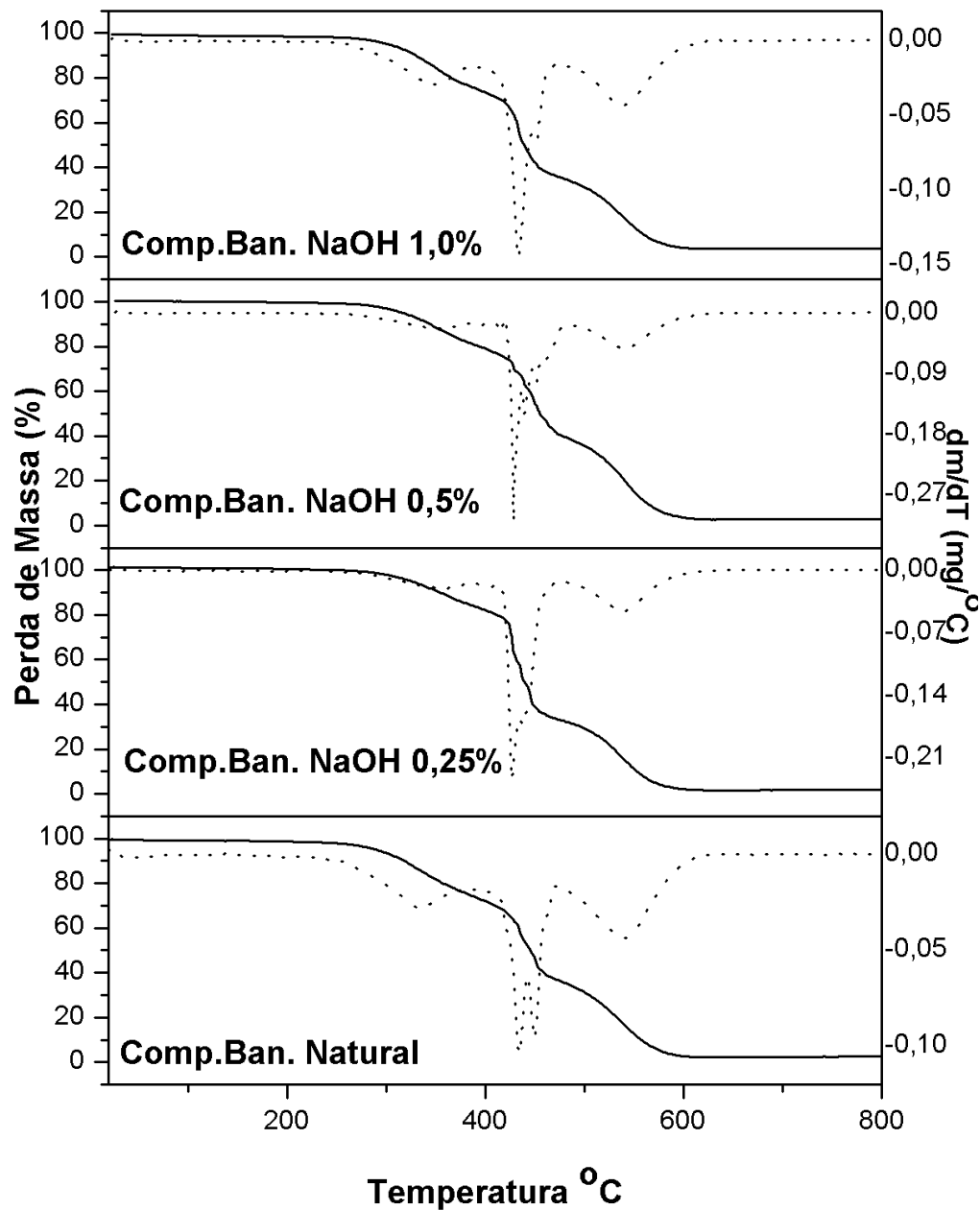


Figura 40: Análise termogravimétrica (TG/DTG) para os compósitos de bananeira antes e após tratamento alcalino.

Também para esse tipo de fibra, os resultados apresentados para seus compósitos mostraram que não houve perda de massa decorrente de umidade presente no material. Além disso, observamos que ocorreu uma estabilidade térmica até aproximadamente 246°C para o compósito reforçado com bananeira natural, 300°C para bananeira com NaOH 0,25% e NaOH 0,5% e 269°C para compósito reforçado com fibra de bananeira tratada com NaOH 1%. Paiva ^[19] relatou que compósitos fenólicos em torno de 300°C ocorre uma drástica perda de massa relacionada a diversas reações na amostra, ou seja, oxidação seguida da decomposição, envolvendo quebra homolítica de ligações entre o anel e as pontes metilênicas, e entre o anel e a hidroxila fenólica, com geração de espécies radicalares. A reação entre essas espécies radicalares pode levar a geração de grupos alcoólicos, que pode resultar em grupos aldeído que se oxidam, resultando em CO₂.

Concordando com os resultados obtidos para os compósitos de sisal também podemos visualizar três estágios de degradação para os compósitos de bananeira, sendo que o primeiro estágio para o compósito reforçado com fibra de bananeira natural ocorre numa temperatura inferior quando comparado com as fibras submetidas a tratamento alcalino, consequência da eliminação parcial de polioses (hemiceluloses) durante o tratamento, conforme já mencionado. Ainda, a intensa difusão da resina pelo interior da fibra e a excelente adesão fibra/matriz deve ter protegido a fibra, contribuindo para o deslocamento da curva para temperaturas ligeiramente mais altas, quando comparadas com compósitos reforçados por fibras não tratadas. O primeiro estágio apresentou uma variação de temperatura $\Delta t = 11$ °C, o segundo estágio registrou uma variação de $\Delta t = 2$ °C e o último estágio apresentou uma variação de $\Delta t = 4$ °C. Estes resultados são inferiores quando comparados aos apresentados nos compósitos reforçados por fibras de sisal, resultado justificado pela maior presença dos macrocomponentes nesta fibra, principalmente celulose.

6.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As figuras 41 e 42 ilustram o comportamento térmico obtido por DSC para os compósitos de sisal e bananeira em seus estados natural e após o tratamento alcalino.

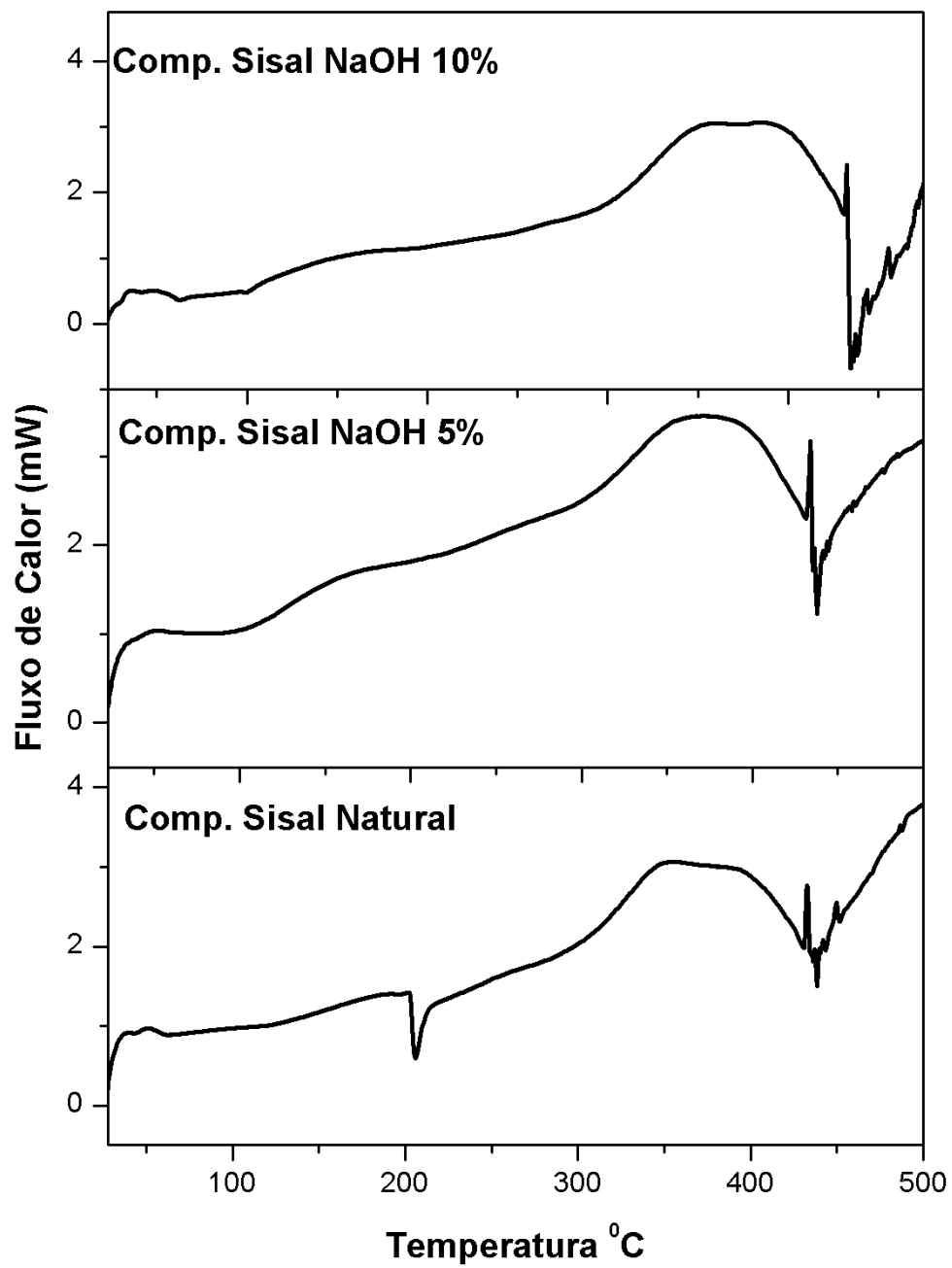


Figura 41: Análise de DSC para os compósitos de sisal natural e após tratamento alcalino.

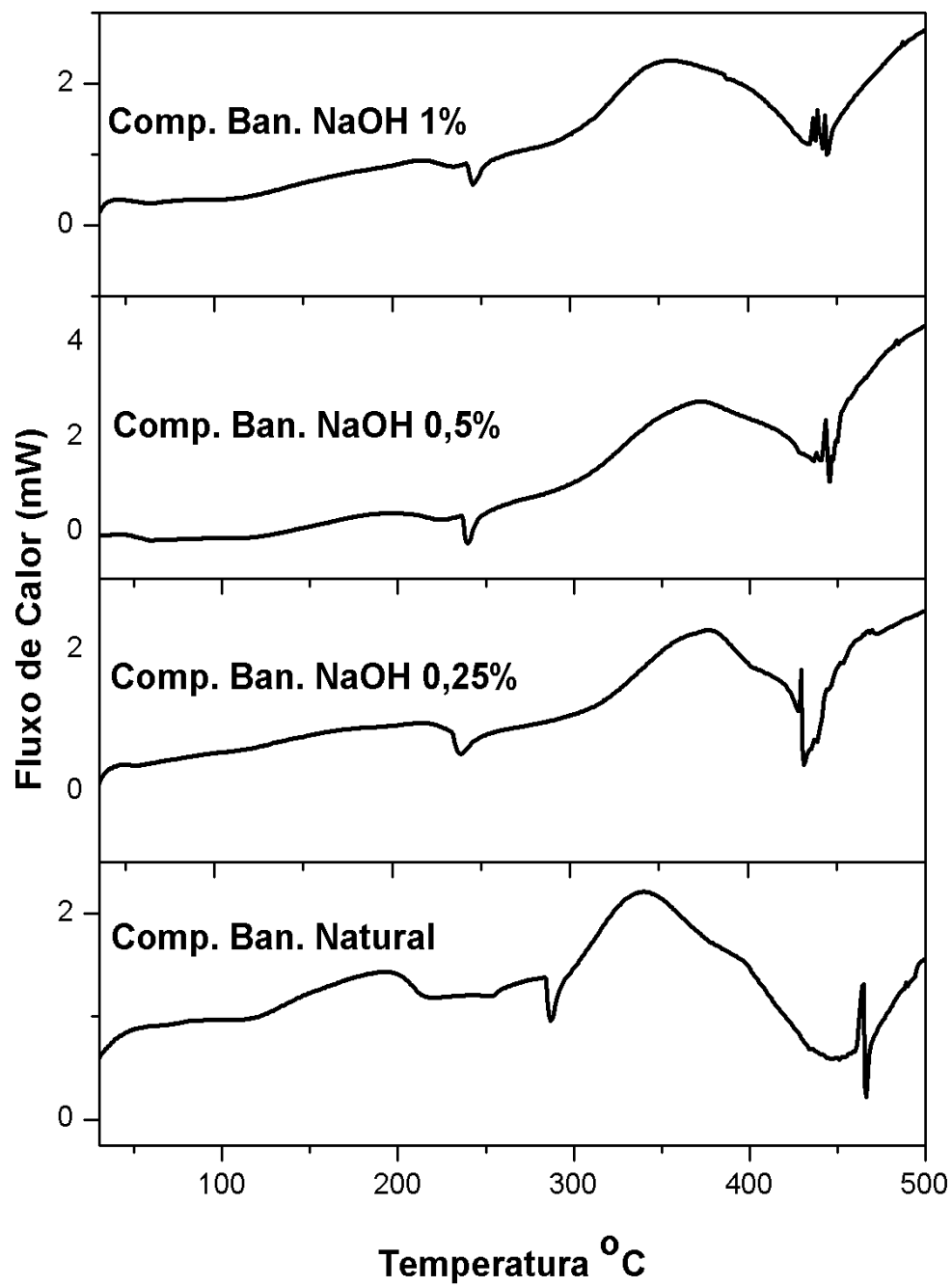


Figura 42: Análise de DSC para os compósitos de bananeira natural e após tratamento alcalino.

As curvas de DSC apresentam processos endotérmicos e exotérmicos para os compósitos de sisal e bananeira, eventos quase semelhantes com pequenas variações. Podemos observar na curva do compósito de sisal natural um primeiro evento endotérmico em torno de 206 °C que provavelmente corresponde ao início da degradação do material e desaparece com o tratamento químico empregado na fibra.

Pode-se observar também para o compósito de sisal natural um processo exotérmico com um pico máximo em torno de 350,3 °C e 373 °C – 373,9 °C para os compósitos tratados com NaOH 5% e NaOH 10 % respectivamente, associados aos processos de despolimerização da celulose e degradação do segmento flexível da matriz, este evento justifica o aumento da estabilidade térmica dos compósitos após o tratamento alcalino empregado nas fibras de sisal bem como corroboram com os resultados obtidos na análise termogravimétrica (Figura 39). O segundo evento endotérmico está relacionado às transições térmicas envolvidas nos processos de decomposição e degradação final dos componentes estruturais das fibras bem como aos processos de degradação final da estrutura rígida da matriz

Comportamento semelhante foi observado para os compósitos de bananeira que apresentam eventos endotérmicos e exotérmicos relativos à despolimerização e degradação dos principais constituintes. Observou-se para o compósito de bananeira no estado natural um primeiro evento endotérmico ocorrendo em torno de 287 °C e possivelmente o mesmo pico ocorrendo a uma temperatura inferior para as fibras submetidas à tratamento alcalino, este evento está relacionado com o início da degradação da amostra que também foi observado no compósito de sisal natural.

De maneira análoga as fibras de sisal um pico máximo exotérmico em torno de 340 °C para o compósito de bananeira natural, 377,5 °C com NaOH 0,25%, 373,5 °C com NaOH 0,5% e 360 °C com NaOH 1,0% evento associado a despolimerização da celulose seguido de decomposição e degradação dos compósitos. Do mesmo modo para os compósitos de sisal este evento justifica o aumento da estabilidade dos compósitos de bananeira após tratamento das fibras com NaOH.

6.2.4. Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

A técnica de DMA tem sido amplamente utilizada como uma técnica de caracterização de polímeros sendo aplicada como parâmetro para avaliar as características mecânicas dos compósitos ^[74,75]. Estudos das propriedades dinâmico-mecânicas destes compósitos reforçados com fibras vegetais são de grande importância, considerando que estes materiais podem ser submetidos a tensões na forma dinâmica durante a sua aplicação ^[76].

Considerando dois parâmetros obtidos destas análises, que são o módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') é possível obter informações sobre mobilidade molecular ^[28]. A partir destas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, rigidez, grau de entrecruzamento, módulo e amortecimento ^[74].

A técnica DMA apresenta sensibilidade muito superior, por volta de três ordens de grandeza, quando comparada às técnicas convencionais de análise térmica (DSC, DTA e etc.) ^[74], sendo que uma das utilizações mais comuns desta análise consiste na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) ^[9], que apresenta a grande vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais de cadeia polimérica e, também, a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos ^[74]. A T_g dos compósitos será determinada pela temperatura de início da queda do módulo de armazenamento (G').

O máximo de dissipação de calor por unidade de deformação ocorre na temperatura em que o módulo de perda (G'') atinge seu valor máximo. Esta temperatura, à frequência de 1 Hz, está próxima ao valor de temperatura de transição vítrea (T_g) determinada por outros métodos. Desta maneira, também pode-se utilizar o módulo de perda para se determinar a transição vítrea dos compósitos ^[77].

As Figuras 43 e 44 ilustram os módulos de armazenamentos para os compósitos reforçados com fibras de sisal e bananeira, respectivamente, em seus estados naturais e após tratamento alcalino.

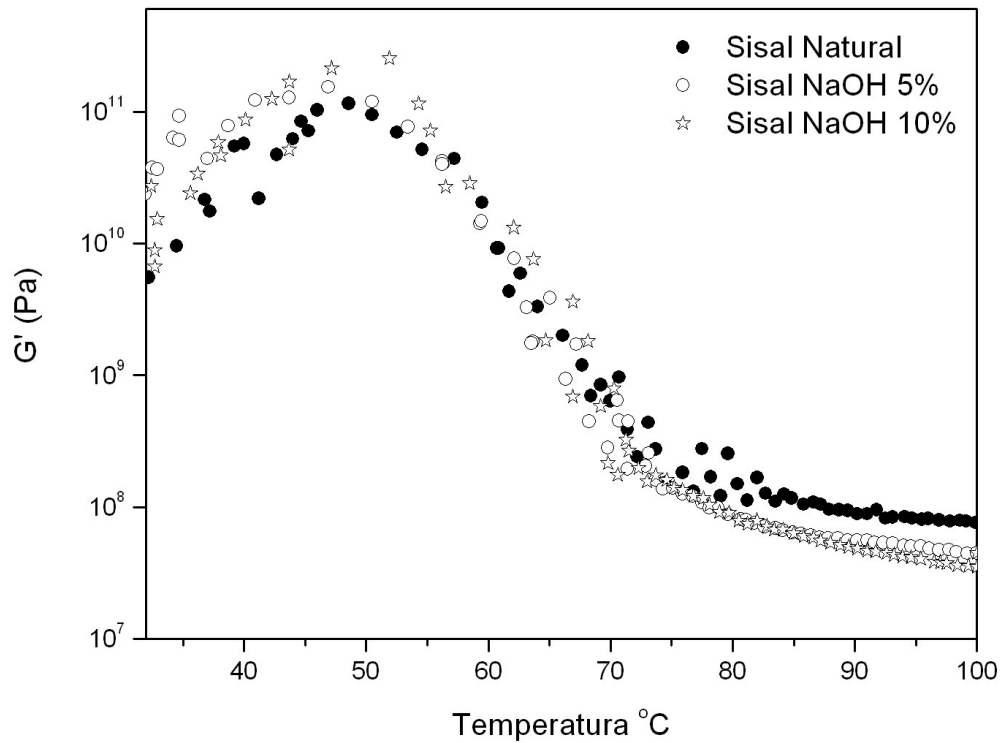


Figura 43: Módulo de armazenamento para os compósitos reforçados com fibras de sisal natural e após tratamento alcalino.

Nos compósitos reforçados com fibras de sisal tratadas com NaOH 5% e 10% ocorreu um aumento no módulo de armazenamento com relação ao compósito reforçado com fibra de sisal no estado natural. No intervalo entre 50 a 60°C ocorreu uma diminuição no módulo de armazenamento, relacionada ao início da transição da matriz para um material mais flexível (transição vítrea, T_g).

Observou-se também um valor máximo de módulo de armazenamento ($2,54 \times 10^{11}$ Pa) para o compósito reforçado com sisal NaOH 10%, sendo que o valor de G' está diretamente associado a capacidade do material suportar carga mecânica com deformação recuperável [78], este material apresentou uma maior resistência mecânica, comparado aos compósitos reforçado com fibra natural e com fibra tratada com NaOH 5%, concordando com as análises termogravimétricas que revelaram uma maior estabilidade térmica para as fibras e para os compósitos.

Também para os compósitos reforçados com fibra de bananeira a temperatura de início da queda do módulo de armazenamento (G') ocorreu entre 50 e 60°C que indica a temperatura de transição vítrea (T_g) da amostra, porém este evento ocorre com uma sollicitação mecânica menor (10^8 e 10^9 Pa), comparado ao mesmo evento para os compósitos com fibras de sisal (10^{10} e 10^{11} Pa). Estes resultados podem ser justificados pelo teor dos macrocomponentes (celulose e lignina) ser maior nas fibras de sisal conferindo a seus compósitos maior resistência, quando comparado a fibras de bananeira.

De maneira análoga ao compósito reforçado com fibra de sisal tratada com NaOH 10% o compósito de reforçado fibra de bananeira tratada com NaOH 1% apresentou um pequeno acréscimo no módulo de armazenamento comparado aos demais compósitos. Nos compósitos reforçados com fibra submetida a tratamento alcalino, ocorreu uma forte adesão fibra/matriz (observado via microscopia eletrônica de varredura), o que pode levar a uma eficiente transferência de esforço fibra/matriz e contribuindo para maiores valores de G' para estes materiais, quando comparados a compósitos reforçados por fibras no estado natural.

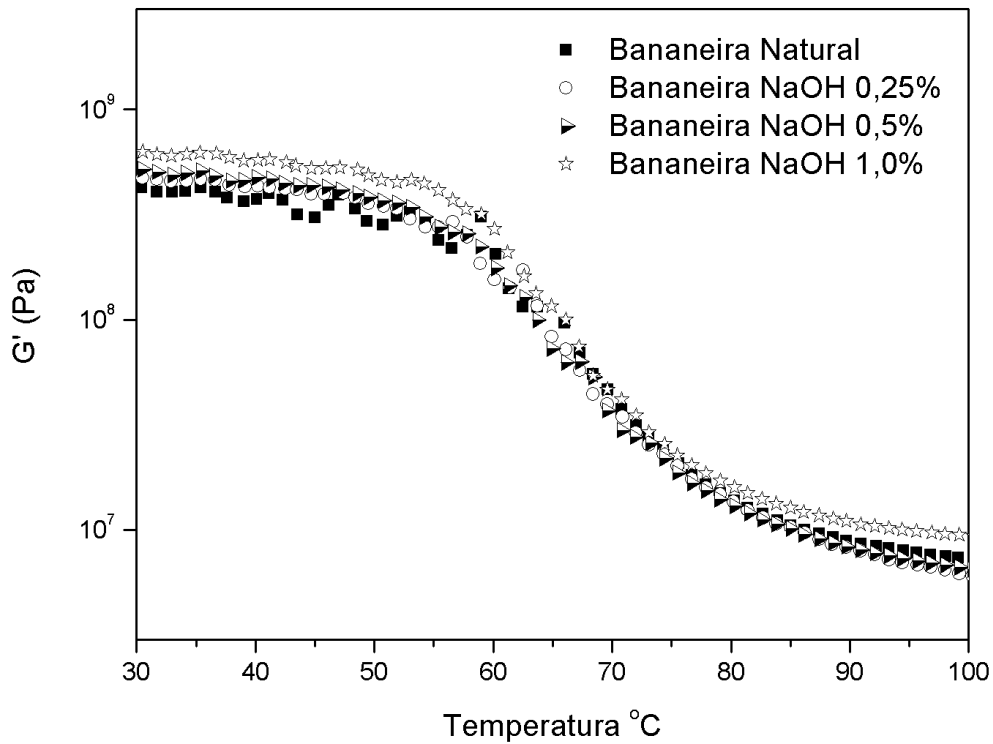


Figura 44: Módulo de armazenamento para os compósitos reforçados com fibras de bananeira natural e após tratamento alcalino.

As Figuras 45 e 46 mostram as variações dos módulos de perda (G'') para os compósitos reforçados com fibras de sisal e bananeira, respectivamente, em seus estados naturais e após tratamento alcalino. Se a energia mecânica aplicada não é armazenada elasticamente, então ela é perdida, ou seja, convertida em calor através da fricção molecular ^[79], dessa forma, G'' está associado a dissipação de energia como calor durante a deformação do material.

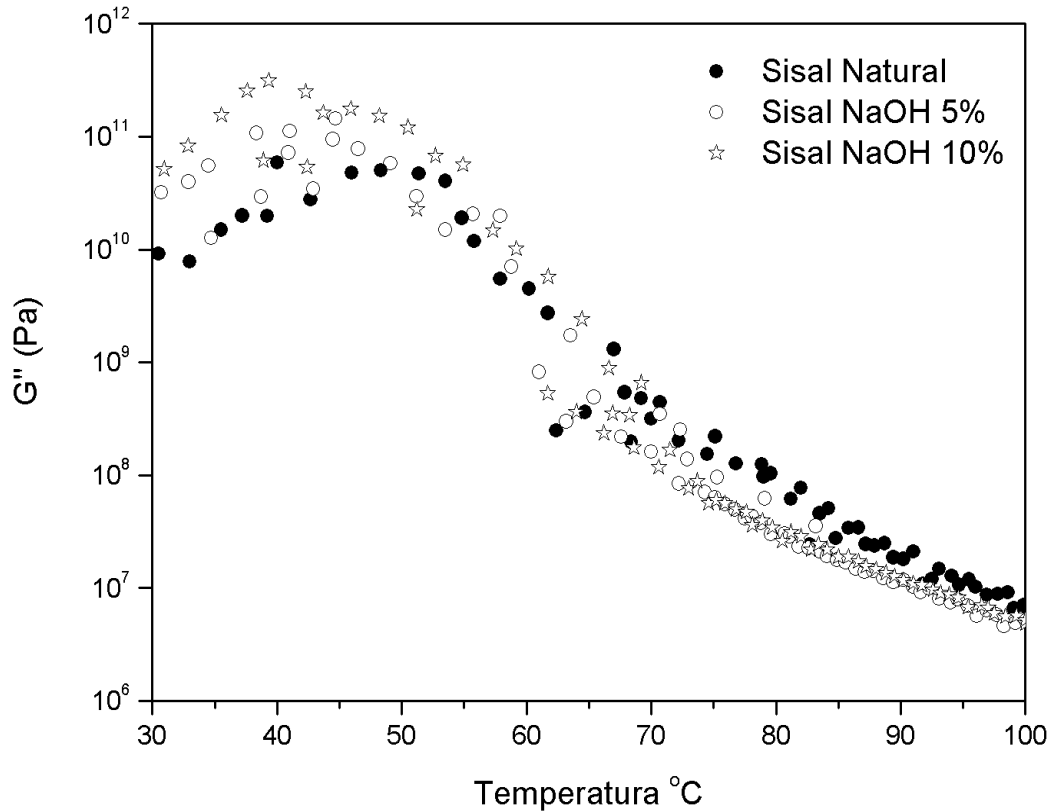


Figura 45: Módulo de perda para os compósitos reforçados com fibras de sisal natural e após tratamento alcalino.

Verificou-se que a incorporação de fibras de sisal submetidas a tratamento alcalino aumentou o módulo de perda dos compósitos, concordando com os resultados de módulo de armazenamento e análise termogravimétrica. Portanto, os valores de G'' são um indicativo de maior adesão fibra-matriz. Quanto mais coesa a interface, mais eficiente será a transferência de carga entre fibra e matriz, maior será a dissipação de calor e maior será G'' . Deste modo, os valores do módulo de perda indica que o tratamento aplicado nas fibras de sisal e bananeira intensificaram as interações fibra-matriz na região da interface, confirmando os resultados obtidos por MEV.

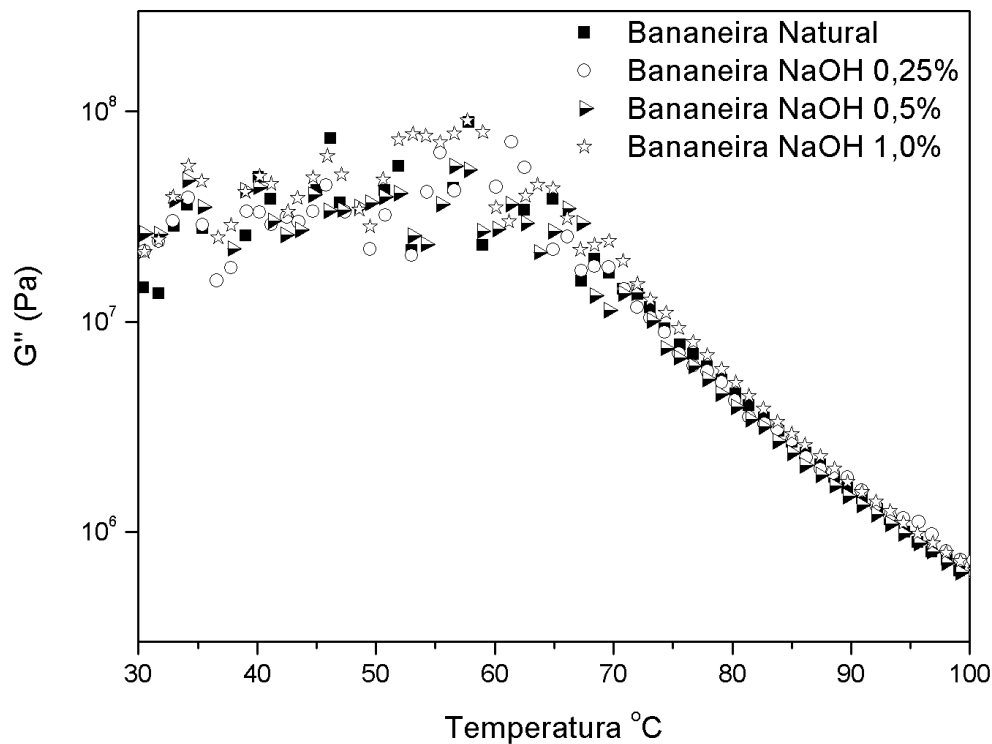


Figura 46: Módulo de perda para os compósitos reforçados com fibras de sisal natural e após tratamento alcalino.

Conforme já mencionado o valor máximo do módulo de perda está associado com a temperatura de transição vítrea da amostra, portanto para os compósitos de sisal e bananeira nos estados naturais e submetidos aos tratamentos alcalinos, verificou-se que este máximo está registrado no intervalo de temperatura entre 50 e 60 °C. Maffezzoli et al ^[9] estudaram compósitos reforçados com fibras vegetais e matriz polimérica derivada do LCC (Cardanol), onde verificaram que a temperatura de transição vítrea está associada com o valor máximo de módulo de perda. Ao autores encontraram para seus compósitos o valor de 56 °C, similar aos valores obtidos para os compósitos de sisal e bananeira, que nos dois parâmetros investigados (G') e (G''), a T_g permaneceu no intervalo de temperatura entre 50-60 °C.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura para as fibras de sisal e bananeira mostraram claramente as diferenças na superfície após tratamento químico, mostrando espaços vazios deixados como resultado da remoção dos constituintes. A perda da camada superficial pela quebra das ligações, sensíveis ao tratamento alcalino, tornou a superfície das fibras mais rugosa, resultando, em um aumento na interação com a matriz fenólica, além do aumento na capacidade de adsorção de íons metálicos.

Os resultados obtidos e as informações levantadas indicam que entre as fibras estudadas e o tratamento empregado a bananeira tratada com NaOH 0,25% apresenta características favoráveis ao seu uso como material adsorvedor dos íons tóxicos: Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} em soluções aquosas, sendo a faixa de pH ideal para remoção destes metais está compreendida entre 3 e 7. A análise de fluorescência de raios-X pode se verificar a presença destes metais nas fibras após o contato com a solução multielementar.

As análises termogravimétricas mostraram que as fibras submetidas a tratamento alcalino, apresentaram uma estabilidade térmica superior quando comparadas às fibras no estado natural, resultado justificado pela remoção dos constituintes que se degradam a temperaturas inferiores aos macrocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina). Estes resultados refletiram nas análises térmicas (TG, DSC e DMA) dos compósitos reforçados por fibras alcalinizadas, por apresentarem maior estabilidade térmica e resistência mecânica.

O processo de biodegradação das fibras de sisal revelou que o tratamento químico empregando 5% de NaOH promoveu uma maior resistência deste material frente a degradação biótica, em comparação com as fibras não tratadas e tratadas com NaOH 10%. Os resultados se justificam pela alta concentração de base empregada, que removeu fortemente os macrocomponentes da fibra tornando-as susceptíveis ao ataque microbiano. As fibras de bananeira degradaram à medida que ocorre um aumento na concentração de base; a fibra tratada com NaOH 1% foi a mais afetada perdendo,

aproximadamente 75% de sua massa ao final dos 90 dias de análise. Este resultado é justificado pelo aumento da área superficial (exposição das cadeias celulósicas aos microorganismos presentes no solo simulado) da fibra de bananeira. Quando as fibras fazem parte de um compósito, a matriz polimérica pode protegê-las da biodegradação, sendo necessário um estudo complementar para avaliar o efeito da presença da matriz sobre a biodegradação das fibras.

Os resultados obtidos nesse trabalho permitiram uma melhor compreensão das propriedades das fibras de sisal e bananeira como materiais adsorvedores de íons metálicos, da matriz fenólica derivada do LCC e das interações existentes na interface fibra-matriz, o que abre caminhos para futuras explorações e maior aprofundamento no assunto, tendo como suporte o presente trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Song Y.; Zheng Q.; Liu C.; (2008) Green Biocomposites from Wheat Gluten and Hydroxyethyl Cellulose: Processing and Properties. **Industrial Crops and Products** 28: 56-62.
2. Razera, I. A. T. Tese de Doutorado – Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. São Carlos. São Paulo, (2006).
3. Corrales, F.; Vilaseca, F.; Llop, M.; Méndez, G. J. A.; Mutjè, P. (2007) Chemical Modification of Jute Fibers for the Production of Green-Composites. *Journal of Hazardous Materials*
4. Khasbaatar A. D; Ko Y. G; Choi U. S. (2007) Adsorption and Equilibrium Adsorption Modeling of Bivalent Metal Cations on Viscose Rayon Succinate at Different pHs. **Reactive and Functional Polymers** 67: 312-321
5. Maia G. A. Monteiro J. C. S. Guimarães A. C. L. (2001) Estudo da Estabilidade Físico-Química e Química do Suco de Caju com Alto teor de Polpa. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 21: 43-46.
6. ACCP Alimentos e Tecnologia – Informativo da Empresa Universitária, v. 7, 1ª ed, Fortaleza, (2007)
7. França, F.M.C. Produção, Comercialização e Mercado, na cultura do cajueiro no nordeste do Brasil, p. 405 (1988).
8. Gedam, P.H.; Sampathkumaran, P.S. **Progress in Organic Coatings**, v. 14, p.115 - 157 (1986).
9. Maffezzoli A. Calò E. Zurlo S. Mele G; (2004) Cardanol Based Matrix Biocomposites Reinforced with Natural Fibres. **Composites Science and Technology** 64: 839-845.

10. Rodrigues, F. H. A.; Feitosa, J. P. A.; Ricardo, N. M. P. S.; França, F. C. F.; Carioca, J. O. B. (2006) Antioxidant Activity of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) Derivatives on the Thermal Oxidation of Synthetic cis-1,4-Polyisoprene. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 17: 265-271.
11. Esmeraldo, M. A.; Dissertação de Mestrado – Preparação de Novos Compósitos Suportados em Matriz de Fibra Vegetal, Fortaleza, (2006).
12. Avellar, I. G. J.; Godoy, K.; Magalhães, G. C. (2000) New Quaternary Ammonium Salts Derived from Cardanol and their use as Phase Transfer Catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 11: 22-26.
13. Kumar, P. P.; Paramashivappa, R.; Vithayathil, P. J.; Rao, P. V. S.; Rao, S. A. (2002) Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (*Anacardium occidentale L.*) Nut Shell Liquid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 50: 4705-4708.
14. Bledzki A. K; Gassan J. (1999) Composites Reinforced with Cellulose based Fibres. **Progress in Polymer Science** 24: 221-274.
15. Marinelli, A. L. et al. (2008) Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** 18: 92-99.
16. Yang H; Yan R; Chen H; Lee D. H; Zheng C. (2007) Characteristics of hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. **Fuel** 86: 1781-1788.
17. Junior J. D. M. Tese de Doutorado – Fibras de Sisal: Estudo de Propriedades e Modificações Químicas Visando Aplicação em Compósitos de Matriz Fenólica. São Carlos. São Paulo, (2006).
18. Morán J. I; Alvarez V. A; Cyras V. P; Vázquez A. (2008) Extraction of Cellulose and Preparation of Nanocellulose from Sisal Fibers. **Cellulose** 15: 149-159

19. Paiva J. M. F; Trindade W. G; Frollini E. (2000) Compósitos de Matriz Termofixa Fenólica Reforçada com Fibras Vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** 2: 170-176.
20. Jonh M. J; Thomas S. (2008) Biofibres and Biocomposites. **Carbohydrate Polymers** 71: 343-364.
21. Ren J. L; Peng F; Sun R. C. (2008) Preparation and Characterization of Hemicellulosic Derivatives Containing Carbamoylethyl and Carboxyethyl Groups. **Carbohydrate Research** 343: 2776-2782.
22. John M. J; Francis B; Varughese K. T; Thomas S. (2008) Effect of Chemical Modification on Properties of Hybrid Fiber Biocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** 39: 352-363
23. http://www.braziliansisal.com/DetalhaNoticia.asp?id_noticia=49 (acesso 02/03/2009)
24. http://www.bahiainvest.com.br/port/segmentos/agron_analise_outras.asp?pai=3s (acesso 14/10/2008)
25. Li Y; Mai Y. W; Ye L. (2000) Sisal Fibre and its Composites: A Review of Recent Developments. **Composites Science and Technology** 60: 2037-2055
26. Mattoso, L. H. C.; Ferreira, F. C.; Curvelo, A. A. S. (1997) Sisal Fiber: Morphology and Application in Polymer Composites. **Lignocellulosic - Plastics Composites**, 241-266.
27. Sapuan S. M; Leenie A; Harimi M; Beng Y. K. (2006) Mechanical Properties of Woven Banana Fibre Reinforced Epoxy Composites. **Materials and Design** 27: 689-693.

28. Pothan, L. A.; Thomas, S. (2004) Effect of Hybridization and Chemical Modification on the Water-Absorption Behavior of Banana Fiber-Reinforced Polyester Composites. **Journal of Applied Polymer Science** 91: 3856-3865.
29. <http://www.veracal.blogger.com.br/pb%20bananeira%20a.jpg> (acesso 27/03/2008)
30. <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Banana/BananaCeara/importancia.htm> (acesso 27/03/2008)
31. Soffner, M. L. A. P. Dissertação de Mestrado – Produção de Polpa Celulósica a Partir de Engaço de Bananeira. Piracicaba. São Paulo (2001).
32. Babel, S.; Kurniawan, T. A. (2004) Cr(VI) Removal from Synthetic Wastewater using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agents and/or Chitosan. **Chemosphere** 54: 951-967.
33. Zouboulis, A.I.; Loukidou, M.X.; Matis, K.A. (2004) Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, **Process Biochemistry** 39: 909 -916.
34. Basci, N.; Kocadagistan, E.; Kocadagistan, B. (2004) Biosorption of Copper (II) from Aqueous Solutions by Wheat Shell. *Desalination* 164: 135 – 140.
35. Joseph, K.; Medeiros, E. S.; Carvalho, L. H. (1999) Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** 9: 136-141.
36. Liu, L.; Yu, J.; Cheng, L.; Yang, X.; (2009) Biodegradability of Poly(butylenes succinate) (PBS) Composite Reinforced with Jute Fibre. **Polymer Degradation and Stability** 94: 90-94.
37. Pothan, L. A.; May, Y. W.; Thomas, S.; Li, R. K. Y. (2008) Tensile and Flexural Behavior of sisal Fabric/Polyester Textile Composites Prepared by Resin Transfer Molding Technique. **Journal of Reinforced Plastics and Composites** 27: 1847- 1866.

38. Harish S. et al. (2009) Mechanical Property Evaluation of Natural Fiber Coir Composites. **Materials Characterization** 60: 44- 49.
39. Beckermann G. W; Pickering K. L. (2008) Engineering and Evaluation of Hemp fibre Reinforced Polypropylene Composites: Fibre Treatment and Matrix Modification. **Composites: Part A** 39: 979-988
40. Qin C; Soykeabkaew N; Xiuyuan N; Peijs T. (2008) The Effect of Fibre Volume Fraction and mercerization on the Properties of All-Cellulose Composites. **Carbohydrate Polymers** 71: 458-467
41. Gurgel L. V.A; Júnior O. K; Gil R. P. F; Gil L. F. (2008) Adsorption of Cu (II), and Cd (II), and Pb (II) from Aqueous Single Metal Solutions by Cellulose and Mercerized Cellulose Chemically Modified with Succinic Anhydride. **Bioresource Technology** 99: 3077-3083
42. Mwaikambo L. Y; Ansell M. P. (2003) Hemp Fibre Reinforced Cashew Nut Shell Liquid composites. **Composites Science and Technology** 63: 1297-1305
43. Mazzetto, S. E. – Tese de Pós-Doutorado. Síntese, Caracterização – Química Fina – e desenvolvimento de Novos Materiais a partir do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), uma Fonte Natural e Renovável. Itália, 2003.
44. Paiva J. M. F; Frollini E. (2002) Surgarcane Bagasse Reinforced Phenolic and Lignophenolic Composites. **Journal Applied Polymer Science** 83: 880-888.
45. Cao Y; Shibata S; Fukumoto I. (2006) Mechanical Properties of Biodegradable Composites Reinforced with Bagasse Fibre before and after Alkali Treatments. **Composites: Part A** 37: 423-429.
46. Skoog D. A., Holler f. J., Nieman T. A. **Principios de análisis instrumental**, 5th , editora Concepción Fernández Madrid, España, 1992.

47. Sgriccia N; Hawley M. C; Misra M. (2008) Characterization of Natural Fiber Surfaces and Natural Fiber Composites. **Composites: Part A** 39: 1632-1637
48. Ghali L; Msahli S; Zidi M; Sakli F. (2008) Effect of Pre-treatment of Luffa Fibres on the Structural Properties. **Materials Letters**, doi: 10.1016/j.matlet.2008.09.008
49. Gomes, A.; Matsuo, T.; Goda, K.; Ohgi, J. (2007) Development and effect of Alkali Treatment on Tensile Properties of Curaua Fiber Green Composites. **Composites: part A** 38: 1811 – 1820.
50. JCPDS- International Center for Diffraction Data. JCPDS File 50-2241, 1986.
51. Ouajai S; Shanks R. A. (2005) Composition, Structure and Thermal Degradation of Hemp Cellulose after Chemical Treatments. **Polymer Degradation and Stability** 89: 327-335.
52. Padilha A. F.; in **Materiais de Engenharia e Microestrutura** ed. Hermus Ltda, São Paulo- SP; vol. 1 (1997).
53. Li Y; Pickering K. L. (2008) Hemp Fibre Reinforced Composites Using Chelator and Enzyme Treatments. **Composites Science and Technology**, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.08.022
54. Szczesniak L, Rachocki A, Tritt-Goc J. (2008) Glass Transition temperature and Thermal Decomposition of Cellulose Powder. **Cellulose** 15: 445-451.
55. Antich P, Vázquez A, Mondragon I, Bernal C. (2006) Mechanical Behavior of High Impact Polystyrene reinforced With Short sisal Fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** 37:139-150.
56. Varma D. S, Varma M, Varma I. K. (1986) Thermal Behaviour of Coir Fibres. **Thermochimica Acta** 108: 199-210.

57. Maheswari, C. U.; Reddy, K. O.; Rajulu, A. V. (2008) Tensile Properties and Thermal Degradation Parameters of Tamarind Fruit Fibers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites** 27: 1827-1832
58. Ray D.; Sakar B. K.; Basak R. K.; Rana A. K. (2002) Study of the Thermal Behavior of Alkali-Treated Jute Fibers. **Journal of Applied Polymer Science** 85: 2594-2599.
59. Mitra B. C.; Basak R. K.; Sakar M. (1998) Studies on Jute Reinforced Composites, its Limitations, and Some Solutions Through Chemical Modifications of Fibers. **Journal of Applied Polymer Science** 67: 1093-1100.
60. Zee, M. V. D. Biodegradability of polymers – mechanisms and evaluation methods. In Handbook of Biodegradable polymers, ed. C. Bastioli, U.K: Rapra Technology Limited 2005
61. Sun R. C.; Tomkinson J. (2002) Comparative Study of Lignins Isolated by Alkali and Ultrasound-Assisted Alkali Extractions from wheat Straw. **Ultrasonics Sonochemistry** 9: 85-93
62. Malherbe S.; Cloete T. E. (2002) Lignocellulose Biodegradation: Fundamentals and Applications. Re/Views in Enviromental. **Science & Bio/Technology** 1: 105-114.
63. Uzun, H.; Aksakal, O.; Yildiz, E. (2009) Copper (II) and Zinc (II) Biosorption on *Pinus sylvestris* L. **Journal of Hazardous Materials** 161: 1040 – 1045.
64. Ncibi M. C; Mahjoub B; Seffen M. (2008) Investigation of the Sorption Mechanisms of Metal-Complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) Fibres Through Kinetic Modelling Analysis. **Bioresource Technology** 99: 5582-5589.
65. Sekar, M.; Sakthi, V.; Rengaraj, S. (2004) Kinetics and Equilibrium Adsorption Study of Lead (II) onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell. **Journal of Colloid and Interface Science** 279: 307 – 313.

66. Kalyani, S.; Rao, P. S.; Krishnaiah, A. (2004) Removal of Nickel (II) from Aqueous Solutions Using Marine Macroalgae as the Sorbing Biomass. **Chemosphere** 57: 1225-1229.
67. Chubar, N.; Carvalho, J. R.; Neiva, M. J. (2004) Cork Biomass as Biosorbent for Cu(II), Zn (II) and Ni(II). **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** 230: 57-65.
68. Meena, A. K.; Mishra, G. K.; Raí, P. K.; Rajagopal, C.; Nagar, P. N. (2005) Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Carbon Aerogel as an Adsorbent. **Journal of Hazardous Materials B** 122: 161-170.
69. Fukuda N. *et al.* (2008) Micro X-ray Fluorescence Imaging and Micro X-ray Absorption Spectroscopy of Cadmium hyper-Accumulating Plant, *Arabidopsis halleri* ssp. *Gemmifera*, Using High-Energy Synchrotron Radiation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 23: 1068-1075.
70. Procop M; Hodoroaba V. D. (2008) X-ray Fluorescence as an Additional Analytical method for a Scanning Electron Microscope. **Microchimica Acta** 161: 413-419
71. El-Tayeb N. S. M. (2009) Development and Characterisation of Low-Cost Polymeric Composite Materials. **Materials and Design** 30: 1151-1160.
72. Martin A. R.; Denes F. S.; Rowell R. M.; Mattoso L. H. C. (2003) Mechanical Behavior of Cold Plasma-Treated sisal and High-Density Polyethylene Composites. **Polymer Composites** 24: 464-474.
73. Arbelaiz A. Fernández B. Ramos J. A. Mondragon I. (2006) Thermal and Crystallization Studies of Short Flax Fibre Reinforced Polypropylene Matrix composites: Effect of Treatments. **Thermochimica Acta** 440: 111-121
74. Canevarolo, J. S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

75. Geethamma, V. G.; Kalaprasad, G.; Groeninckx, G.; Thomas, S. (2005) Dynamical Mechanical Behaviour of Short Coir Fiber Reinforced Natural Rubber Composites. **Composites A** 36: 1499-1506.
76. Trindade, W. G. et al. (2005) Thermoset Phenolic Matrices Reinforced with Unmodified and Surface Grafted Furfuryl Alcohol Sugarcane Bagasse and Curaua Fibers: properties of Fibers and Composites. **Biomacromolecules** 6: 2485-2496.
77. Murayama, T. Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material 2^a ed. Amsterdam 1982
78. Mohanty, S.; Verma, S. K.; Nayak, S. K. (2006) Dynamic Mechanical and Thermal Properties of MAPE Treated Jute/ HDPE Composites. **Composites Science and Technology** 66: 538-547.
79. Rana, A. K.; Mandal, B. C.; Mitra, R.; Jacobson, R.; Rowell, A.; Banerjee, N. (1998) Short Jute Fiber Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Compatibilizer. **Journal of applied Polymer Science** 69: 329-338.