

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1003562-1 A2**

(22) Data de Depósito: 15/09/2010  
(43) Data da Publicação: 08/01/2013  
(RPI 2192)



(51) *Int.Cl.:*  
D06M 11/01

---

**(54) Título:** PROCESSO DE PROTEÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS, FIBRAS VEGETAIS TRATADAS E COMPÓSITOS TERMOFIXOS E TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS

**(73) Titular(es):** Universidade Federal do Paraná - UFPR,  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**(72) Inventor(es):** Alvaro Gustavo de Oliveira Moraes, Maria Rita Sierakowski, Sandro Campos Amico

**(57) Resumo:** PROCESSO DE PROTEÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS, FIBRAS VEGETAIS TRATADAS E COMPÓSITOS TERMOFIXOS E TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS. A presente invenção pertence ao campo da engenharia química e de materiais. Particularmente essa invenção refere-se a um processo de proteção de fibras vegetais compreendendo o uso de jons hidreto, refere-se ainda a fibras vegetais tratadas e a compósitos termofixos e termoplásticos reforçados com fibras tratadas.

## **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

### **PROCESSO DE PROTEÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS, FIBRAS VEGETAIS TRATADAS E COMPÓSITOS TERMOFIXOS E TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS**

#### **5 Campo da Invenção**

A presente invenção pertence ao campo da engenharia química e de materiais. Particularmente essa invenção refere-se a um processo de proteção de fibras vegetais compreendendo o uso de íons hidreto, a uma solução alcalina contendo íons hidreto, refere-se ainda a fibras vegetais tratadas e a compósitos termofixos e termoplásticos reforçados por estas fibras.

#### **Antecedentes da Invenção**

Matérias-primas diversas de origem vegetal [J. Pou et al., 2001] vêm sendo incorporadas em componentes sem função estrutural do interior ou do acabamento de automóveis (p. ex. tetos, feltros acústicos, porta-pacotes, isoladores frontais, caixas de rodas, laterais de portas, estofamentos e isoladores de capô) [A.L. Leao et al., 2006; A. Magurno, 1999] como alternativa às fibras sintéticas. Os benefícios desta substituição são principalmente ecológicos e econômicos, pois estas fibras são recicláveis e reutilizáveis, além de serem mais leves que as fibras de vidro [K.M.M. Rao et al., 2010], o que se traduz em redução no consumo de combustível. A utilização de fibras vegetais, que são materiais abundantes no Brasil, é também vantajosa do ponto de vista econômico e social, ajudando o desenvolvimento de áreas economicamente menos favorecidas do país.

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose ( $\alpha$ -celulose), hemicelulose, lignina, pectinas e ceras [John e Anandjiwala, 2008; A.R. Martin et al., 2009; X. Li et al., 2007]. A celulose é um polímero natural constituído por unidades repetitivas de D-anidroglicose ( $C_6H_{11}O_5$ ) unidas nas posições  $C_1$  e  $C_4$  por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. Cada unidade repetitiva contém três hidroxilas (OH) livres e o grau de polimerização (GP) da celulose é de cerca de 10.000 [John e Anandjiwala, 2008].

O Brasil é o maior produtor mundial de plantas de sisal [John e Anandjiwala, 2008], seguido por Quênia e Tanzânia, e as fibras extraídas das folhas desta planta compõem a matéria-prima utilizada como alternativa às fibras sintéticas. O sisal é explorado principalmente na região Nordeste do Brasil, onde apresenta importância relevante para a economia local.

Como os reforços fibrosos de origem vegetal não conseguem formar ligações químicas diretas com uma resina polimérica quando utilizadas em materiais compósitos [A.N. Towo et al., 2005; T.H.D. Sydenstricker et al., 2003], algum tratamento superficial é geralmente utilizado para que se obtenha uma maior adesão na interface. Os tratamentos podem adicionar grupamentos químicos específicos, remover cadeias de material fracamente ligado e/ou grupos de baixa massa molecular ou resultar no aumento da rugosidade superficial com consequente aumento da área superficial ativa [B. Pukánszky, 2005].

Vários trabalhos científicos relatam o efeito de diferentes tratamentos superficiais nas fibras vegetais para melhorar a adesão interfacial com uma matriz polimérica hidrofóbica, entre eles, tratamentos físicos [A. Baltazar-y-Jimenez et al., 2008] (p. ex. corona e plasma) e tratamentos químicos com hidróxido de sódio [A. Valadez-Gonzalez et al., 1999; Chand e Rohatgi, 1986], agentes de acoplamento silânicos [Bisanda e Ansell, 1991], metacrilamida N-substituída [M. Gupta et al., 1998], N-isopropilacrilamida [T.H.D. Sydenstricker et al., 2003], acetilação [John e Anandjiwala, 2008], cianoetilação [L.I. Kutsenko et al., 2009], metacrilato de metila [C.P.L. Chow et al., 2007], entre diversos outros [X. Li et al., 2007]. Embora estes tratamentos aumentem a adesão, podem ser caros, inviabilizando o seu uso, e podem também prejudicar as propriedades mecânicas da fibra.

O tratamento alcalino, normalmente realizado por imersão em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) [A.N. Towo et al., 2005; T.H.D. Sydenstricker et al., 2003; S.C. Amico et al., 2005], é um dos tratamentos químicos mais usados para as diversas fibras vegetais. A mais importante modificação feita por esse tratamento é o rompimento da ligação de hidrogênio

(no grupo OH), presente na estrutura da fibra, que leva ao aumento da rugosidade superficial. Esse tratamento remove certa quantidade de lignina, cera e óleos que recobrem a superfície externa da parede celular da fibra, despolimerizando a celulose. A solução aquosa de NaOH promove a ionização do grupo OH da fibra a alcóxido [X. Li et al., 2007]. Embora esse tratamento aumente a adesão com uma matriz polimérica, ele notadamente diminui a resistência mecânica da fibra se for muito severo [T.H.D. Sydenstricker et al., 2003; S.C. Amico et al., 2005], consequentemente, prejudicando a resistência do compósito fabricado com estas fibras.

Já é conhecido o mecanismo de degradação de polissacarídeos (p. ex. celulose) em meio alcalino. Porém, para as fibras vegetais, que são constituídas de unidades monossacarídicas, há poucos trabalhos que foquem o seu mecanismo de degradação nestas condições. Assim, ainda há a necessidade de se estudar novas rotas de tratamento de fibras vegetais que busquem aliar custo aceitável, manutenção das propriedades mecânicas originais das fibras e desenvolvimento de adesão fibra/matriz.

A novidade desta invenção é a abordagem do mecanismo de degradação e de proteção de polissacarídeos em meio alcalino, com a utilização de agentes de proteção contendo íons hidreto ( $H^-$ ), aplicado às fibras vegetais. Esse íon atua como agente protetor no terminal da cadeia do polissacarídeo, presente na estrutura dessas fibras, evitando a perda de unidades monossacarídicas por processo de oxidação.

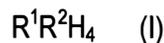
### **Sumário da Invenção**

A presente invenção refere-se a um processo de proteção de fibras vegetais compreendendo o uso de íons hidreto, a uma solução alcalina contendo íons hidreto, refere-se ainda a fibras vegetais tratadas e a compósitos termofixos e termoplásticos reforçados com fibras vegetais tratadas. Especificamente, o presente processo utiliza íons hidreto ( $H^-$ ) em meio alcalino como agente de proteção no tratamento químico de fibras naturais de origem vegetal.

É um dos objetos da presente invenção um processo de proteção de fibras vegetais compreendendo as seguintes etapas:

- a) selecionar as fibras vegetais;
- b) promover o contato entre as fibras de a) e uma solução alcalina contendo íons hidreto;
- 5 c) promover o contato entre as fibras de b) e uma solução neutralizadora;
- d) lavar as fibras de c); e
- e) secar.

10 É um dos objetos adicionais da presente invenção, uma solução alcalina compreendendo pelo menos uma substância alcalina e uma fonte de íons hidreto, onde tal fonte é representada conforme a fórmula geral I:



15 onde  $R^1$  representa um metal alcalino, preferencialmente o sódio.  $R^2$  representa um elemento da família do boro, grupo 13 na tabela periódica, preferencialmente o próprio boro.

20 Preferencialmente, a solução alcalina da invenção em tela compreende substância alcalina 0,5 a 20% m/v, preferivelmente 3 a 10% m/v, prioritariamente 5 a 10% m/v, e uma fonte de íons hidreto conforme a fórmula geral I de 0,1 a 10% m/v, preferencialmente 5% m/v, preferivelmente 3% m/v, prioritariamente 1% m/v.

A substância alcalina preferencial da solução é o hidróxido de sódio – NaOH. A fonte de íons hidreto preferencial é o boroidreto de sódio – NaBH<sub>4</sub>.

25 É um terceiro objeto da presente invenção, fibras vegetais tratadas obtidas pelo processo citado.

É outro objeto da presente invenção, compósitos termofixos e termoplásticos reforçados que utilizam fibras vegetais tratadas obtidas pelo processo citado.

30 Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

### **Breve Descrição das Figuras**

A Figura 1 mostra as curvas termogravimétricas de fibras de sisal *in natura* e tratadas.

5 A Figura 2 mostra as micrografias de MEV de fibras de sisal (a) *in natura*, e tratadas por (b) H<sub>2</sub>O, (c) NaOH 5%, (d) [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1%], (e) NaOH 10%, (f) [NaOH 10% + NaBH<sub>4</sub> 1%], (g) NaOH 5% (40°C), e (h) [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1% (40°C)].

10 A Figura 3 mostra os espectros de FTIR de fibras de sisal *in natura* e tratadas.

A Figura 4 mostra a resistência à tração média para as fibras de sisal *in natura* e tratadas.

A Figura 5 mostra a adesão média medida para as fibras de sisal *in natura* e tratadas.

15

### **Descrição Detalhada da Invenção**

A presente invenção refere-se a um processo de proteção de fibras vegetais compreendendo o uso de íons hidreto, a uma solução alcalina contendo íons hidreto, refere-se ainda a fibras vegetais tratadas e a compósitos termofixos e termoplásticos reforçados com fibras tratadas. Especificamente o presente processo utiliza íons hidreto (H<sup>-</sup>) em meio alcalino como agente de proteção no tratamento químico de fibras naturais de origem vegetal. Esse íon atuará como agente redutor do terminal redutor presente no carbono C-1 da cadeia do polissacarídeo, um dos constituintes da estrutura das fibras vegetais, evitando a degradação de unidades monossacarídicas terminais por processo denominado de β-eliminação (*peeling*), minimizando assim danos a sua estrutura que ocorreriam com o tratamento químico.

### **Processo de proteção de fibras vegetais**

30 A presente invenção trata de um processo de proteção de fibras vegetais que compreende as seguintes etapas:

- 5
- a) selecionar as fibras vegetais;
  - b) promover o contato entre as fibras de a) e uma solução alcalina contendo íons hidreto;
  - c) promover o contato entre as fibras de b) e uma solução neutralizadora;
  - d) lavar as fibras de c); e
  - e) secar.

10 A seleção das fibras vegetais executada na etapa a), pode ser feita por qualquer método, manual ou automatizado, conhecido. Preferencialmente, as fibras devem ser separadas de modo que aumente a área superficial de exposição das fibras às soluções aplicadas nas próximas etapas.

15 Na etapa b) é utilizada uma solução alcalina de tratamento contendo íons hidreto. Nessa etapa, as fibras são colocadas em contato com a solução de tratamento. Preferencialmente, esse contato se dá por imersão das fibras nesta solução. As fibras permanecem em contato com a solução por até 5 h, preferencialmente até 3 h, preferivelmente 2 h, prioritariamente 1 h. Durante o período de contato a temperatura deverá estar entre 10 e 60°C, preferencialmente entre 20 e 40°C. As fibras poderão ficar em repouso ou sob

20 agitação para melhor expor as fibras ao contato com a solução. A agitação deve ser realizada a uma velocidade tal que não cause dano físico às fibras, na faixa de 20 a 100 rpm, preferencialmente na faixa de 50 a 80 rpm, preferivelmente a 70 rpm.

25 Em seguida, na etapa c), ocorre a neutralização. Deste modo, as fibras são colocadas em contato com uma solução neutralizadora. Preferencialmente esse contato se dá por imersão das fibras na solução. Por exemplo, retiram-se as fibras da solução alcalina para em seguida submetê-las à solução neutralizadora. Essa pode ser qualquer solução capaz de deixar o pH das fibras neutro. Pode ser utilizada, por exemplo, uma solução de ácido acético ou

30 de qualquer outro ácido fraco.

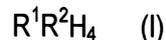
A lavagem das fibras é realizada utilizando água, preferencialmente água destilada. E a etapa de secagem pode ser por qualquer método conhecido que não comprometa as características físico-químicas das fibras tratadas. Preferencialmente a secagem é realizada em estufa com circulação de ar a  $105 \pm 1^\circ\text{C}$  por aproximadamente 1 h.

O processo da presente invenção pode ser aplicado para o tratamento de qualquer fibra vegetal, como, por exemplo, as fibras de sisal, curauá, juta, bambu, coco e etc.

Dependendo da finalidade do produto final, etapas adicionais poderão ser executadas como a aplicação de impermeabilizantes, revestimentos, fragrâncias, pigmentos, agentes de acoplamento e etc.

#### Solução alcalina aquosa para o tratamento de fibras vegetais

A solução alcalina aquosa contendo íons hidreto da presente invenção é composta por uma substância alcalina qualquer e uma fonte de íons hidreto, onde tal fonte é representada conforme a fórmula geral I:



onde  $\text{R}^1$  representa um metal alcalino, preferencialmente o sódio.  $\text{R}^2$  representa um elemento da família do boro, grupo 13 na tabela periódica, preferencialmente o próprio boro. Os íons hidreto podem estar presentes na solução representados por uma única substância composta conforme a fórmula I, ou por suas combinações.

Preferencialmente a solução alcalina da invenção em tela, compreende pelo menos uma substância alcalina 0,5 a 20% m/v, preferivelmente 3 a 10% m/v, prioritariamente 5 a 10% m/v, e uma fonte de íons hidreto conforme a fórmula geral I de 0,1 a 10% m/v, preferencialmente 5% m/v, preferivelmente 3% m/v, prioritariamente 1% m/v.

A substância alcalina preferencial da solução é o hidróxido de sódio – NaOH. A fonte de íons hidreto preferencial é o boridreto de sódio –  $\text{NaBH}_4$ .

Fibras vegetais tratadas

A invenção em tela apresenta ainda fibras vegetais tratadas obtidas pelo processo citado. Estas fibras são ditas protegidas, pois não apresentam danos estruturais como normalmente visto nas fibras submetidas aos tratamentos químicos comuns ao estado da técnica.

5 As fibras vegetais tratadas dessa invenção poderão ser utilizadas em qualquer material onde essas fibras sejam um dos constituintes. Por exemplo, elas podem ser incorporadas em componentes do interior ou do acabamento de automóveis, como: tetos, feltros acústicos, porta-pacotes, isoladores frontais, caixas de rodas, laterais de portas, estofamentos e isoladores de capô  
10 entre outros.

#### Compósitos termofixos e termoplásticos reforçados

Compósitos termofixos e termoplásticos reforçados por fibras vegetais tratadas também estão compreendidos no escopo da presente invenção.

A produção de tais compósitos é realizada conforme processos conhecidos no estado da técnica, compreendendo a incorporação de fibras  
15 tratadas pelo processo aqui apresentado.

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo, sem limitar o escopo da mesma.

20

#### Exemplo1. Realização Preferencial:

As fibras de sisal (FS) foram obtidas na forma de corda, sendo as densidades lineares para o fio e para a fibra de 2588 e 31 tex, respectivamente. Os materiais utilizados nesse exemplo foram: Ácido acético glacial P.A. 99,7%  
25 (Quimex), boroidreto de sódio P.A. 97% (Nuclear), hidróxido de sódio P.A. 98% (Vetec), resina poliéster insaturada ortoftálica e pré-acelerada – UCEFLEX UC 5518 (Elekeiroz) e iniciador peróxido de etilmetilcetona (PMEK) – Butanox® M-50 (Akzo Nobel) tendo sido usados como recebidos.

Os fios de sisal foram cortados em tamanhos de, aproximadamente, 40  
30 cm e as suas fibras foram separadas. As fibras de sisal foram modificadas superficialmente pela imersão em solução aquosa de hidróxido de sódio –

NaOH (0, 5 ou 10%, m/v), com ou sem a adição de boroidreto de sódio – NaBH<sub>4</sub> (1%, m/v), em bateladas de 3,8 g de fibras para cada 500 mL de solução, todas por 60 min, a 20 ou 40°C, e sob agitação mecânica (70 rpm). Em seguida, foram neutralizadas com solução aquosa de ácido acético – HAc (0,2%, m/v), lavadas com água destilada e secas em estufa com circulação de ar a 105 ± 1°C por 1 h.

Foram realizados sete tratamentos, sendo um deles físico (lavagem com água) e os demais químicos (tratamento com solução aquosa de NaOH em diferentes condições). A fibra de sisal, sem nenhum tratamento, recebeu a denominação de “*in natura*”, enquanto as fibras tratadas com água destilada, com NaOH 5%, com NaOH 5% na presença de NaBH<sub>4</sub> 1%, com NaOH 10%, com NaOH 10% na presença de NaBH<sub>4</sub> 1%, com NaOH 5% a 40°C, e com NaOH 5% na presença de NaBH<sub>4</sub> 1% a 40°C receberam a denominação de H<sub>2</sub>O, NaOH 5%, [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1%], NaOH 10%, [NaOH 10% + NaBH<sub>4</sub> 1%], NaOH 5% (40°C) e [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1% (40°C)], respectivamente. Cabe ressaltar que, quando não houver indicativo de temperatura na nomenclatura adotada, entende-se que as fibras foram tratadas à temperatura ambiente (em torno de 20°C).

Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um aparelho TA Instruments modelo 2050, conduzidas em atmosfera de N<sub>2</sub> com velocidade de aquecimento de 20°C/min desde a temperatura ambiente até próximo a 1000°C, utilizando 5 mg de amostra. Alterações na morfologia das fibras tratadas foram acompanhadas com auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio JEOL modelo JSM-6060. As amostras foram recobertas com ouro e se utilizou 10 kV.

Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 1000, usando a técnica do disco de KBr, no intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. O teor de umidade das fibras foi determinado segundo a norma ASTM D2654-89. A balança e o termômetro utilizados permitiram uma exatidão de

0,0001 g e 1°C, respectivamente, e em cada teste foram utilizados 5 g de fibras cortadas em um comprimento de, aproximadamente, 15 mm.

Filamentos individuais da FS foram escolhidos aleatoriamente a partir dos fios e ensaiados em tração. O condicionamento das amostras foi realizado de acordo com a norma ASTM D1776-08. Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D2256-02, em uma máquina universal de ensaios (EMIC DL 10.000) equipada com célula de carga de 50 N. A velocidade de ensaio e a distância entre garras foram mantidas constantes para todos os testes, sendo 5 mm/min e 100 mm, respectivamente. Uma pré-carga de aproximadamente 0,5 N foi aplicada antes do ensaio. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente, geralmente 20°C. Entre 18 e 50 fibras úteis foram ensaiadas em cada tratamento, excluindo-se as amostras que romperam na garra ou perto dela.

Quando o teste era bem sucedido, ambas as extremidades de ruptura da fibra foram medidas com um micrômetro da Mitutoyo (modelo 2046F) com 0,01 mm de resolução. A secção transversal da superfície fraturada da fibra foi considerada circular, por simplificação, e um valor médio do diâmetro equivalente de ambas as extremidades rompidas foi utilizado para determinar o diâmetro e as propriedades mecânicas de interesse. Como a distribuição normal não é considerada adequada para representar dados de resistência de fibras vegetais [A.N. Towo et al., 2005; S.C. Amico et al., 2005], também se optou por apresentar estes dados utilizando uma distribuição de Weibull.

Para avaliação da adesão na interface sisal/poliéster em teste de *pull-out*, uma fibra única (comprimento de 30 mm) foi parcialmente (aprox. 1,5 mm) incorporada a um bloco (1,2 x 1,2 cm) de matriz poliéster + PMEK (1%, m/m) e tracionada ao longo da sua orientação axial até que houvesse o seu descolamento desse bloco. Estes testes foram realizados em uma máquina universal de ensaios (EMIC DL 10.000) equipada com célula de carga de 50 N. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente, geralmente 20°C, e com velocidade de ensaio constante (1 mm/min). Entre 12 e 23 espécimes úteis foram ensaiados para cada tratamento, sendo a amostra descartada

quando a fibra rompia. Quando o teste era bem sucedido, a profundidade da fibra no bloco foi medida com um paquímetro digital da Mitutoyo e o diâmetro da fibra foi medido com um micrômetro da Mitutoyo, ambos com 0,01 mm de resolução.

5 Os resultados de TGA mostraram que as fibras tratadas, com exceção do tratamento com NaOH 5%, foram ligeiramente mais resistentes termicamente até 220°C que a fibra *in natura* (Figura 1). Temperaturas elevadas, no entanto, não são indicadas para compósitos poliméricos que utilizem estas fibras, pois há severa degradação térmica destas. Percebeu-se também que a estabilidade térmica da fibra tratada com [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1%]  
10 foi superior àquela tratada com NaOH 5%. Observou-se, também, que a estabilidade térmica foi semelhante para os tratamentos onde foi utilizada uma concentração de NaOH igual a 10%.

As micrografias de MEV comprovam que o tratamento alcalino  
15 comumente empregado afeta as fibras (Figura 2). O sisal *in natura* é áspero ao toque e o tratamento torna as fibras mais macias (H<sub>2</sub>O) ou claras (NaOH 5%, [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1%], NaOH 10%, [NaOH 10% + NaBH<sub>4</sub> 1%], NaOH 5% (40°C) e [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1% (40°C)]). Impurezas de diversos tipos, comuns nos fios de sisal comercial, são facilmente removíveis por lavagem  
20 com água ou tratamentos com NaOH e [NaOH + NaBH<sub>4</sub>]. A lavagem com água remove frações amorfas da superfície da fibra sem afetar sua integridade. Com relação ao tratamento com NaOH 5% foi verificado o início do processo de desfibrilação, o que indica que este afeta a integridade da fibra. Entretanto, o aspecto da fibra tratada com [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1%] é similar ao da fibra lavada apenas com água, e mesmo assim nota-se que este tratamento foi  
25 capaz de remover impurezas e promover a rugosidade necessária para aumentar a interação fibra/matriz por travamento mecânico. O tratamento com NaOH 10% revelou ser bem drástico por causar a desagregação e inchamento da fibra, o que não ocorre significativamente com a fibra tratada com [NaOH  
30 10% + NaBH<sub>4</sub> 1%]. O tratamento com [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1% (40°C)] foi mais eficaz em promover a exposição das fibrilas da fibra que os demais

tratamentos, o que pode indicar uma melhor interação fibra/matriz por interdifusão.

Os resultados de FTIR demonstraram que a intensidade dos picos a  $1738\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento da carbonila (C=O) em grupos carboxílicos nas fibras *in natura* e  $\text{H}_2\text{O}$ , é eliminada no tratamento com NaOH 5% e também com [NaOH 5% +  $\text{NaBH}_4$  1%] com e sem o auxílio da temperatura (Figura 3). Ou seja, os tratamentos com [NaOH 5% +  $\text{NaBH}_4$  1%] não interferiram na remoção de impurezas contendo o grupo carbonila obtida com os tratamentos apenas com NaOH 5%, confirmando as observações das micrografias (Figura 2). Cabe ressaltar que houve severa degradação da fibra no tratamento com NaOH 5% ( $40^\circ\text{C}$ ), verificada pela diminuição na intensidade da banda característica do estiramento no grupo OH.

Uma das limitações das fibras vegetais para a produção de compósitos é a facilidade de absorção de água, o que contribui para a deterioração do material. A fibra *in natura* apresentou um teor de umidade elevado em comparação às fibras tratadas (Tabela 1), como esperado. Além disso, o tratamento com [NaOH 5% +  $\text{NaBH}_4$  1%] resultou em uma relevante redução do teor de umidade em relação ao correspondente tratamento sem o  $\text{NaBH}_4$ , o que representa mais uma característica positiva deste tratamento.

20

Tabela 1: Propriedades das fibras de sisal.

Tratamento	Teor de umidade (%)	Diâmetro equivalente	
		Média ( $\mu\text{m}$ )	$T_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )
<i>In natura</i>	9,1 ( $\pm 0,8$ )	169 ( $\pm 39$ )	164
$\text{H}_2\text{O}$	7,7 ( $\pm 0,2$ )	174 ( $\pm 31$ )	170
NaOH 5%	7,8 ( $\pm 0,2$ )	143 ( $\pm 31$ )	140
[NaOH 5% + $\text{NaBH}_4$ 1%]	6,5 ( $\pm 0,1$ )	149 ( $\pm 21$ )	147
NaOH 10%	6,1 ( $\pm 0,4$ )	174 ( $\pm 27$ )	171
[NaOH 10% + $\text{NaBH}_4$ 1%]	5,9 ( $\pm 0,4$ )	163 ( $\pm 42$ )	158
NaOH 5% ( $40^\circ\text{C}$ )	5,7 ( $\pm 0,1$ )	174 ( $\pm 23$ )	172

[NaOH 5% + NaBH <sub>4</sub> 1% (40°C)]	6,0 (± 0,4)	181 (± 32)	178
---	-------------	------------	-----

Com relação aos valores de diâmetro equivalente das fibras, obtidos pela média da distribuição normal e pelo parâmetro T<sub>50</sub> (mediana) da distribuição de Weibull, observou-se uma excelente concordância (Tabela 1).

5 Como o diâmetro não seguiu uma distribuição de Weibull [S.C. Amico et al., 2005] para alguns casos, justifica-se o uso da média normal para relatar estes resultados.

Com relação à resistência à tração das fibras, obtida pela média da distribuição normal (Figura 4) e pelo parâmetro T<sub>50</sub> da distribuição de Weibull (Tabela 2), observou-se uma clara tendência de diminuição com o aumento da  
10 concentração de NaOH (de 0 para 5 e 10%) no tratamento químico a 20°C. O módulo elástico das fibras não foi tão claramente afetado pelos tratamentos quanto a resistência, com exceção para [NaOH 10% + NaBH<sub>4</sub> 1%] e NaOH 5% (40°C) (Tabela 2). Com relação à deformação na ruptura (Tabela 2), ocorreu  
15 uma tendência de redução somente para a fibra tratada com NaOH 10%, com relação à fibra *in natura*, e o uso do NaBH<sub>4</sub> indicou uma recuperação dessa propriedade. As propriedades mecânicas como um todo indicam que o NaBH<sub>4</sub> tem atuação mais eficiente em menores concentrações de NaOH, mesmo que a temperatura de tratamento seja elevada.

20

Tabela 2: Propriedades mecânicas das fibras de sisal.

Tratamento	Resistência à tração		Módulo elástico		Deformação na ruptura*	
	Média (MPa)	T <sub>50</sub> (MPa)	Média (GPa)	T <sub>50</sub> (GPa)	Média (%)	T <sub>50</sub> (%)
<i>In natura</i>	399 (± 111)	383	17,8 (± 4,8)	17,1	2,3 (± 0,5)	2,2
H <sub>2</sub> O	418 (± 94)	407	16,8 (± 5,0)	16,0	2,4 (± 0,5)	2,3
NaOH 5%	398 (± 63)	393	17,5 (± 3,6)	17,1	2,3 (± 0,5)	2,2
[NaOH 5% + NaBH <sub>4</sub> 1%]	399 (± 71)	393	18,0 (± 3,5)	17,6	2,4 (± 0,4)	2,3
NaOH 10%	332 (± 79)	321	17,2 (± 3,6)	16,8	1,9 (± 0,5)	1,8
[NaOH 10% +	337 (± 83)	327	14,3 (± 3,6)	13,8	2,3 (± 0,4)	2,2

NaBH <sub>4</sub> 1%]						
NaOH 5% (40°C)	320 (± 54)	315	14,3 (± 2,9)	14,0	2,4 (± 0,3)	2,4
[NaOH 5% + NaBH <sub>4</sub> 1% (40°C)]	392 (± 69)	386	17,2 (± 2,9)	16,8	2,5 (± 0,4)	2,4

\*Obs. Até a pré-carga (aprox. 0,5 N), as fibras apresentaram uma deformação média igual a 1,7 (± 0,5)%.

Os valores de adesão obtidos a partir dos testes de *pull-out* (Figura 5) indicaram que as fibras *in natura*, H<sub>2</sub>O, NaOH 10%, [NaOH 10% + NaBH<sub>4</sub> 1%] e NaOH 5% (40°C) apresentaram a adesão mais baixa com poliéster. Também nota-se uma melhor adesão das fibras [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1%] em relação às fibras NaOH 5%, e [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1% (40°C)] em relação às fibras NaOH 5% (40°C), ou seja, o NaBH<sub>4</sub> também mostrou ser capaz de promover um melhor desempenho do acoplamento da fibra caso seja utilizada em compósitos.

Em suma, o tratamento da fibra que levou a um melhor conjunto de propriedades do sisal incluindo estabilidade térmica, morfologia, teor de umidade, resistência mecânica e adesão, foi o tratamento com [NaOH 5% + NaBH<sub>4</sub> 1%], que indicou propriedades otimizadas da fibra de sisal para uso como reforço em compósitos poliméricos.

Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em suas variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

### Reivindicações

#### PROCESSO DE PROTEÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS, FIBRAS VEGETAIS TRATADAS E COMPÓSITOS TERMOFIXOS E TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS

- 5 1. Processo de proteção de fibras vegetais caracterizado por compreender as etapas de:
- a) selecionar as fibras vegetais;
  - b) promover o contato entre as fibras de a) e uma solução alcalina contendo íons hidreto;
  - 10 c) promover o contato entre as fibras de b) e uma solução neutralizadora;
  - d) lavar as fibras de c); e
  - e) secar.
- 15 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas fibras serem separadas de modo que aumente a área superficial de exposição das fibras às soluções aplicadas nas etapas posteriores.
3. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 2, caracterizado pelo contato entre as fibras e uma solução alcalina se dar através de imersão.
4. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 3, caracterizado pelo
- 20 tempo de contato entre as fibras e a solução ser de até 5 h.
5. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 4, caracterizado pela temperatura estar entre 10 e 60°C.
6. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 5, caracterizado pelas fibras ficarem sob agitação durante o processo.
- 25 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pela agitação ocorrer em uma velocidade entre cerca de 20 e 100 rpm.
8. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 7, caracterizado pelo contato entre as fibras e uma solução neutralizadora se dar através de imersão.
- 30 9. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 8, caracterizado pela solução neutralizadora ser de ácido acético.

10. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 9, caracterizado pela lavagem ser realizada utilizando água destilada.
11. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 10, caracterizado pela secagem se dar em estufa com circulação de ar a cerca de 105°C.
- 5 12. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 11, caracterizado pelo tempo de secagem ser cerca de 1 h.
13. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 12, caracterizado pelas etapas adicionais de aplicação de impermeabilizantes e/ou revestimentos e/ou fragrâncias e/ou pigmentos e/ou agentes de  
10 acoplamento às fibras citadas.
14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela fonte de íons hidreto da solução alcalina ser representada conforme a fórmula geral I:
- $$R^1R^2H_4 \quad (I)$$
- 15 onde R<sup>1</sup> representa um metal alcalino, como sódio, e R<sup>2</sup> representa um elemento da família do boro (grupo 13 na tabela periódica), como o próprio boro.
15. Processo, de acordo com a reivindicação de 14, caracterizado pela substância alcalina possuir 0,5 a 20% m/v.
- 20 16. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 14 a 15, caracterizado pela fonte de íons hidreto possuir até 10% m/v.
17. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 14 a 16, caracterizado pela substância alcalina ser hidróxido de sódio (NaOH).
18. Processo, de acordo com qualquer reivindicação de 14 a 17, caracterizado  
25 pela fonte de íons hidreto ser boroidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>).
19. Fibras vegetais tratadas, caracterizadas pelo tratamento ser o tratamento do processo de acordo com a reivindicação 1 e por serem mais resistentes a danos estruturais do que fibras tratadas por métodos químicos convencionais.

20. Fibras vegetais tratadas, de acordo com a reivindicação de 19, caracterizadas por estarem no grupo que compreende fibras de: sisal, curauá, juta, bambu e coco.
- 5 21. Compósitos termofixos e/ou termoplásticos reforçados, caracterizados por compreenderem fibras vegetais tratadas obtidas pelo processo de acordo com a reivindicação 1.
- 10 22. Compósitos termofixos e/ou termoplásticos reforçados, de acordo com a reivindicação 21, caracterizados por incluir componentes do interior e/ou do acabamento de automóveis, tais como: tetos de carro, feltros acústicos, porta-pacotes, isoladores frontais, caixas de rodas, laterais de portas e isoladores de capô.

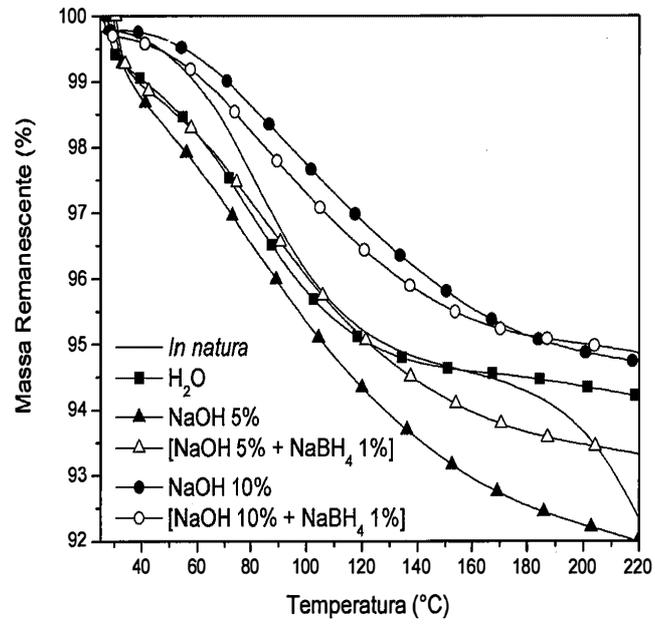
**Figuras**

Figura 1

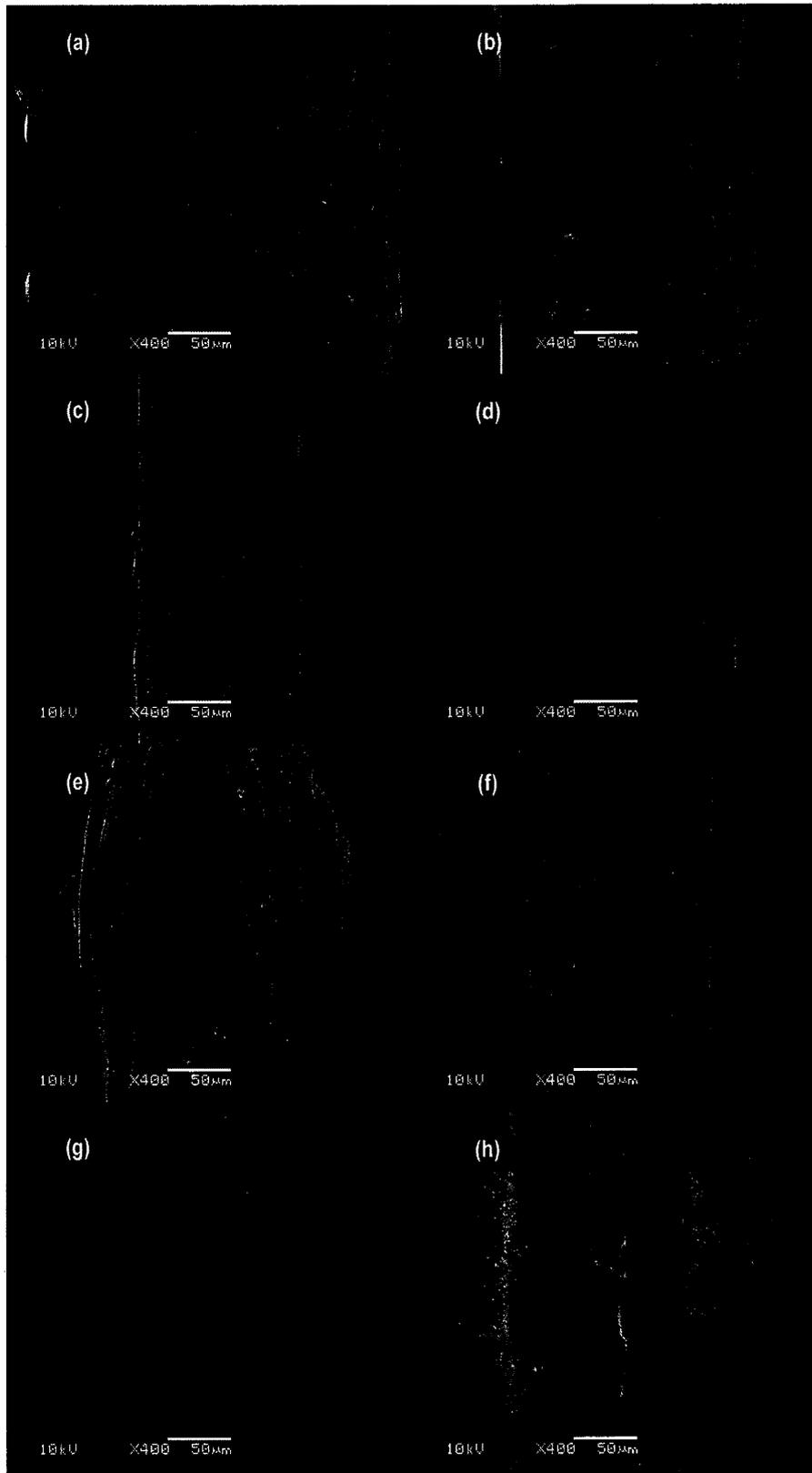


Figura 2

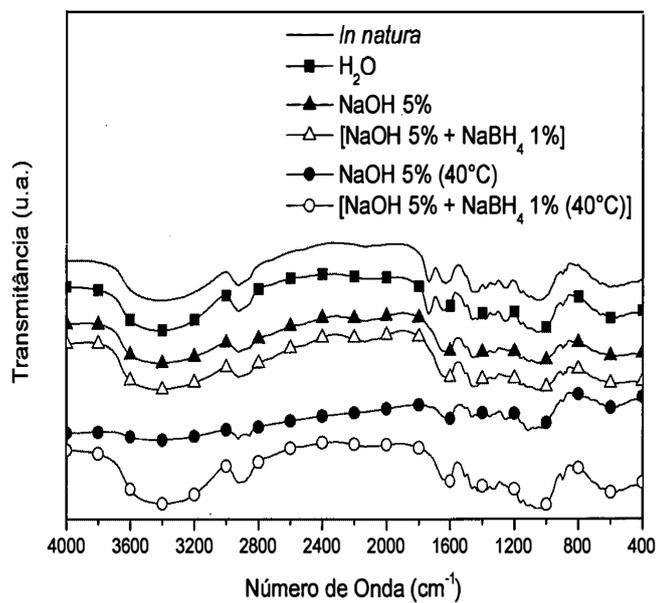


Figura 3

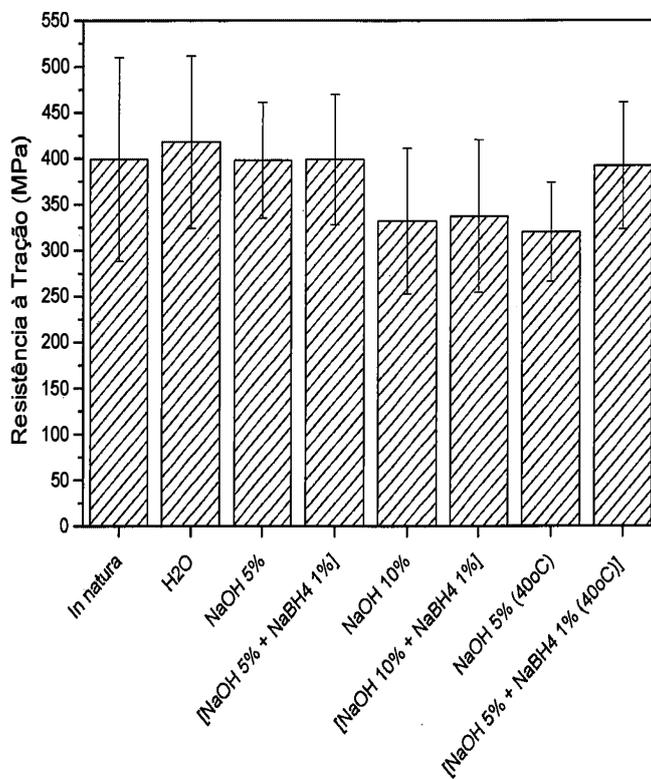


Figura 4

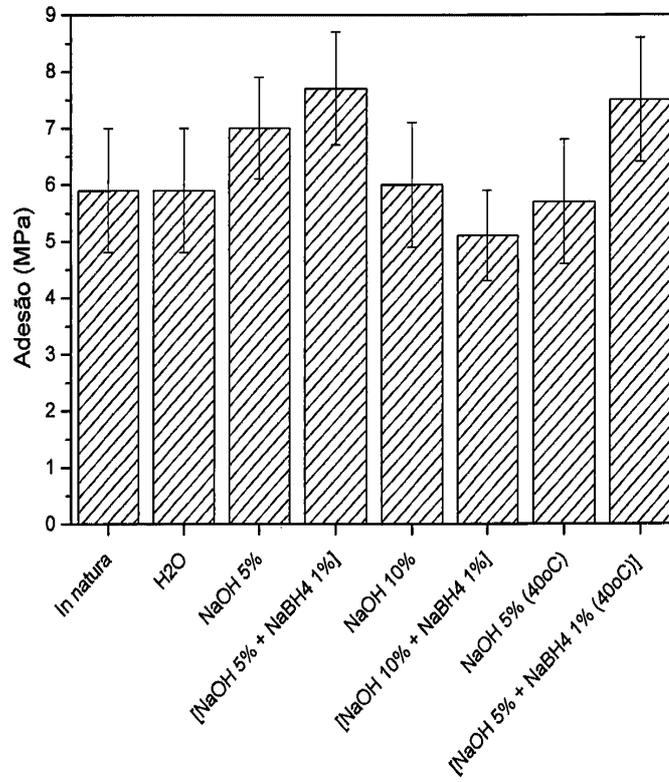


Figura 5

**Resumo****PROCESSO DE PROTEÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS, FIBRAS VEGETAIS TRATADAS  
E COMPÓSITOS TERMOFIXOS E TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS**

5           A presente invenção pertence ao campo da engenharia química e de materiais. Particularmente essa invenção refere-se a um processo de proteção de fibras vegetais compreendendo o uso de íons hidreto, refere-se ainda a fibras vegetais tratadas e a compósitos termofixos e termoplásticos reforçados com fibras tratadas.

10