

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE
MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRAS DE *HEMP* E
BIOTRATAMENTO

DHYEMILA DE PAULA MANTOVANI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Maio 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

58/2017

Mantovani, Dhyemila de Paula

Estudo das propriedades mecânicas de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* e biotratamento / Dhyemila de Paula Mantovani. – Campos dos Goytacazes, 2017.

xix, 109 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2017.

Orientador: Carlos Maurício Fontes Vieira.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 97-109.

1. FIBRAS DE *HEMP* 2. MACERAÇÃO BACTERIANA 3. MATRIZ POLIÉSTER 4. PROPRIEDADES MECÂNICAS I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 620.197

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE
MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRAS DE *HEMP* E
BIOTRATAMENTO

DHYEMILA DE PAULA MANTOVANI

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Orientador Prof. DSC. Carlos Maurício Fontes Vieira- UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Maio 2017

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE
MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRAS DE *HEMP* E
BIOTRATAMENTO

DHYEMILA DE PAULA MANTOVANI

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Comissão Examinadora:

Prof. Dsc. Elaine Aparecida Santos Carvalho- UENF

Prof. Dsc. Maycon de Almeida Gomes- IFF

Prof. Dsc. Meire Lelis Leal Martins- UENF

Prof. DSC. Carlos Maurício Fontes Vieira- UENF

ORIENTADOR

Ao meu tio, José Carlos, que mesmo após a sua partida me ensinou que, o amor é fonte mais limpa e renovável de energia e que a vida pode ser efêmera, mas se eterniza nas lembranças, dedico.

Agradecimentos

Agradeço a todos que nesses anos da minha jornada, contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional.

Em especial, ao meu orientador, Carlos Maurício, pelas orientações pontuadas, pela confiança concedida quando o apresentei o “novo”, agradeço.

Ao meu coorientador, Frederico, pelo apoio e orientações realizadas durante o trabalho, agradeço.

Ao professor Sérgio Neves, obrigada por sua generosidade e comprometimento com todos nós, seus aprendizes.

A professora Meire, que além de acreditar no “novo”, abraçou-o com muito comprometimento. Obrigada professora, pela generosidade e carinho.

A Erica, Aninha, Darlan e Amanda, obrigada por contribuírem diretamente com essa pesquisa, sem vocês não teria conseguido, muita gratidão.

Aos meus amigos do GR.com, Anna, Lázaro, Lucas e Janaina, obrigada por me ensinarem a “Engenharia dos Materiais”, esse “saber” não seria possível sem professores generosos como vocês.

Agradeço também a todos os amigos, que dividiram dias de luta e dias de glória, pelo companheirismo. Em especial, ao meu amigo Darlan, que fez dos meus dias mais iluminados e coloridos.

A minha família, total gratidão, pelo apoio e confiança depositada.

Aos meus pais, Rita e José Augusto, que me ensinaram que, os obstáculos são “removíveis”, que a humildade abre portas para o saber e que a educação é realmente modificadora. Muito obrigada, por quem me tornei.

Ao meu sábio professor, meu irmão, obrigada por me ensinar a todo instante que, somos todos iguais, o que nos diferencia é como lidamos com nossas limitações... Muito obrigada meu mais do que especial, professor.

“... os Educadores, antes de serem especialistas em ferramentas do SABER, deveriam ser especialistas em AMOR: intérpretes de sonho”.

(Rubem Alves)

RESUMO

Hoje, a necessidade de utilização de materiais ambientalmente corretos é crescente, o que impulsiona a busca constante de inovadoras tecnologias para a produção de novos materiais sustentáveis, economicamente viáveis e, tecnologicamente avançados, o que justifica a realização desse trabalho, que consiste em estudar o comportamento mecânico e a estrutura fractográfica dos compósitos poliméricos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp*, submetidos a ensaios de tração, flexão e impacto, e analisar o biotratamento das fibras de *hemp* através de maceração bacteriana com *Bacillus* sp. SMIA- 2. Num primeiro momento a fibra de *hemp* foi caracterizada quanto sua dimensão, densidade e estrutura. Uma amostra das fibras foram biotratadas através da maceração bacteriana, com *Bacillus* sp. SMIA- 2. Parâmetros como crescimento do microrganismo, pH do meio e atividade da avicelase, foram monitorados durante esse bioprocessos. Para uma análise comparativa das fibras, biotratadas com as não biotratadas, foi realizada uma Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Foram confeccionados compósitos de matriz poliéster reforçados com as fibras de *hemp* em diferentes volumes frações, pré- determinados, adequados segundo as normas específicas para cada tipo de ensaio mecânico. Os ensaios realizados foram: tração, flexão e impacto charpy. Além desses ensaios, uma análise por MEV foi realizada a fim de analisar a estrutura na região da fratura desses novos materiais compósitos. Esses comportaram-se como materiais frágeis, de baixa resistência e rigidez, mas de satisfatória tenacidade. As micrografias da região fractográfica dos compósitos, permitiram visualizar a forma não homogênea de distribuição da fibra na matriz poliéster e a deficiente interação das fibras/matriz, que acarretou numa baixa tensão interfacial, interferindo diretamente nas propriedades de tração, flexão e impacto desse novo material. Quanto ao biotratamento, o processo de maceração mostrou-se efetivo, pois além de ter havido crescimento do microrganismo e aumento do pH do meio, também foi constatada atividade da avicelase, o que comprova a atividade biosintética dos *Bacillus* durante o bioprocessos. A análise das fibras, biotratadas com as não biotratadas, por MEV e FTIR, permitiu visualizar a eficiência do processo quanto à modificação da parede celular das fibras de *hemp*, o que sugere melhoria das propriedades da fibra, logo otimização da interface fibra/matriz. O biotratamento tratou-se de um processo de

baixo custo e impacto ambiental, podendo contribuir para o avanço tecnológico no que diz respeito à melhoria das propriedades de novos materiais compósitos reforçados com fibras naturais.

Palavras - chave: fibras de *hemp*; maceração bacteriana; matriz poliéster; propriedades mecânicas.

Abstract

Today, the need to use environmentally correct materials is increasing, which promotes the constant search for innovative technologies for the production of new sustainable, economically viable and technologically advanced materials, which justifies the accomplishment of this work, which consists of studying the Mechanical behavior and fractographic structure of polyester matrices composites reinforced with hemp fibers subjected to tensile, flexural and impact tests and to analyze the biotreatment of hemp fibers by bacterial maceration with *Bacillus* sp. SMIA- 2. In a first moment the hemp fiber was characterized as its size, density and structure. A sample of the fibers were biotracted through bacterial maceration with *Bacillus* sp. SMIA- 2. Parameters such as microorganism growth, medium pH and avicellase activity were monitored during the bioprocess. A Scanning Electron Microscopy (SEM) and Infrared Spectroscopy (FTIR) were performed for a comparative analysis of the fibers, biotracted with non-biotrates. Composites of polyester matrix reinforced with the hemp fibers were prepared in different volumes, predetermined, suitable according to the specific norms for each type of mechanical test. The tests were: tension, flexural and charpy impact. In addition to these tests, a SEM analysis was performed in order to analyze the structure in the fracture region of these new composite materials. These behaved as fragile materials, of low strength and stiffness, but of satisfactory tenacity. The micrographs of the fractographic region of the composites showed the non-homogeneous distribution of the fiber in the polyester matrices and the poor interaction of the fibers with the matrices, resulting in a low interfacial tension that interfered directly in the properties of tension, flexural and impact of this new material. As for the biotreatment, the maceration process proved to be effective, in addition to the growth of the microorganism and increase of the pH of the medium, also showed activity of avicellase, which proves the biosynthetic activity of *Bacillus* during the bioprocess. The analysis of the fibers, biotracted with the non - biotrates, by SEM and FTIR, allowed to visualize the efficiency of the process for the modification of the cellular wall of the hemp fibers, which suggests improvement of fiber properties, thus optimization of fiber / matrix interface. The biotreatment was a process of low cost and environmental impact, being able to contribute to the technological advance with respect to the

improvement of the properties of new composite materials reinforced with natural fibers.

Key - words: hemp fibers; bacterial maceration; polyester matrices; mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação geral das fibras (Milanese, 2008).....	5
Figura 2 - Estrutura física da fibra lignocelulósica (Adaptado de Pereira et al., 2015).	7
Figura 3 - Representação esquemática da parede secundária lignificada, típica, de fibras lignocelulósicas (Boudet et al., 2003).	8
Figura 4 - Estrutura da celulose. a) Fibras de celulose; b) Monofilamentos que compõe cada fibra; c) Cada monofilamento composto por feixes de monofilamentos, d) Microfibrilas compostas por feixes de cadeia de celulose (Adaptado de Pires, 2013).	9
Figura 5 - Flores fêmeas de <i>Cannabis sativa</i> (à esquerda) e folhas de <i>Cannabis sativa</i> (à direita) (Hashmuseum, 2015).	11
Figura 6 - Seção transversal do caule de <i>Cannabis</i> (Stevulova et al., 2014).	13
Figura 7 - Representação da estrutura da fibra de <i>hemp</i> (Troëdec et al., 2011).....	14
Figura 8 - Tipos de fibras de <i>hemp</i> , hoje comercializadas (Adaptado de Hemptrader, 2015).	15
Figura 9 - Proposta de classificação hierárquica dos compósitos segundo o reforço (Neto e Pardini, 2006).	19
Figura 10 - Interface e Interfase fibra/matriz (Cahn et al., 1993).....	23
Figura 11 - Reação de obtenção do poliéster poli (tereftalato de etileno) (Gray e Zhao, 2006).	25
Figura 12 - Reação do poliéster insaturado com o monômero de estireno e a macromolécula de poliéster curado (Silaex, 2015).....	26
Figura 13 - Estrutura molecular de uma resina poliéster ortoftálica (Silaex, 2015). ..	26
Figura 14 - Estrutura molecular de uma resina poliéster isoftálica (Silaex, 2015).	27
Figura 15 - Fibras naturais utilizadas em compósitos. (a) banana, (b) bagaço de cana, (c) curauá, (d) linho, (e) <i>hemp</i> , (f) juta, (g) sisal, (h) kenaf (Adaptado de Paiva et al., 2004).	28
Figura 16 - Ação das enzimas celulolíticas sobre as microfibrilas de celulose (Adaptado de Soetaert e Vandamm, 2009).....	37
Figura 17 - Enzimas xilanolíticas envolvidas na degradação da xilana (Sunna e Antranikian, 1997).	38
Figura 18 - Fluxograma da metodologia do trabalho (Fonte própria).	42

Figura 19 - Fibras de <i>hemp</i> (Fonte própria).	43
Figura 20- Projetor de perfil Nikon, utilizado para medir os diâmetros das fibras (Fonte própria).....	44
Figura 21 - Picnômetro utilizado no ensaio, a) modelo de picnômetro; b) picnômetro vazio; c) picnômetro com água destilada e amostra de fibra de <i>hemp</i>	45
Figura 22 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), ZEISS EVO 40 do LBCT/UENF (Fonte própria).....	48
Figura 23 - Esquema do corpo de prova para o ensaio de tração (Souza, 1982).	50
Figura 24 - Matriz metálica utilizada para fabricação de corpos de prova para ensaios de flexão (Adaptado de Gomes, 2015).	51
Figura 25 - Matriz metálica utilizada para a produção de placas utilizadas na fabricação de corpos de prova para ensaio de impacto (Adaptado de Gomes, 2015).	52
Figura 26 - Curva convencional tensão X deformação (Callister, 2007).	53
Figura 27 - INSTRON modelo 5582, LAMAV/UENF (Fonte própria).....	54
Figura 28 - Esquema base do ensaio de impacto (Santos, 2006).....	56
Figura 29- PANTEC pendulum, modelo XC-50 do LAMAV/UENF (Fonte própria)....	57
Figura 30- Espectrômetro de Infravermelho FTIR (LAMAV/UENF) (Fonte própria). .	64
Figura 31 - Micrografia da superfície da fibra de <i>hemp</i> , na região da fratura (Fonte própria).....	65
Figura 32- Distribuição estatística do comprimento e diâmetro das fibras de <i>hemp</i> (Fonte própria).....	66
Figura 33 - Densidades real das amostras ensaiadas (Fonte própria).....	68
Figura 34 - Densidade média das amostras ensaiadas (Fonte própria).....	68
Figura 35 - Corpos de prova de compósito de matriz poliéster reforçados com fibras de <i>hemp</i> em 0, 10, 20 e 30% (Fonte própria).....	70
Figura 36 - Gráficos de carga vs. extensão de deformação dos corpos de prova de matriz poliéster reforçados com a) 0%, b) 10% e c) 30% de fibras de <i>hemp</i> (Fonte própria).....	71
Figura 37 - Resistência à tração vs. Volume de fibra de <i>hemp</i> incorporada (Fonte própria).....	72
Figura 38 – Módulo elasticidade vs. Volume de fibra de <i>hemp</i> incorporada (Fonte própria).....	72

Figura 39 - Micrografia da região fractográfica dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de <i>hemp</i> , após o ensaio de tração (Fonte própria).	74
Figura 40 - Gráfico de distribuição de Weibull da resistência à tração da poliéster (Fonte própria).....	75
Figura 41 - Gráfico de distribuição de Weibull da resistência à tração dos compósitos reforçados com 10% de fibras de <i>hemp</i> (Fonte própria).	76
Figura 42 - Gráfico de distribuição de Weibull da resistência à tração dos compósitos reforçados com 20% de fibras de <i>hemp</i> (Fonte própria).	76
Figura 43 - Gráfico de distribuição de Weibull da resistência à tração dos compósitos reforçados com 30% de fibras de <i>hemp</i> (Fonte própria).	77
Figura 44 - Comparativo das curvas de distribuição de Weibull, das resistências á tração, dos compósitos de matriz poliéster reforçados com 0, 10, 20 e 30% de fibras de <i>hemp</i> (Fonte própria).....	78
Figura 45 - Corpos de prova de flexão de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de <i>hemp</i> em 0, 10, 20 e 30% (Fonte própria).	79
Figura 46 - Curvas de carga vs. Extensão de flexão obtidas no ensaio de flexão dos corpos de matriz poliéster a) 0% reforçados com fibras de <i>hemp</i> à b) 10%, c) 20% e d) 30% (Fonte própria).	80
Figura 47 - Tensão máxima á flexão vs. volume de fibra de <i>hemp</i> incorporada (Fonte própria).....	81
Figura 48 - Módulo elasticidade à flexão vs. volume de fibra de <i>hemp</i> incorporada (Fonte própria).....	81
Figura 49- Micrografia da região da fratura de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de <i>hemp</i> a 30%, após ensaio de flexão (Fonte própria).	82
Figura 50 - Variação da energia de impacto charpy em relação ao volume de fibra de <i>hemp</i> incorporada (Fonte própria).....	84
Figura 51 - Micrografia da região fractográfica de compósitos de matriz poliéster reforçados com 30% de fibras de <i>hemp</i> , após impacto charpy (Fonte própria).	85
Figura 52 - Corpos de prova rompidos, após ensaio de impacto charpy (Fonte própria).....	86
Figura 53 - Perfil do crescimento de <i>Bacillus</i> sp SMIA-2 no meio de maceração (Fonte própria).....	87
Figura 54- Variação do pH do meio durante o processo de maceração das fibras de <i>hemp</i> por <i>Bacillus</i> sp SMIA-2 (Fonte própria).....	87

Figura 55- Atividade da avicelase durante o biotratamento das fibras de <i>hemp</i> (Fonte própria).....	88
Figura 56 - Aspectos macroscópicos da fibra não biotratada e da fibra biotratada (316 h) (Fonte própria).	89
Figura 57 - Micrografias das fibras a) não biotratadas e b) biotratadas (Fonte própria).....	89
Figura 58 – Fibras tratadas com a) NaOH, b) EDTA, c) PEI (Adaptado de Troedec et al. 2011) e d) biotratadas com <i>Bacillus</i> sp. SMIA-2 (Fonte própria).	90
Figura 59 – Espectrogramas de absorvância da fibra biotrada vs. fibra não biotratada (Fonte própria).....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das propriedades entre polímeros termoplásticos e termofixos (Adaptado de Santos, 2006).....	21
Tabela 2 - Propriedades típicas das resinas poliéster (Adaptado de Ku et al., 2011).	24
Tabela 3 - Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais em comparação a fibras convencionais (Mostefai et al., 2015; Ku et al., 2011; Bledzki e Gassan, 1999; Lu e Oza, 2013; De Paoli, 2002).	29
Tabela 4 - Propriedades físicas e mecânicas da fibra de <i>hemp</i> (Sharahzad, 2001; Mostefai et al., 2015; Dhakal et al., 2007; Koronis et al., 2013; Lu e Oza, 2013).	31
Tabela 5 - Valores comparativos das propriedades físicas e mecânicas da fibra de <i>hemp</i> com as fibras de vidro (Dhakal et al., 2007; Mostefai et al., 2015).	32
Tabela 6- Principais grupos funcionais da fibra de <i>hemp</i> (Han e Gong, 2014).	63
Tabela 7 - Propriedades de tração dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibra de <i>hemp</i>	71
Tabela 8- Parâmetros de Weibull da resistência à tração e tensão característica, dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de <i>hemp</i> à 0,10,20 e 30%.....	77
Tabela 9 - Valores da Tensão máxima á flexão (MPa) e a módulo elasticidade á flexão (GPa) em função do volume fração de fibra de <i>hemp</i>	80
Tabela 10 - Energia de impacto charpy e relação ao volume fração de fibra de <i>hemp</i>	83
Tabela 11- Relação de intensidade dos grupamentos, antes e após biotratamento.	93

LISTA DE SIGLAS

MEKP - Peróxido de metil-etil cetona

NPG - Neo Pentil Glicol

FAO - Food and Agriculture Organisation

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

FTIR- Espectroscopia de Infravermelho

DNS - Ácido-3,5- dinitrosalicílico

RTM- Moldagem por Transferência de Resina

PEI - Polietileno Imina

LISTA DE SÍMBOLOS

μm - micrômetro

mm – milímetros

m – metros

Pa – pascal

MPa – mega pascal

GPa – giga pascal

ϕ – ângulo

E - módulo de Yong ou elasticidade (Pa ou GPa)

σ - tensão aplicada (MPa)

ε - deformação elástica longitudinal do corpo de prova

d_f - densidade da fibra (g/cm^3)

d_l - densidade do líquido (g/cm^3)

σ – limite de resistência à tração (MPa)

L - distância entre os suportes de apoio do corpo de prova (mm)

b - largura do corpo de prova (mm)

d - espessura do corpo de prova (mm)

Qm - carga máxima em ensaio de flexão (N)

Δy - deflexão do corpo de prova

Ep - energia potencial (J/m)

m - massa do corpo de prova (g)

Δh - variação de altura (m)

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ - densidade da água.

ρ_{ap} - densidade aparente da fibra (g/cm^3)

β –Módulo de Weibull.

θ – tensão máxima característico.

R^2 – parâmetro de ajuste

σ_0 - tensão inicial

σ_{min} – tensão mínima

σ_{max} – tensão máxima

K/J- Quilo Joule

g - grama

SUMÁRIO

1 Introdução	1
2 Objetivos:	3
2.2 Objetivo Geral:	3
2.2.1 Objetivos específicos:	3
3 Justificativa	4
4 Revisão Bibliográfica	5
4.1 Fibras Naturais	5
4.1.1 Fibras lignocelulósicas	7
4.2 Fibras de <i>Hemp</i>	10
4.2.1 Histórico fibras de <i>hemp</i>	10
4.2.2 Morfologia e estrutura da fibra de <i>hemp</i>	12
4.2.3 Composição química da fibra de <i>hemp</i>	15
4.3 Compósitos	17
4.3.1 Definição	17
4.3.2 Classificação	17
4.4 Compósitos poliméricos	20
4.4.1 Propriedades dos compósitos poliméricos	20
4.4.1.1 Matriz	21
4.4.1.2 Reforço	22
4.4.1.3 Interface fibra/matriz	23
4.4.2 Matrizes poliméricas: resinas poliéster	24
4.5 Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas	27
4.5.1 Propriedades gerais	27
4.5.2 Propriedades físicas e mecânicas da fibra de <i>hemp</i>	30
4.5.3 Propriedades mecânicas dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de <i>hemp</i> , reportados pela literatura.	32
4.6 Tratamento de fibras naturais lignocelulósicas	34
4.6.1 Métodos de modificação de fibras naturais	35
4.6.1.1 Biotratamento	35
4.6.1.2 Maceração bacteriana com <i>Baccillus sp.</i> SMIA- 2	39
5 Materiais e Métodos	42
5.1 Materiais	43

5.2 Caracterização da fibra	44
5.2.1 Caracterização dimensional da fibra de <i>hemp</i>	44
5.2.2 Determinação da Densidade da Fibra de <i>hemp</i>	45
5.2.2.1 Densidade real da fibra por picnometria (ρ_{real})	45
5.2.2.2 Densidade aparente da fibra (ρ_{ap})	47
5.2.3 Caracterização estrutural da fibra (MEV)	47
5.4 Caracterização dos compósitos	48
5.4.1 Determinação do volume fração da fibra (v_f)	48
5.4.2 Moldagem dos corpos de prova	49
5.4.2.1 Corpos de prova para ensaios de tração	49
5.4.2.2 Corpos de prova para ensaios de flexão	50
5.4.2.3 Corpos de prova para ensaios de impacto	51
5.4.3 Ensaio de tração	52
5.4.4 Ensaio de flexão	54
5.4.5 Ensaio de Impacto	55
5.5 Análise Estatística de Weibull	57
5.6 Análise fractográfica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
5.7 Biotratamento	60
5.7.1 Maceração bacteriana com <i>Bacillus</i> sp. SMIA-2	60
5.7.1.1 Microrganismo	60
5.7.1.2 Manutenção do microrganismo	60
5.7.1.3 Meio de crescimento	60
5.7.1.4 Preparo do pré- inóculo	60
5.7.1.5 Crescimento do microrganismo	61
5.7.1.6 Medida do crescimento	61
5.7.1.7 Determinação do pH	61
5.7.8 Atividade enzimática da celulase	61
5.7.5 Análise das fibras por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	62
5.7.6 Análise das fibras por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	62
6 Resultados e Discussões	65
6.1 Caracterização da fibra	65
6.1.1 Aspectos estruturais da fibra de <i>hemp</i>	65
6.1.2 Comprimento e diâmetro da fibra de <i>hemp</i>	66
6.1.3 Densidades da fibra de <i>hemp</i>	66

6.1.3.1 Densidade real da fibra de <i>hemp</i> pelo método do picnômetro	66
6.1.3.2 Densidade aparente da fibra de <i>hemp</i> pelo método matemático	69
6.2 Caracterização dos compósitos	69
6.2.1 Determinação do volume fração de fibras	69
6.2.2 Ensaio de Tração	70
6.2.2.1 Análise estatística de Weibull da resistência à tração	75
6.2.3 Flexão	79
6.2.4 Impacto charpy	83
6.3 Biotratamento	86
6.3. 1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), das fibras biotratadas e não biotratadas	89
6.3. 2 Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	91
7 Conclusão	94
8 Perspectivas futuras	96
Referências Bibliográficas	97

1 Introdução

O interesse no uso de fibras naturais vegetais como reforço em matrizes poliméricas é crescente. Pressões econômicas e ambientais aumentam o uso de fibras de plantas, como um substituto para as fibras sintéticas. As vantagens de se utilizar essas fibras se encontram em seu baixo custo, renovabilidade, biodegradabilidade, baixa toxicidade, abundância e sua atrativa resistência e rigidez específica (Sébe et al., 2000). Fibras lignocelulósicas como, *hemp*, linho e sisal, têm sido identificadas como candidatos atrativos como reforço de polímeros termoplásticos e termofixos (Placet, 2009). As resinas termofixas, como a resina poliéster, são muito empregadas devido às diversas vantagens como: baixo custo, estabilidade térmica e dimensional, resistência química a altas temperaturas e facilidade de se moldar peças com grandes dimensões, no entanto a sua baixa resistência à fratura torna necessária a utilização de reforços (Sanchez et al., 2010).

As propriedades dos compósitos reforçados com fibras naturais dependem diretamente das propriedades individuais de suas fases constituintes (matriz/reforço). Logo, geometria, forma, orientação, composição química, quantidade relativa entre outras propriedades da fibra, podem influenciar diretamente o comportamento mecânico final dos compósitos, assim como o seu comportamento com a matriz. A natureza da interface fibra/matriz desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos porque é através desta região que ocorre a transferência de carga, da matriz para a fibra (Razera e Frollini, 2004).

O grande desafio na fabricação de compósitos poliméricos com fibras naturais é proporcionar uma adequada adesão fibra/matriz, uma vez que, as fibras, que são materiais lignocelulósicos, por apresentarem muitos grupos hidroxilas em suas cadeias, possuem caráter hidrofílico. Em contrapartida, matrizes poliméricas possuem grande hidrofobicidade. Essa incompatibilidade de constituintes dentro de um mesmo material pode gerar fragilidade estrutural ao mesmo. A fibra de *hemp*, em particular, possui elevado teor de celulose em suas paredes, o que lhe confere uma atraente rigidez e resistência, fazendo dessa matéria-prima renovável um interessante reforço para compósitos. Entretanto, sua alta sorção de umidade e heterogeneidade, podem causar fraca adesão fibra/matriz, acarretando em uma

pobre transferência da tensão da matriz para fibra, nesses materiais compósitos (Salentijn et al., 2014)

Para melhorar a adesão na interface fibra/matriz, as fibras naturais, inclusive a de *hemp*, necessitam ser submetidas a tratamentos, sejam eles químicos e, ou biológicos, para que sua estrutura, modificada quimicamente e estruturalmente, possibilite uma melhor interação da fibra com a matriz. No âmbito sustentabilidade, os tratamentos biológicos seriam ideais, pois ao contrário dos outros tratamentos não acarretariam impactos ambientais, contribuindo substancialmente para o caráter sustentável desse novo material compósito (Bertoti et al., 2009).

Assim, o trabalho em questão, propôs estudar o comportamento mecânico e a estrutura fractográfica dos compósitos poliméricos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* submetidos a ensaios de tração, flexão e impacto, e o biotratamento das fibras de *hemp* por maceração bacteriana utilizando o *Bacillus sp.* SMIA- 2. Num primeiro momento a fibra de *hemp* foi caracterizada quanto sua dimensão, densidade e estrutura. Uma amostra das fibras foram biotratadas através da maceração bacteriana, com *Bacillus sp.* SMIA- 2. Parâmetros como crescimento do microrganismo, pH do meio e atividade da avicelulase, foram monitorados durante esse bioprocessos. Para uma análise comparativa das fibras, biotratadas com as não biotratadas, foi realizada uma Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Foram confeccionados compósitos de matriz poliéster reforçados com as fibras de *hemp* em diferentes volumes frações, pré- determinados, adequados segundo as normas específicas para cada tipo de ensaio mecânico. Os ensaios realizados foram: tração, flexão e impacto charpy. Além desses ensaios, uma análise por MEV foi realizada a fim de analisar a estrutura na região da fratura desses novos materiais compósitos. Os resultados permitiram análises das propriedades mecânicas desse novo material, além da comprovação da efetividade do método de biotratamento das fibras por maceração bacteriana.

O estudo das propriedades mecânicas desses novos materiais compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* e o biotratamento dessas fibras contribuiu para o processo de busca de novos materiais sustentáveis, economicamente viáveis e tecnologicamente avançados.

2 Objetivos:

2.2 Objetivo Geral:

A presente proposta de trabalho visou estudar, o comportamento mecânico e a estrutura fractográfica dos compósitos poliméricos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp*, submetidos aos ensaios de tração, flexão e impacto, e o biotratamento das fibras de *hemp*, por maceração bacteriana com *Bacillus sp.* SMIA-

2.2.1 Objetivos específicos:

- Caracterizar a fibra de *hemp* quanto sua dimensão, densidade e estrutura, determinando as frações em volume de fibras que serão utilizadas como reforço dos compósitos;
- Analisar os resultados obtidos sobre o comportamento mecânico dos compósitos poliméricos de matriz poliéster reforçados com fibra de *hemp*;
- Analisar a estrutura fractográfica dos compósitos reforçados com fibras de *hemp*, através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Biotratar uma amostra das fibras de *hemp*, através de maceração bacteriana utilizando o *Bacillus sp.* SMIA- 2;
- Monitorar a maceração através de parâmetros como crescimento do microrganismo, pH do meio e atividade da avicelase;
- Analisar comparativamente as fibras, biotratadas com as não biotratadas, através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de infravermelho (FTIRI);
- Analisar os resultados finais e correlaciona-los ao que diz respeito à efetividade e contribuição tecnológica da pesquisa.

3 Justificativa

A realização desse trabalho contribuirá para os campos, científico, tecnológico, econômico e para o desenvolvimento sustentável.

Hoje, a necessidade de utilização de materiais ambientalmente corretos é crescente, o que impulsiona a busca constante de inovadoras tecnologias para a produção de novos materiais sustentáveis, economicamente viáveis e tecnologicamente avançados, o que justifica a realização desse trabalho, que estudará o comportamento mecânico de um novo material compósito de matriz poliéster reforçado com fibras de *hemp*, para possível substituição de materiais não sustentáveis, com custos mais elevados. Acredita-se que esse novo material não seja 100% sustentável, mas em comparação a outros materiais reforçados com fibras sintéticas, a sustentabilidade desse novo material torna-se expressiva. Pois as fibras naturais utilizadas como reforço da matriz polimérica trata-se de um recurso biorrenovável, extraída de forma inteligente e racional, sem gastos de energia e sem impacto ao meio ambiente, além de não causar toxicidade ao manipulador. O biotratamento também analisado no trabalho, trata-se de um bioprocessos modificador, capaz de promover modificações na parede celular das fibras, que terão suas propriedades alteradas, podendo assim contribuir para a otimização da interface fibra/matriz, quando se refere a materiais compósitos. Além de ser um processo de baixo custo e impacto ambiental, também proporciona um avanço tecnológico no que diz respeito à melhoria das propriedades de novos materiais compósitos reforçados com fibras naturais.

Além de uma possível contribuição ambiental, o trabalho contribuirá no que se refere a avanços científicos e tecnológicos na descoberta de novos materiais com potenciais mecânicos, mais leves e sustentáveis.

No campo econômico, justifica-se por ser um material de custo mais baixo quando comparado às fibras sintéticas, assim reduzindo satisfatoriamente o custo final de produção do material ou produto.

Diante desses fatores, o trabalho torna-se relevante para o mundo científico e tecnológico; no que diz respeito à preservação ambiental, contribuidor do desenvolvimento sustentável; inovador e economicamente viável sob uma visão econômica.

4 Revisão Bibliográfica

4.1 Fibras Naturais

De acordo com a ASTM (1993) fibras podem ser definidas como filamentos que possuem pequenos diâmetros (1 μm a 25 μm), obtidas a partir de materiais naturais ou químicos, com estruturas policristalinas ou amorfas. A Figura 1 ilustra esquematicamente a classificação geral das fibras.

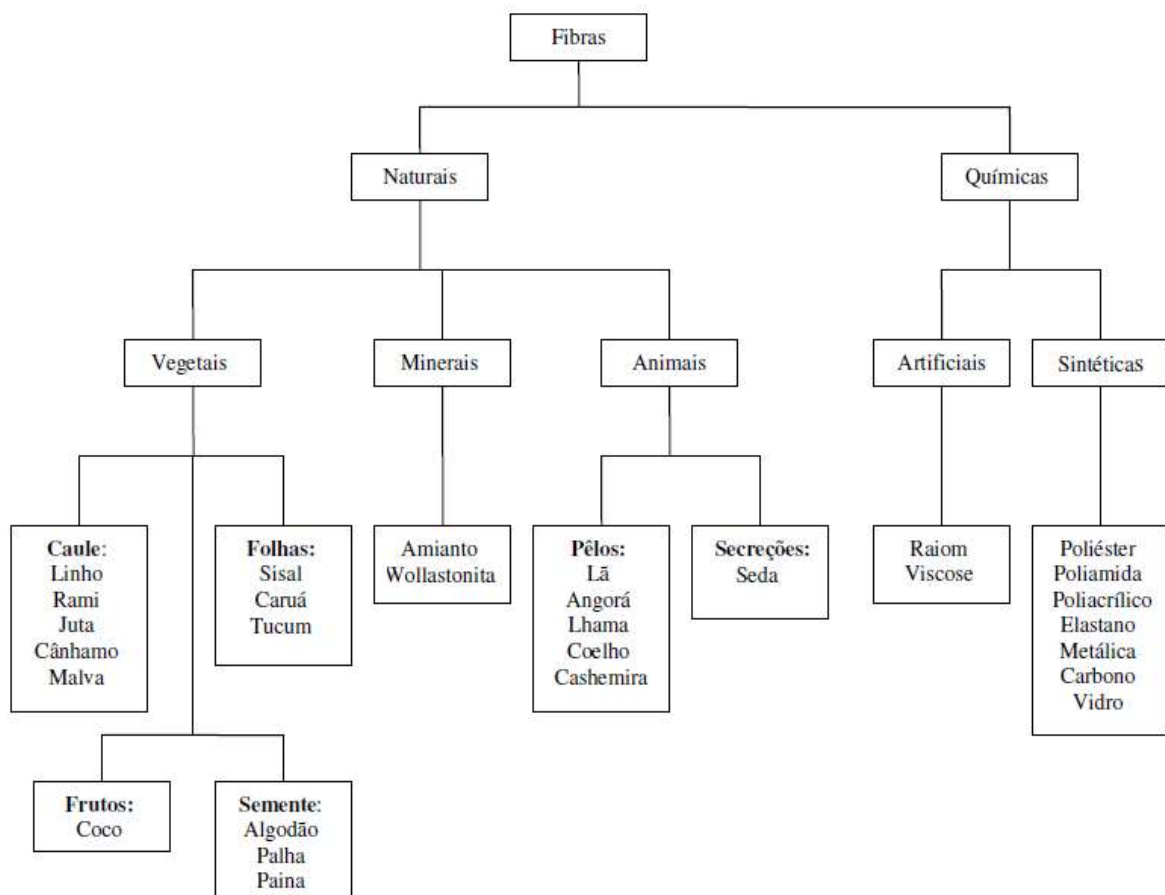


Figura 1 - Classificação geral das fibras (Milanese, 2008).

As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e utilizadas “in natura” ou após beneficiamento (Marinelli et. al., 2008). Como visto na Figura 1, podem ser divididas em:

- Fibras de origem animal;
- Fibras de origem vegetal;
- Fibras de origem mineral;

Cada ano, agricultores colhem cerca de 35 milhões de toneladas de fibras naturais de uma grande variedade de plantas e animais, como: de ovelhas, coelhos,

cabras, camelos, algodão, folhas de sisal, folhas e cascas do coco, e dos caules de juta, cânhamo, linho e rami (IYNF, 2009). Já as fibras minerais têm a sua origem em rochas com estrutura fibrosa e são constituídas, essencialmente por silicatos, exemplo de fibra mineral é o amianto (Fibrenamics, 2015). Essas fibras podem formar tecidos, cordas e fios e outros, que foram fundamentais para a sociedade desde o início da civilização (IYNF, 2009).

Destaque deve ser dado à utilização de fibras naturais de origem vegetal, em razão da enorme variedade de plantas disponíveis na biodiversidade, passíveis de serem pesquisadas (Nechwatal et al., 2003), exibindo muitas vantagens, como baixa densidade e boas propriedades específicas. Essas fibras também oferecem vantagens significativas em relação ao custo e à facilidade de processamento, além de ser um recurso renovável (Velde e Kiekens, 2001).

As fibras de origem vegetal são células longas, de paredes celulares secundárias grossas, geralmente lignificadas, e com as extremidades afiladas. Estão distribuídas nas diferentes partes do vegetal e podem ser encontradas como, idioblastos isolados, formando cordões ou formando feixes (Glória e Guerreiro, 2012). Nos caules herbáceos, que devem ser resistentes a flexões, as fibras em geral estão dispostas perifericamente, em forma de cordões isolados ou como cilindro fechado. Em troncos de árvores, que precisam apresentar uma solidez colunar compatível com o tamanho da copa, elas estão distribuídas como fibras de xilema e de floema, em feixes. Nas raízes, ao contrário, que, sobretudo estão expostas a uma exigência de tração, elas estão arranjadas centralmente ou dispostas em forma de cordões (Nultsch, 2000). Têm como principal função sustentar as partes do vegetal que não se alongam mais (Glória e Guerreiro, 2012).

Segundo Glória e Guerreiro (2012) essas fibras podem ter valor econômico a ser exploradas com fins comerciais, como é o caso de algumas espécies de eudicotiledôneas, a exemplo do cânhamo, linho e rami. Outras fibras, como a do cânhamo de Manila e do sisal do Nordeste do Brasil, extraídas de folhas de monocotiledôneas, também são economicamente importantes. Muitas pesquisas têm avaliado a viabilidade da utilização de diversas fibras naturais como uma alternativa para as fibras sintéticas convencionalmente utilizadas como reforço em materiais compósitos de matriz polimérica (Sanchez et al., 2010), permitindo assim sua aplicação nos mais variados campos da indústria

4.1.1 Fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas são obtidas dos caules (juta, cânhamo, ráfia, kenaf, bagaço de cana, bambu), das folhas (sisal, curauá, banana, piaçava), dos frutos (algodão, coco, bucha) e dos troncos (madeira). Apesar dessas diferenças, as fibras possuem na sua constituição básica os seguintes componentes em comum: celulose, lignina e hemicelulose (Rowell et al., 1997; Razera, 2006). Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (Mohan et al., 2006; Silva et al., 2009).

Fisicamente cada fibra lignocelulósica é composta por três partes: parede primária, parede secundária constituída por três camadas (S_1 , S_2 , S_3) e o lúmen, como pode se observar na Figura 2.

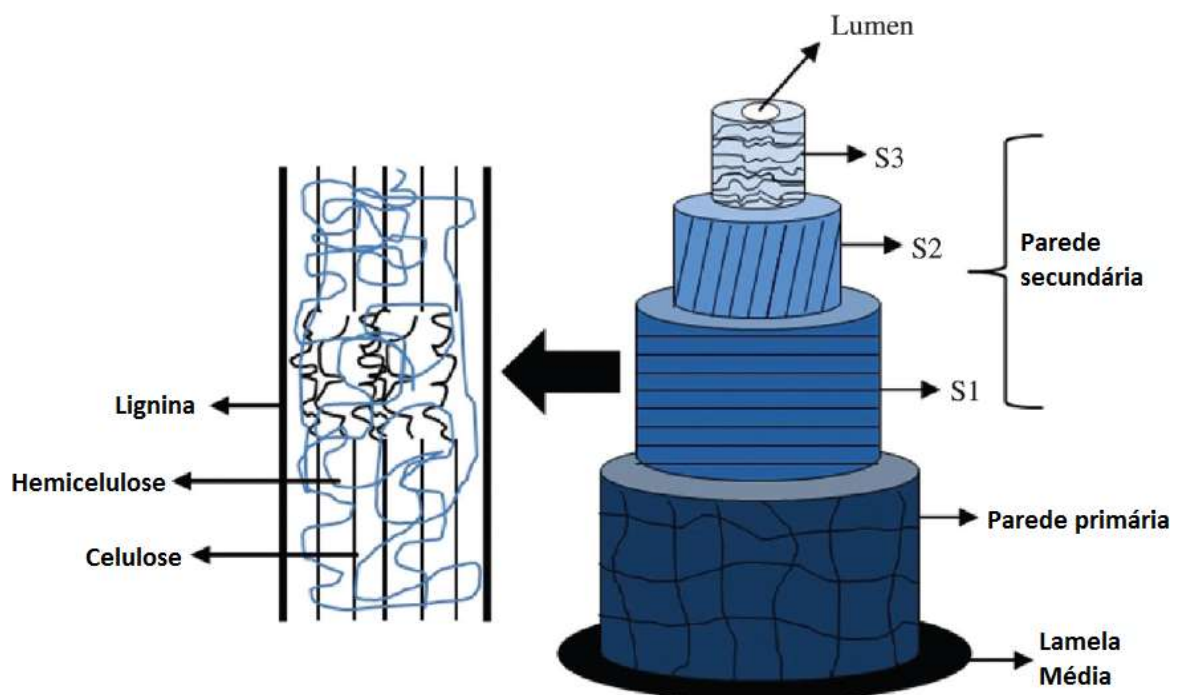


Figura 2 - Estrutura física da fibra lignocelulósica (Adaptado de Pereira et al., 2015).

Como visto na Figura 2, a parede secundária é constituída por três camadas (S_1 , S_2 e S_3). Na camada S_1 , depositada inicialmente durante o crescimento das células, as fibrilas de celulose têm uma estrutura reticulada. Nesta parede se tem uma pequena quantidade de celulose, hemicelulose, pectina e proteínas imersas numa matriz de lignina. A S_2 , camada intermediária, consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e

organizadas no sentido da fibra. A camada S₃, mais fina e mais profunda, tem a estrutura fibrilar paralela às células axiais e inclui o lúmen (Silva et al., 2009). A Figura 3 representa esquematicamente a parede secundária lignificada, típica, das fibras lignocelulósicas.

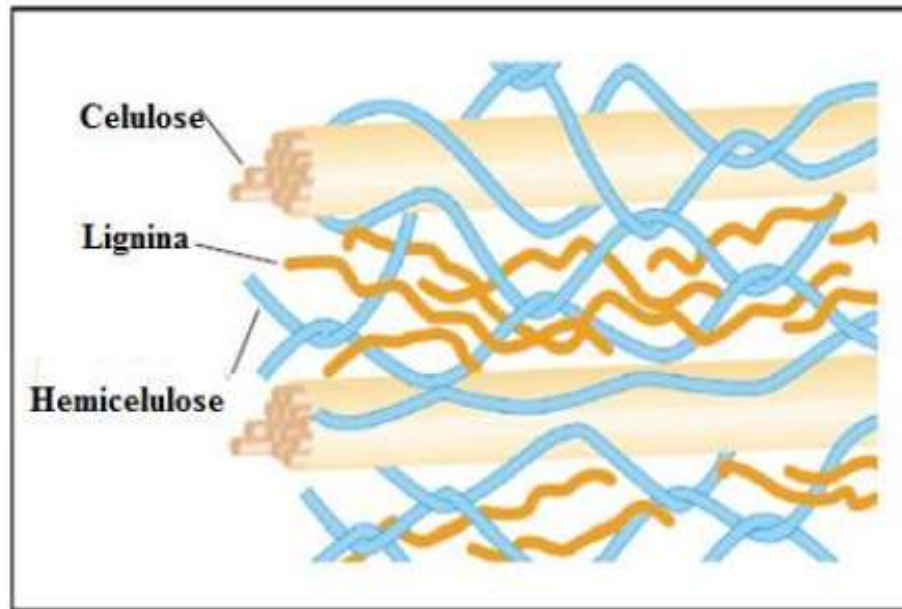


Figura 3 - Representação esquemática da parede secundária lignificada, típica, de fibras lignocelulósicas (Boudet et al., 2003).

Dos componentes estruturais básicos da fibra vegetal, a celulose é o composto orgânico mais importante produzido pela planta. É constituída por unidades repetitivas compostas de duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas, essas unidades são conhecidas como celobiose, compostas por seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Apresenta estrutura cristalina, em que as fibrilas são unidas por ligações de hidrogênio tanto intra quanto intercadeias de celulose. As regiões cristalinas da celulose são intercaladas por regiões amorfas, ou seja, menos compactas, em que as fibras apresentam maior distância umas das outras, possibilitando maior acesso de moléculas, como enzimas celulolíticas, no interior das fibras (Rabelo, 2010; Pires, 2013). As propriedades dos seus componentes contribuem diretamente sobre as propriedades globais da fibra. A Figura 4 ilustra a estrutura tridimensional da celulose.

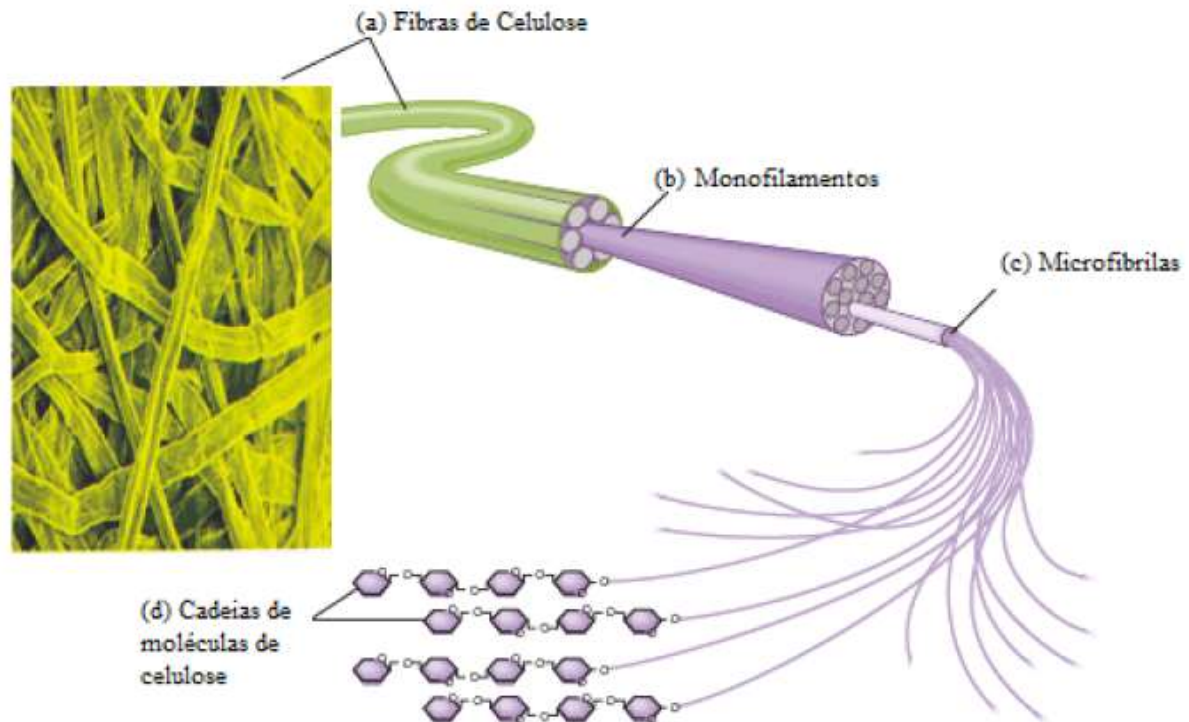


Figura 4 - Estrutura da celulose. a) Fibras de celulose; b) Monofilamentos que compõe cada fibra; c) Cada monofilamento composto por feixes de monofilamentos, d) Microfibrilas compostas por feixes de cadeia de celulose (Adaptado de Pires, 2013).

O termo hemicelulose é usado para os polissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose, em paredes celulares, consistem de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico (Gabrielli et al., 2000; Silva et al., 2009). A unidade mais abundante na hemicelulose, é a xilose, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4. Esse componente, a hemicelulose, é bastante hidrofílico, contendo considerável grau de ramificação entre suas cadeias (Yang e Wyman, 2008). As polioses, como as hemiceluloses, nas plantas são responsáveis por sua flexibilidade e atuam como agente de ligação entre a celulose e a lignina (Razera, 2006).

A lignina é encontrada em muitas plantas, porém, sua constituição não é a mesma em todas elas. Está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos. É um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. As ligações ésteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um

grande número de interligações. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (Silva et al., 2009).

As propriedades das fibras lignocelulósicas podem ser fortemente influenciadas por muitos fatores, como, composição química, estrutura interna da fibra, ângulo das microfibrilas, dimensões das células, e os defeitos que diferem de parte para parte de uma planta, bem como de planta para planta. Além do tipo de sua celulose, pois cada tipo de celulose tem sua própria organização cristalina, que pode determinar diferentes propriedades mecânicas (Thankur et al., 2014).

4.2 Fibras de *Hemp*

4.2.1 Histórico fibras de *hemp*

A *Cannabis* é um gênero de plantas que pertencem à família das carnabináceas, que inclui diferentes espécies, como, a *Cannabis sativa*, *Cannabis indica* e *Cannabis ruderalis*. Trata-se de plantas herbáceas, que no auge do amadurecimento podem atingir pouco mais de cinco metros de altura. Seus ramos possuem folhas longas, finas e uniformes que irradiam de um ponto central. A maioria dessas plantas possuem flores com apenas um tipo de gênero, feminino ou masculino, mas existem plantas raras com dois tipos. É da forma feminina, principalmente das suas folhas, que são retiradas as ervas para consumo (Koguchi, 2014). A Figura 5 ilustra as flores fêmeas e as folhas de uma espécie de *Cannabis*, a *Cannabis sativa*.



Figura 5 - Flores fêmeas de *Cannabis sativa* (à esquerda) e folhas de *Cannabis sativa* (à direita) (Hashmuseum, 2015).

Apesar de seu uso estar mais comumente relacionado à forma de erva como fumo para consumo, podem-se extrair dessas plantas muitas outras substâncias úteis. Cânhamo é o termo usado para determinar as variedades da planta *Cannabis* utilizadas para outros fins que não sejam o fumo. Estima-se que o mercado global para o cânhamo é composto por mais de 25.000 produtos de diversos campos, como: agroindustrial, têxtil, biocompostos, fabricação de papel, automotivo, construção, biocombustível, alimentos funcionais, óleo, cosméticos, cuidados pessoais e indústria farmacêutica (Salentijn et al., 2014).

As fibras de cânhamo comumente conhecidas como fibras de *hemp*, são extraídas da entrecasca do caule da *Cannabis* e consiste em uma fibra vegetal bastante resistente, que inclusive, era produto estratégico para a indústria naval portuguesa à época das grandes navegações (Koguchi, 2014). Seu cultivo para produção industrial é uma das culturas mais antigas cultivadas na terra, processada da mesma maneira há séculos. Embora as ferramentas modernas e um processo mecanizado hoje usado, os estágios básicos e a essência do processamento dessas fibras, permanecem os mesmos (Hashmuseum, 2015).

Na maioria dos países ocidentais o cultivo de *Cannabis* desapareceu ou foi interrompido devido à concorrência com outras matérias-primas, tais como fibras de algodão e sintéticas, altos custos trabalhistas, proibição de cultivo devido ao seu uso como um narcótico (Salentijn et al., 2014). De acordo com a Food and Agriculture Organisation (FAO), quase metade do abastecimento de cânhamo industrial do mundo vem da China, o restante do Chile, França, Coreia e Espanha (Shahzad,

2011). Atualmente é objeto de uma subvenção da União Europeia para a agricultura não alimentar, e uma iniciativa considerável em andamento para o seu maior desenvolvimento na Europa (Faruk et al., 2012).

Segundo Carlini (2006) a história do Brasil está intimamente ligada à planta *Cannabis*, desde a chegada à nova terra das primeiras caravelas portuguesas em 1500. Não só as velas, mas também o cordame daquelas frágeis embarcações eram feitas de fibras de *hemp*. Sabe-se hoje, que tal planta não é nativa do nosso território, tendo sido para cá trazida pelos escravos africanos. O seu uso disseminou-se rapidamente entre negros escravos e nossos índios, que passaram a cultivá-la. Assim como os outros entorpecentes, a *Cannabis* passou por um crescente processo de criminalização no país. O Código Penal Brasileiro do Império, datado de 1830, não tratava sobre a proibição do uso e do tráfico de entorpecentes. Durante o século XX, o crescente consumo de ópio e haxixe incentivou nova regulamentação da matéria. Ao longo da história do país, a política de repressão às drogas ocorreu de forma sistematizada, o que levou a uma política de segurança pública voltada para repressão, em detrimento da prevenção, em nosso país (Koguchi, 2014). De forma que, cultivar e utilizar *Cannabis* ou qualquer outro entorpecente é crime previsto em lei.

Assim, hoje a aquisição de fibras de *hemp* no Brasil é feita por algumas empresas do setor têxtil, moveleiro e outros, através da importação dessas, dos países produtores.

4.2.2 Morfologia e estrutura da fibra de *hemp*

A fibra é uma das partes mais importantes da planta *Cannabis* (Hemp trader, 2015), que pode ser fonte de dois tipos de fibras naturais, dependendo da sua origem: As longas fibras retiradas da entrecasca (fibras bast) e as curtas fibras retiradas do câmbio vascular (fibras hurds) são exemplos de fibras retiradas do caule da *Cannabis*. Uma secção transversal do caule dessa planta, Figura 6, mostra a sua complexa estrutura em diferentes camadas (Stevulova et al., 2014).

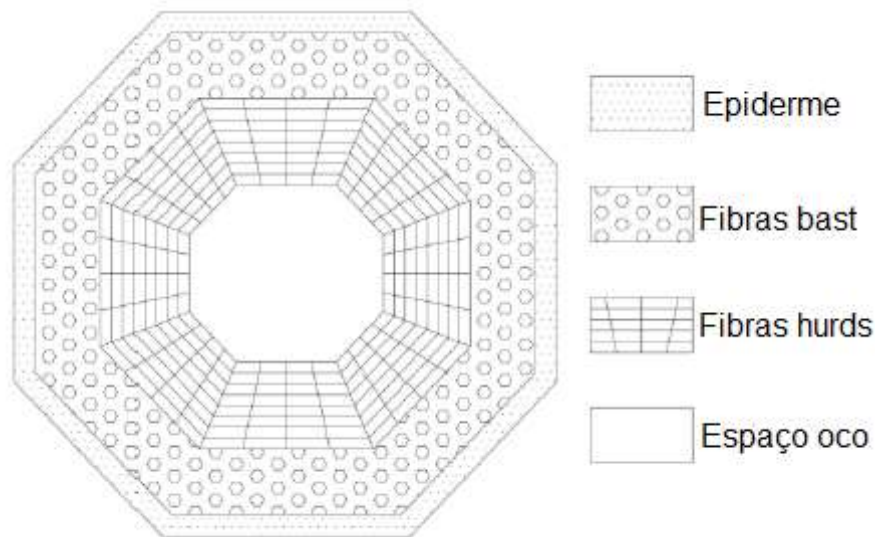


Figura 6 - Seção transversal do caule de *Cannabis* (Stevulova et al., 2014).

A parte externa do caule é coberta com casca, também chamadas de epiderme. Dentro do caule estão as “fibras bast” e “fibras hurds”. As “fibras bast” são unidas por meio de uma lamela composta de celulose e principalmente por pectina, dispostas em feixes formando um anel em torno da parte externa do caule. São de 10 a 100 vezes maiores que as “fibras hurds”, podendo medir cerca de 0,91m a 4,6m. Os seus diâmetros são aproximadamente os mesmos; mas quanto à espessura, as paredes celulares das “fibras bast” são de 5 a 10 vezes mais espessa do que as “fibras hurds” (Stevulova et al., 2014).

Cada fibra de *hemp*, assim como outras fibras lignocelulósicas, possui uma estrutura hierárquica, sendo que uma célula dessa fibra é constituída de três partes principais: a parede primária, a parede secundária e o lúmen. Sendo que, as células das fibras se ligam por meio da lamela média, as paredes consistem em várias camadas de fibrilas ligadas por ligninas e a parede secundária composta de microfibrilas de celulose dispostas em espiral e ligadas à hemicelulose. Tal estrutura encontra-se representada, esquematicamente, na Figura 7 (Placet, 2009).

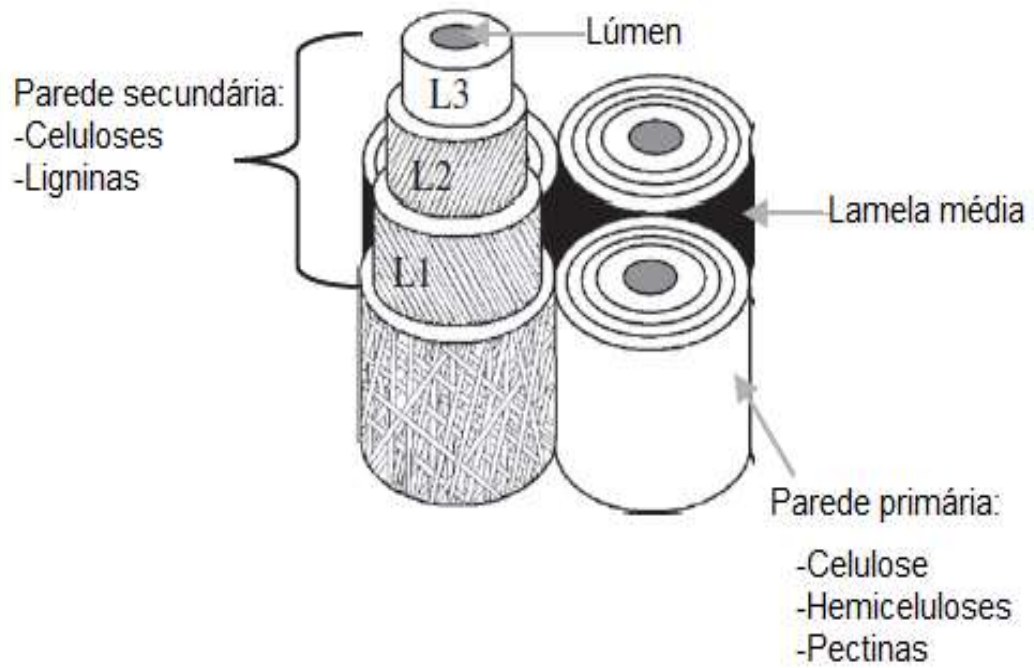


Figura 7 - Representação da estrutura da fibra de *hemp* (Troëdec et al., 2011).

Dependendo do processamento usado para remover a fibra do caule e a sua origem, a fibra de *hemp* pode naturalmente ser branco-amarelada, castanha, cinza, verde ou preta, e de várias formas e comprimentos, como pode ser observado na Figura 8, que ilustra os diferentes tipos de fibras de *hemp*, hoje comercializadas.



Figura 8 - Tipos de fibras de *hemp*, hoje comercializadas (Adaptado de Hemptrader, 2015).

De acordo com Salentijn et al. (2014), as fibras de *hemp* do tipo “bast” e “hurds”, retiradas do caule da planta, possuem, hoje, multipropostas de utilização. As fibras de *hemp* tipo “bast” podem ser utilizadas na indústria têxtil, no fabrico de bolsas, tecidos e vestuários, na produção de cordames, carpetes e lona e em novos produtos como compósitos. Já as fibras *hemp* do tipo “hurds” são muito utilizadas em materiais de construção, em isolamentos, em alguns produtos industriais e também como combustível de caldeiras e na indústria do papel.

4.2.3 Composição química da fibra de *hemp*

Segundo Thakur et al. (2014) a composição química da fibra de *hemp* varia de acordo com a variedade da área de produção e do processamento da planta. Liu et al. (2015) no estudo, *characterization and biological depectinization of hemp fibers originating from different stem sections*, comprova que a composição química da

fibra de *hemp* também pode variar ao longo do caule da planta, resultando em diferentes propriedades mecânicas das fibras de cada seção do caule. Cronier et al. (2005) em *structure and chemical composition of bast fibers isolated from developing hemp stem*, evidencia que a composição química da fibra de *hemp* sofre alterações durante o processo de maturação da planta. Assim muitas variáveis devem ser consideradas na definição da composição química da fibra de *hemp* e logo das suas propriedades mecânicas.

No geral as fibras de *hemp* são compostas de celulose, hemicelulose, lignina, pectina e gorduras e ceras. “Fibras bast” contem maior conteúdo de celulose, portanto mais fortes que as “fibras hurds”. Estas por sua vez, possuem alto nível de lignina, o que as torna indesejáveis como reforços em materiais compósitos (Thakur et al., 2014). Como a composição da fibra de *hemp* é variável, a literatura traz diversos estudos com diferentes composições dessas fibras, mas de forma abrangente pode-se determinar de acordo com os autores, Timell, 1957, Bolton, 1995, Gassan e Bledzki (1996), Garcia-Jaldon et al. (1998), Jarman (1998), Mwaikambo e Ansell (2002), Kozlowski e Władyska-Przybylak (2004), Crônier et al. (2005), Mougin (2006), Bismarck et al. (2006), Dhakal et al. (2007), Baltazar-y-Jimenes e Bismarck (2007), Li et al. (2007), Wang et al. (2007), Pejic et al. (2008), Kostic et al. (2008), que a composição química da fibra de *hemp* contém 75 % de celulose, 18% de hemicelulose, 5% Lignina, 1% de pectina e 1% de gorduras e ceras.

Como pode ser observado o elevado teor de celulose nas paredes das fibras *hemp*, do tipo “bast”, fazem dessa uma matéria-prima renovável interessante para reforço em materiais compósitos e concreto. Em contrapartida, a alta sorção de umidade e heterogeneidade dessas fibras, podem causar fraca adesão entre fibra/matriz em materiais compósitos, além de uma pobre transferência da tensão aplicada entre os enchimentos e encadernação desses materiais (Salentijn et al., 2014). Uma técnica muito utilizada para melhorar o desempenho fibra/matriz, são os diferentes tratamentos das fibras, que as modificam sem danificá-las, otimizando suas propriedades antes de atuarem como reforço (Baley et al., 2006), a fim de melhorar as propriedades mecânicas do material compósito final.

4.3 Compósitos

4.3.1 Definição

De um modo geral, os materiais, podem ser divididos em quatro categorias: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos. Os compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço), e o outro, contínuo, é o meio de transferência desse esforço (componente matricial ou matriz). Esses componentes não se dissolvem ou se descaracterizam completamente; apesar disso, atuam concertadamente, e as propriedades do conjunto são superiores às de cada componente individual (Mano e Mendes, 2000).

O componente estrutural ou reforço pode ser um material orgânico ou inorgânico (metálico ou cerâmico), de forma regular ou irregular, fibroso (tecido ou não tecido) ou pulverulento (esférico ou cristalino), com os fragmentos achatados (como flocos) ou como fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares. Já o componente matricial ou matriz é quase sempre um polímero orgânico macio ou duro, termoplástico ou termofixo (Mano e Mendes, 2000). Quanto à interface, essa é de extrema importância nos compósitos, consiste na região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito e é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço (Li et al., 2000).

4.3.2 Classificação

Segundo Neto e Pardini (2006), os compósitos podem ser divididos em naturais e sintéticos. Os compósitos sintéticos, considerando as diferentes classes relacionadas com as várias opções de matriz, pode-se enumerar uma série de outras classificações decorrentes dos tipos e arranjos dos reforços existentes. Os reforços em um compósito podem consistir de fibras ou partículas. Caso o reforço seja na forma de fibras, pode-se dispô-las em feixes paralelos entre si, de modo a formar e orientar o reforço em multidireções, multicamadas ou na forma de camadas isoladas ou lâminas. Os compósitos obtidos com reforço multidirecional têm como ponto de partida as pré-formas têxteis e se constituem em um alto tecnológico no

sentido de se obter estruturas maciças de grande volume e com propriedades ajustadas à aplicação a que se destinam.

Os compósitos em camadas isoladas podem ser subdivididos em compósitos com fibras contínuas ou fibras curtas. Já os compósitos multicamadas podem ser subdivididos em: (i) compósitos laminados, onde um único tipo de fibra é utilizado na manufatura do compósito, mas que podem apresentar orientações definidas a distintas entre as lâminas; e (ii) os compostos híbridos, onde dois ou mais tipos de fibras de reforço são utilizados, ou o compósito é constituído de lâminas metálicas intercaladas com lâminas de compósito. Os compósitos obtidos com fibras contínuas podem apresentar reforço unidirecional ou reforço bidirecional (tecidos). Nestes casos, o material é moldado de forma que, em cada camada do compósito, a fase de reforço é contínua e dotada de uma orientação preferencial (Neto e Pardini, 2006). De forma esquemática a Figura 9 resume a classificação hierárquica dos compósitos.

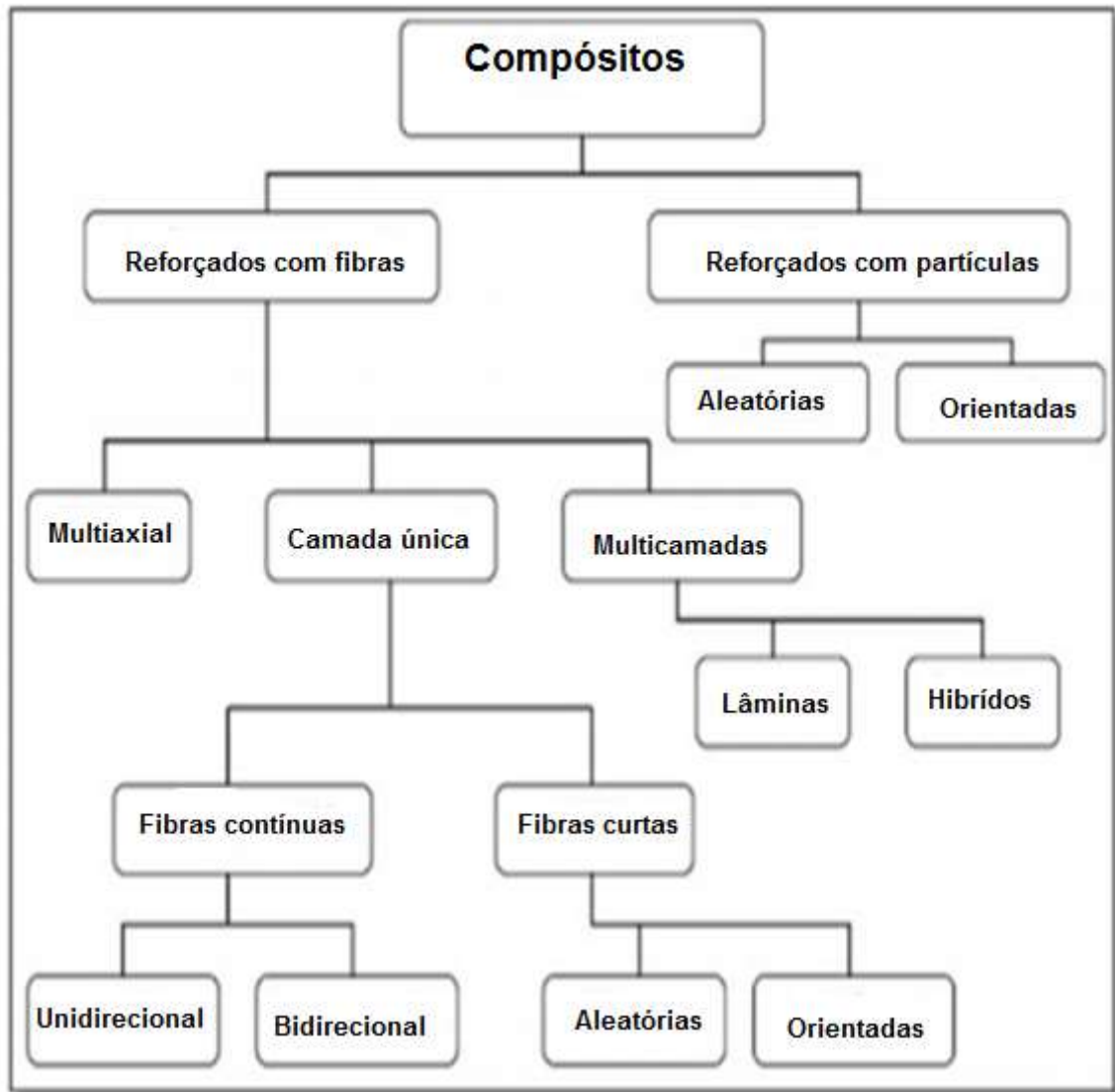


Figura 9 - Proposta de classificação hierárquica dos compósitos segundo o reforço (Neto e Pardini, 2006).

Os compósitos também podem ser de origem natural, como o corpo humano que pode ser considerado um compósito de extrema complexidade, constituído de múltiplos componentes estruturais- ossos, dentes, músculos- e diversos componentes matriciais- gorduras, proteínas, da mesma forma, os demais seres vivos, animais e vegetais, também podem ser vistos como materiais compósitos (Mano e Mendes, 2000). Ainda sobre compósitos de origem natural:

Na natureza, podemos perceber que todos os materiais biológicos são compósitos, sem exceção. Exemplos encontrados de compósitos naturais incluem madeira, em que a matriz de lignina é reforçada com fibras celulósicas, e ossos, em que a matriz composta por minerais é reforçada com fibras colágenas. Desde a Antiguidade encontramos exemplos de compósitos feitos pelo homem, como adobes reforçados com palha para evitar a quebra da argila, e o uso de colmos de bambu no reforço de adobe e lama em paredes no Peru e China (Hidalgo-Lópes, 2003).

Gibson (1994) acredita que o grande sucesso dos compósitos como materiais não é devido apenas à possibilidade de se obter materiais com propriedades diferentes das apresentadas pelos materiais convencionais, mas, principalmente, ao fato de permitirem uma grande flexibilidade de projeto. Assim, através de uma seleção apropriada da matriz, do reforço, da orientação e distribuição espacial do reforço e da proporção relativa entre a matriz e o reforço, pode-se criar um material em função dos requisitos específicos de um determinado projeto. O que contribuiu para que nas últimas décadas a utilização de materiais compósitos crescesse de maneira exponencial.

4.4 Compósitos poliméricos

Compósitos poliméricos são materiais de moldagem estrutural, formados por uma fase contínua polimérica chamada matriz, que é reforçada por uma fase descontínua, reforço. A fase descontínua, ou reforço, normalmente é constituída por fibras, que podem ser de vidro, aramida, de carbono, naturais lignocelulósicas ou de origem animal, dependendo da aplicação final (Aquino et al., 2005). A fase contínua, matriz, é geralmente composta por uma resina, que pode ser proveniente de polímeros termoplásticos ou termofixos (Adamian et al., 2009). Os materiais compósitos com matriz polimérica, além de poderem aliar uma boa resistência mecânica com a boa ductilidade da matriz, oferecem a possibilidade de se obter materiais com combinações de propriedades desejadas (Monteiro et al., 1998).

4.4.1 Propriedades dos compósitos poliméricos

As propriedades finais de um compósito dependem diretamente das características das fases constituintes (fibra/matriz), da quantidade relativa e da geometria da fase dispersa (reforço) (Kaw, 2006). Além das características físicas e morfológicas das fases constituintes, a performance final dos compósitos depende de propriedades mecânicas, tanto da matriz quanto do reforço, e da efetiva interação fibra/matriz (Ventura, 2009).

4.4.1.1 Matriz

As matrizes têm como função básica atuar na transferência de cargas para os reforços através das tensões cisalhantes, alinhando o reforço e o protegendo da ação do meio ambiente externo (Allen e Thomas, 1999).

As propriedades da matriz polimérica dependem da estrutura da resina e conseqüentemente do tipo de polímero que as constituem. Os polímeros termoplásticos, devido às ligações químicas secundárias (Van der Waals) entre suas cadeias, são fusíveis e solúveis e podem quando fundidos ou solubilizados, retornarem ao seu estado inicial através de resfriamento ou remoção do solvente, respectivamente. Este comportamento facilita sua moldagem e reciclagem. Enquanto os polímeros termofixos apresentam ligações químicas primárias (covalente) no cruzamento entre as cadeias, estas ligações são muito fortes e dependem de uma elevada quantidade de energia para serem quebradas, o que define o polímero termofixo como um material infusível e insolúvel frente à adição de temperatura e pressão, dificultando também sua reciclagem. São exemplos desses materiais a resina éster-vinílica, a resina epóxi e a resina poliéster insaturados (Gehlen, 2014; Marinucci, 2011). A Tabela 2 compara as principais propriedades dos polímeros termofixos e termoplásticos.

Tabela 1 - Comparação das propriedades entre polímeros termoplásticos e termofixos (Adaptado de Santos, 2006).

Termoplásticos	Termofixos
Reciclável mecanicamente	Não reciclável mecanicamente
Tempo ilimitado de armazenamento	Tempo limitado de armazenamento
Alta viscosidade quando fundindo	Baixa viscosidade durante o processamento
Baixa resistência à fluência	Alta resistência à fluência
Temperatura de uso limitada, baixa estabilidade térmica e dimensional.	Alta resistência térmica e dimensional

4.4.1.2 Reforço

Os reforços, aplicados aos compósitos poliméricos propiciam melhorias em suas propriedades físicas e térmicas, modificam sua aparência superficial e características de processamento, além de reduzir o custo do material (Lavengood e Silver, 1988).

A disposição das fibras, assim como sua forma, tamanho, composição e a sua orientação influenciam significativamente nas propriedades dos materiais compósitos. A isotropia do sistema é afetada conforme a disposição do reforço, quando este se encontra na forma de partículas, com todas as dimensões igualmente aproximadas, o comportamento do compósito é isotrópico, isto é, suas propriedades independem da direção do reforço. Já os compósitos reforçados com fibras curtas, dispostas aleatoriamente oferecem resistência em quase todas as direções do laminado, são denominados assim de quase-isotrópicos. Entretanto, dos compósitos reforçados com fibras, os que possuem maior resistência mecânica, são os que utilizam fibras contínuas e se comportam anisotropicamente (Marinucci, 2011; Adamian et al., 2009). A composição química das fibras tem influência direta sobre as propriedades do compósito, influenciando-as positivamente ou negativamente. A forma mais comum das fibras é a circular, de fácil processamento. As hexagonais e quadradas são possíveis, mas suas vantagens, resistência e alto fator de empacotamento microestrutural, não compensa a dificuldade de manipulação e processamento desse tipo de fibra. Também podem ser do tipo longa ou curta, sendo que as longas contínuas são fáceis de orientar e processar, já as curtas não podem ser inteiramente controladas para a orientação apropriada. Fibras longas fornecem muitas vantagens sobre as fibras curtas, tais como resistência ao impacto, estabilidade dimensional. Já as curtas proporcionam, baixo custo, facilidade de trabalho e rápido procedimento de fabricação, além de apresentarem poucos defeitos (Serrano et al., 2013). Quanto à orientação, fibras orientadas em uma única direção fornecem alta rigidez e resistência nessa direção; já as orientadas em mais de uma direção fornecerão alta rigidez e resistência nas direções da orientação de cada fibra (Vieira, 2013).

4.4.1.3 Interface fibra/matriz

No preparo de um compósito, a adesão interfacial entre reforço e matriz, deve ocorrer de maneira adequada, harmonizando as propriedades de ambos os componentes, uma vez que é nessa região interfacial que ocorrerá a transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço (Iozzi et al., 2010). Na Figura 10 a região interfacial e a interfase fibra/matriz podem ser claramente observadas.

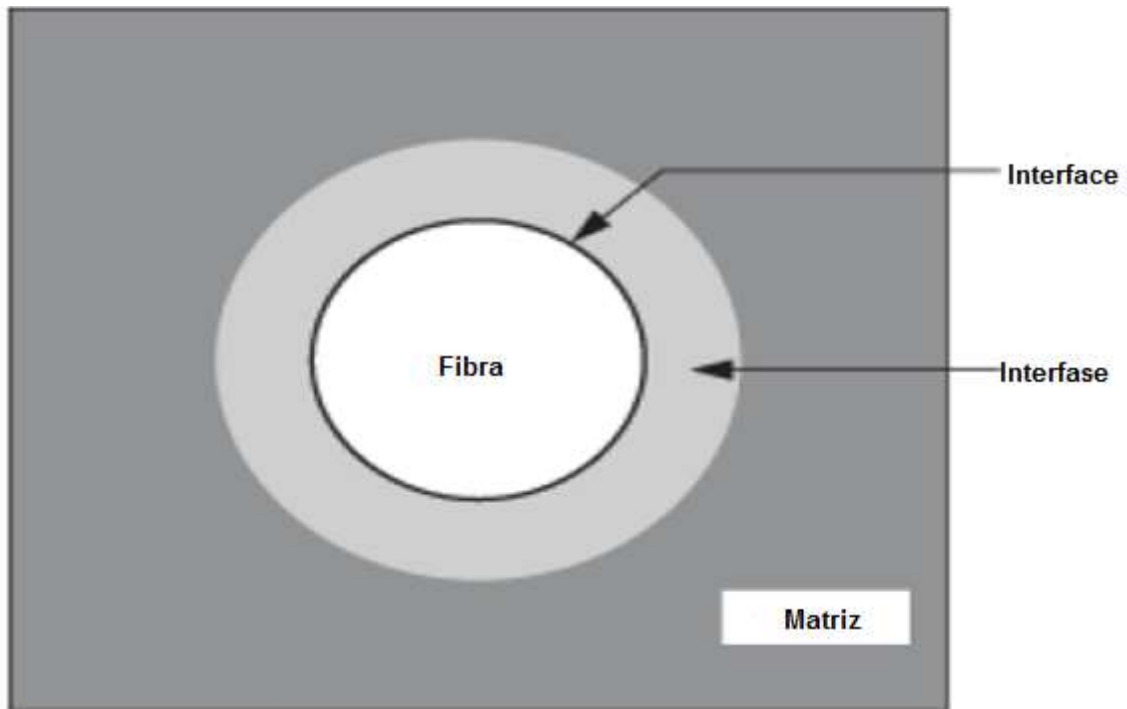


Figura 10 - Interface e Interfase fibra/matriz (Cahn et al., 1993)

A força de adesão existente em uma interface é dada pelo trabalho termodinâmico de adesão que está relacionado à energia de superfície da fibra e da matriz (Clint, 2001). Essa energia livre adicional localizada na superfície, ou na interface entre as duas fases condensadas, é denominada energia interfacial. Cada sistema reforço/matriz possuirá uma característica interfacial específica e uma energia interfacial dependente da manifestação direta de forças intermoleculares (Neto e Pardini, 2006).

A adesão fibra/matriz nos materiais compósitos pode se dar por alguns mecanismos: encaixe mecânico das cadeias da matriz polimérica em rugosidades existentes na superfície da fibra, atração eletrostática, forças de van der Waals ou formação de ligações químicas mais fortes (Buradowski e Rezende, 2001). E segundo Neto e Pardini (2006), essa adesão depende dos seguintes fatores:

- Presença de grupos funcionais superficiais da fibra produzidos por algum tipo de tratamento superficial;
- Orientação, arranjo atômico, cristalinidade e propriedades químicas (morfologia) do reforço;
- Conformação molecular e constituição química da matriz;
- Difusidade dos elementos de cada constituinte;
- Arranjo geométrico das fibras.

Uma boa adesão interfacial aumenta o processo de transferência da tensão da matriz para fibra, proporcionando melhor desempenho mecânico do material compósito. Caso não haja uma perfeita interação, esse material pode apresentar fragilidade estrutural, comprometendo assim suas propriedades mecânicas, sem contar que pode estar sujeito a falhas, como a propagação de trincas em maiores escalas (Ashbee, 1993).

4.4.2 Matrizes poliméricas: resinas poliéster

A maior parte das matrizes poliméricas utilizadas em compósitos é de resinas termofixas, destacando-se as resinas epóxi, fenólicas e poliéster. As resinas poliéster além de um baixo custo também apresentam propriedades mecânicas satisfatórias, o que as viabiliza como matriz polimérica (Hage, 1989; Goodman, 1998). Como pode ser observado na Tabela 3, que reporta as principais propriedades das resinas poliéster.

Tabela 2 - Propriedades típicas das resinas poliéster (Adaptado de Ku et al., 2011).

Propriedades	Resina poliéster
Densidade (g/cm ³)	1.2 – 1.5
Módulo de elasticidade (GPa)	2.0 – 4.5
Resistência à tração (MPa)	40 – 90
Resistência à compressão (MPa)	90- 250
Alongamento (%)	2.0
Encolhimento cura (%)	4.0 – 8.0
Absorção de água (24 h -20°C)	0.1 – 0.3
A resistência ao impacto Izod (J/m)	0.15 – 3.2

As resinas de poliéster são uma família de polímeros de alto peso molecular, formados da reação de ácidos orgânicos carboxílicos e glicóis, que quando reagidos, dão origem a moléculas de cadeia longas lineares. Dependendo do tipo do ácido empregado, o poliéster pode ser saturado (termoplástico) ou insaturado (termofixo) (Goodman, 1998). Ambos obtidos por uma reação de policondensação entre um poliácido e um poliálcool, formando éster e água (Neto e Pardini, 2006),

Os poliésteres saturados são obtidos pela reação entre um diol e um diácido saturado, resultando num produto termoplástico, cuja cadeia molecular é composta apenas por ligações simples entre átomos de carbono. Possuem moléculas longas e lineares, e não são sujeitos a reações de reticulação, podendo ser encontrados em forma de fibras ou filmes (Goodman, 1998). Um exemplo é o poliéster saturado poli (tereftalato de etileno), obtido pela reação do etileno glicol com o ácido tereftálico, como mostrado na Figura 11.

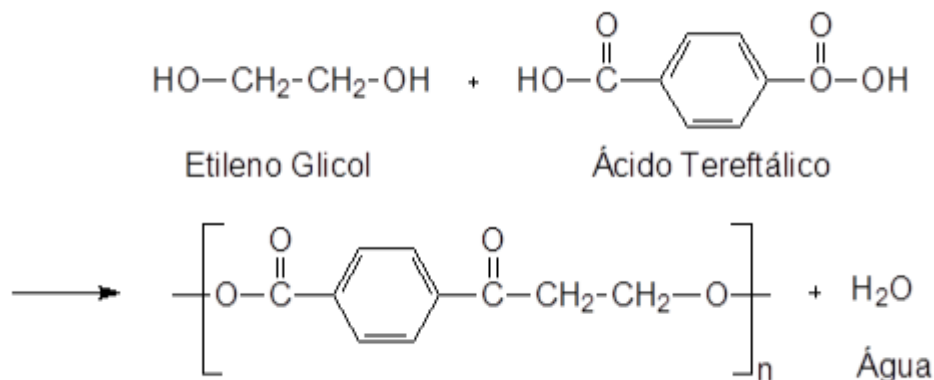


Figura 11 - Reação de obtenção do poliéster poli (tereftalato de etileno) (Gray e Zhao, 2006).

Os poliésteres insaturados são ésteres complexos, com ligações duplas reativas entre seus átomos de carbono. São formados pela reação entre um ácido insaturado, um ácido saturado e um diálcool, resultando numa resina solúvel (líquido viscoso), cuja cadeia molecular é composta por simples e duplas ligações entre os átomos de carbono, dissolvido em solvente orgânico reativo (monômeros) para facilitar sua utilização. Para que o arranjo tridimensional nas ligações moleculares do polímero (reação de cura) ocorra, é necessário que as insaturações presentes nos átomos de carbono sejam rompidas através de um iniciador de reação ou catalisador. A Figura 12 ilustra a reação do poliéster insaturado com o monômero de estireno, sob a ação de um catalisador, formando uma macromolécula de poliéster curado (Silaex, 2015).

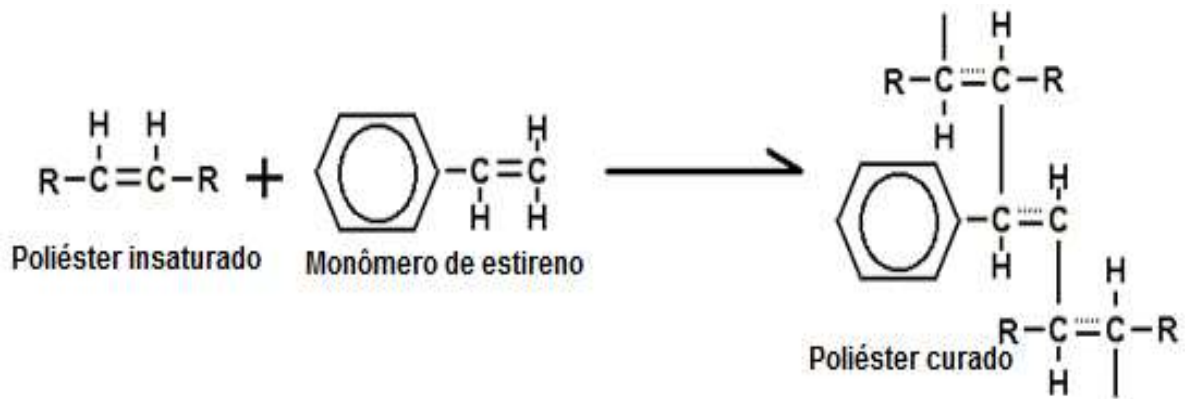


Figura 12 - Reação do poliéster insaturado com o monômero de estireno e a macromolécula de poliéster curado (Silaex, 2015).

Nas resinas poliéster, os catalisadores são usualmente peróxidos orgânicos em pasta ou líquido diluídos aproximadamente 50% em solução. O catalisador mais comum é o peróxido de metiletil cetona (MEKP) (Silaex, 2015).

Os poliésteres insaturados são classificados quanto ao material usado em sua fabricação, podendo ser do tipo, ortoftálica, tereftálica, isoftálica, isoftálica com Neo Pentil Glicol (NPG) e bisfenólica (Silaex, 2015). Segundo Moreira (2009), as resinas poliésteres mais utilizadas são as ortoftálicas e isoftálicas.

As resinas ortoftálicas são originadas do ácido ftálico e seu anidrido, suas propriedades mecânicas e químicas são inferiores às resinas isoftálicas, devido à dificuldade de obtenção de polímeros com alta massa molecular. O anidrido ftálico tende a se regenerar a partir dos meios ésteres do ácido ftálico (reação reversível), fator que aumenta a presença de espécies de baixa massa molecular e quimicamente instáveis. São resinas mais comuns e de menor custo, utilizadas para aplicações específicas como botões, telhas, *gel coat* ou formuladas para uso geral (Silaex, 2015). A Figura 13 ilustra a estrutura molecular de uma resina poliéster ortoftálica.

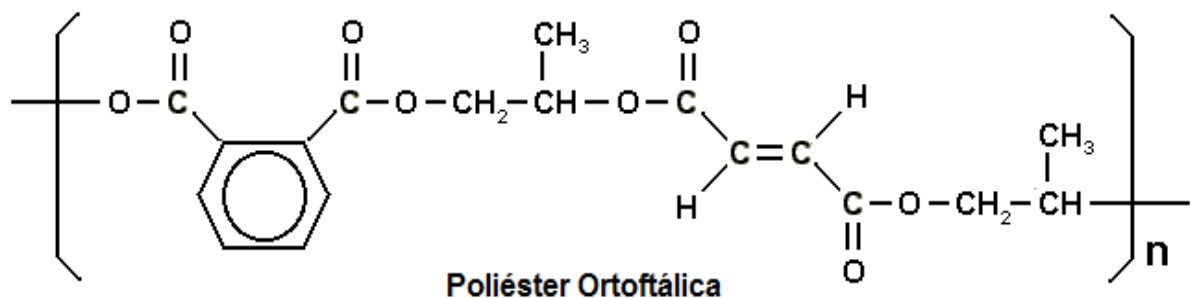


Figura 13 - Estrutura molecular de uma resina poliéster ortoftálica (Silaex, 2015).

Já as resinas isoftálicas são obtidas de poliésteres de alta massa molecular, como o ácido isoftálico. Não formam anidrido cíclico e nem sofrem regeneração como no caso das resinas ortoftálicas. Desta forma o poliéster isoftálico apresenta uma estrutura com maior resistência química e mecânica que absorve melhor aos impactos. São resinas recomendadas para utilização em peças que estarão em contato com ambientes agressivos (Gehlen, 2014; Silaex, 2015). A Figura 14 mostra a estrutura molecular de uma resina isoftálica.

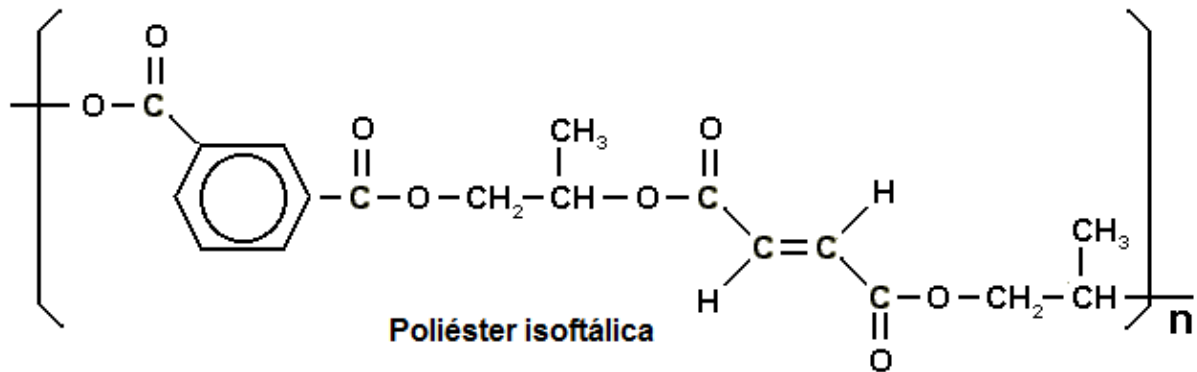


Figura 14 - Estrutura molecular de uma resina poliéster isoftálica (Silaex, 2015).

4.5 Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas

4.5.1 Propriedades gerais

O interesse nos compósitos com fibras naturais deve-se, entre outros fatores, a crescente preocupação mundial com a preservação do meio ambiente e utilização de matéria prima renovável. Há um grande interesse na busca por fibras naturais que possam substituir adequadamente as fibras sintéticas como, por exemplo, a fibra de vidro (Silva et al., 2008). Segundo Silva et al. (2009) no Brasil existem vários grupos de pesquisa que trabalham com fibras lignocelulósicas para a obtenção de compósitos reforçados com fibras naturais. A estimativa em 2009 era de que 12% dos grupos de pesquisa em engenharia de materiais já realizavam trabalhos sobre compósitos reforçados com fibras naturais (Satyanarayana, et al., 2009). No Brasil e no mundo, muitos estudos continuam sendo desenvolvidos em busca desses novos materiais compósitos e muitos resultados já foram reportados na literatura. Sem contar que, esses novos materiais já estão sendo aplicados na indústria aeroespacial, lazer, construção, esporte, embalagem e indústrias automotivas (Ku et

al., 2011) A Figura 15 ilustra exemplos de algumas fibras naturais hoje utilizadas como reforço em compósitos.



Figura 15 - Fibras naturais utilizadas em compósitos. (a) banana, (b) bagaço de cana, (c) curauá, (d) linho, (e) *hemp*, (f) juta, (g) sisal, (h) kenaf (Adaptado de Paiva et al., 2004).

As fibras naturais possuem muitas propriedades particulares que as tornam uma alternativa atraente aos materiais tradicionais como: rigidez, resistência ao impacto, flexibilidade, boas propriedades térmicas e eletrostáticas, biodegradabilidade, viabilidade econômica, recuperação da energia melhorada, reduzido desgaste da ferramenta, baixa densidade e menor irritação cutânea e respiratória (Sgriecia et al., 2008; Dhakal et al., 2007). Mas a utilização de fibras naturais como um reforço ou substituto ainda é uma questão desafiadora, pois não são nem regular em forma, nem em dimensões e exibem um desempenho mecânico relativamente inferior às fibras sintéticas, como pode ser observado na Tabela 4, que compara as propriedades mecânicas de algumas fibras naturais a reforços convencionais.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais em comparação a fibras convencionais (Mostefai et al., 2015; Ku et al., 2011; Bledzki e Gassan, 1999; Lu e Oza, 2013; De Paoli, 2002).

Fibra	Densidade (g/cm³)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Yong (GPa)	Módulo de Young específico (GPa x cm³/g)
<i>Hemp</i>	0.86-1.51	1.6	500-900	30-80	20-57
Algodão	1.50-1.6	7-8	287-597	5.5-12.6	-
Linho	1.20-1.5	2.7-3.2	345-1035	28-90	19-75
Sisal	1.45-1.5	2-2.5	67-635	4-22	3-15
Curauá	1.4	4.2	890-4200	50.4	-
Juta	1.3	1.5-1.8	393-773	26.5	-
Kenaf	1.45	1.6	930	53	-
E-vidro	2.5-2.6	2.5	2000-3500	70-80	27-32
Aramida	1.4	3.3-3.7	3000-3150	63-67	-
Carbono	1.40-1.78	1.4-1.8	4000-5000	230-240	129-171

Além da irregularidade em forma e dimensão, as fibras naturais apresentam outras propriedades que podem interferir no comportamento mecânico do material compósito final, como: alta absorção e higroscopicidade, baixa temperatura de degradação (-200°C), grande variabilidade das propriedades mecânicas, resistência máxima inferior, menor alongamento e pobre resistência ao intemperismo (Sgriccia et al., 2008). Sem dúvidas, um dos maiores desafios na utilização de fibra naturais como reforço de materiais compósitos é a sua grande variação de propriedades e características, o que acarreta em diferentes propriedades mecânicas de fibra para fibra, tornando-as inadequados para utilização em materiais compósitos que requerem uma elevada fiabilidade e estabilidade (Faruk et al., 2012; Liu et al., 2015). Além disso, as baixas temperaturas de degradação (-200°C) das fibras vegetais as tornam incompatíveis com termoendurecíveis, que possuem elevadas temperaturas de cura, restringindo assim a aplicação de compósitos de fibras vegetais a temperaturas relativamente baixas (Sgriccia et al., 2008). Outro grande desafio na utilização de fibras naturais em compósitos é a incompatibilidade entre a fibra natural (hidrofílica) e matrizes (hidrofóbicas), devido à alta higroscopicidade da fibra,

comprometendo assim a adesão fibra matriz (Hossain et al., 2014). A causa dessa desvantagem é comumente atribuída às características químicas dos principais componentes das fibras naturais (Celulose, hemicelulose e lignina). Para cada molécula de β -glucose, presente na estrutura da celulose linear complexa, existe três grupos de hidroxila livre, promovendo uma elevada polaridade superficial. Esse arranjo estrutural torna as fibras naturais polares, então incompatíveis com matrizes não polares, resultando em uma interface muito pobre e com fraca resistência à absorção de umidade (Li et al., 2007; George et al., 2014).

Apesar de todos os inconvenientes mencionados a respeito do uso de fibras naturais como reforço de materiais compósitos, o principal argumento a favor da utilização dessas fibras como reforço é sua baixa densidade, que permite a obtenção de elevados níveis de propriedades específicas. Como mostrado na tabela 4, o módulo específico de Young das fibras naturais, especificamente da fibra de *hemp*, compete com as da fibra de vidro, o que impulsiona os estudos sobre a aplicação desse material vegetal renovável, de baixa toxicidade como reforço de materiais compósitos (Mostefai et al., 2015).

4.5.2 Propriedades físicas e mecânicas da fibra de *hemp*

Fibras *hemp*, especificamente do tipo “bast”, são células ricas em celulose que exibem satisfatórias propriedades mecânicas. Além de seu uso principal em produtos têxteis estas fibras podem oferecer propriedades relevantes no âmbito de novos materiais compósitos (Crônier et al., 2005).

As propriedades físicas e mecânicas típicas da fibra de *hemp* foram reportadas por diversos autores. A partir da literatura revista essas características foram então resumidas na Tabela 5.

Tabela 4 - Propriedades físicas e mecânicas da fibra de *hemp* (Sharahzad, 2001; Mostefai et al., 2015; Dhakal et al., 2007; Koronis et al., 2013; Lu e Oza, 2013).

Propriedades	Valores
Comprimento (mm)	8.30-14
Diâmetro (μm)	17-23
Ângulo da microfibrila (ϕ)	6.20
Teor de umidade (%)	8-12
Densidade (g/cm^3)	0.86-1.51
Resistência a Tração (MPa)	310-900
Módulo de Yong (GPa)	30-80
Módulo de Yong específico ($\text{GPa} \times \text{cm}^3/\text{g}$)	20-57
Alongamento na ruptura (%)	1.60-4

Assim como outras fibras naturais, a fibra de *hemp* possui baixa densidade, mas o que as diferencia de todas as outras é sua rigidez. A rigidez de um componente mecânico diz respeito ao quanto ele pode defletir sob uma determinada carga e não depende só do valor do módulo de Young, mas também de como são as solicitações mecânicas sobre ele: tensão de tração, compressão, dobramento, etc., da forma e do tamanho do componente (Heck, 2015). O módulo de Yong ou elasticidade (E), que calcula a razão entre a tensão exercida e deformação sofrida pelo material, pode ser obtido pela seguinte fórmula (Callister, 2007):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

(1)

Onde:

E é o módulo de Yong ou elasticidade (Pa ou GPa)

σ é tensão aplicada

ε é a deformação elástica longitudinal do corpo de prova

Logo, quanto menor a deformação do material, maior o módulo de elasticidade e rigidez desse. A fibra de *hemp* possui um módulo de Yong entre 30-80 (GPa) e um módulo de Yong específico entre 20-57(GPa), o que a torna atraente como reforço de materiais compósitos de matriz polimérica, uma vez que, os polímeros normalmente possuem módulo de elasticidade baixo, entre 1.59 a 4.41 (GPa), esses reforços proporcionariam maior rigidez e resistência ao material final (Cossolino e Pereira, 2010). Quando comparadas as fibras de reforços convencionais, a fibra de *hemp* se torna um material com potencial substituto bastante expressivo, que além de propriedades mecânicas satisfatórias são materiais biodegradáveis, de baixo peso, de menor toxicidade e irritabilidade e oriundos de fontes renováveis (Pejic et al., 2008). A Tabela 6 demonstra o potencial mecânico das fibras de *hemp* quando comparadas a fibras de reforço convencional, como o vidro.

Tabela 5 - Valores comparativos das propriedades físicas e mecânicas da fibra de *hemp* com as fibras de vidro (Dhakal et al., 2007; Mostefai et al., 2015).

Fibra	Densidade (g/cm ³)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência à tração (Mpa)	Módulo de Yong (GPa)	Módulo de Young específico (GPa x cm ³ /g)
<i>Hemp</i>	1.14-1.51	1.60	500-900	30-80	20-57
E-vidro	2.50-2.60	2.5	2000-3500	70-80	27-32

4.5.3 Propriedades mecânicas dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp*, reportados pela literatura.

Geralmente, as propriedades de tração dos compósitos são marcadamente melhoradas pela adição de fibras a uma matriz polimérica, uma vez que, as fibras têm valores de resistência e rigidez muito mais elevadas do que as das matrizes, unindo maior rigidez a um material de maior ductilidade (Ku et al., 2011). Especialmente no transporte aéreo, os veículos, necessitam rigidez associada ao menor peso possível. Mesmo sendo comum o uso de aletas e de outros dispositivos mecânicos para que a rigidez do componente seja reforçada sem grande aumento no seu peso, é imprescindível a utilização de materiais leves e de elevado módulo de Young, como as fibras naturais (Heck, 2015). A literatura reporta muitos estudos sobre a utilização de fibras de *hemp* como reforço de diferentes matrizes

poliméricas. Sébe et al., (2000), em estudo, avaliaram o comportamento mecânico de compósitos de matriz poliéster reforçado com fibras de *hemp*, preparados usando a técnica de moldagem de transferência de resina (RTM), sob flexão e impacto. Khoathane et al. (2008), estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de compósitos copoliméricos de 1-penteno / Polipropileno reforçados com fibras de *hemp*. Rouison et al. (2005) estudou a otimização do processo de moldagem por transferência de resina (RTM), na preparação de compósitos poliéster reforçados com fibras de *hemp*, e o comportamento mecânico desses diante tração, flexão e impacto. Já Dhakal et al. (2007), restringiu a estudar o efeito da absorção de água, de compósitos de poliéster insaturados reforçados com fibras de *hemp*, sobre as propriedades mecânicas desses. Neves et al. (2015a) e Rohen et al. (2015), estudaram o comportamento mecânico sobre impacto, do tipo charpy, por Neves et al. (2015a), do tipo izod, por Rohen et al. (2015), de compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de *hemp*. Santulli e Caruso (2009) analisaram a arquitetura da fibra de *hemp* nas propriedades de impacto de compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de *hemp*. Cicala et al. (2009) estudaram as propriedades e performance de compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de *hemp* para tubos curvos. Scarponi et al. (2009) caracterizou compósitos, de matriz epóxi reforçados com fibras de *hemp* e moldados por (RTM) ,quanto seu desempenho frente ao impacto. Eichhorn e Young (2004) em estudo, também analisaram compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de *hemp*, quanto a sua micromecânica. Já Haq et al. (2008) estudou compósitos híbridos, compostos de poliéster e óleo de soja reforçados com fibras de *hemp*, quanto suas propriedades mecânicas. Muitas são as abordagens sobre propriedades mecânicas de compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibras de *hemp*, Rouison et al. (2005) analisaram o comportamento mecânico de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* sob tração, flexão e impacto. A 35% de fibra incorporada o compósito apresentou 60.2 MPa de resistência á tração, 112.90 de resistência á flexão e impacto de 14.2 KJ/m². Outro estudo que também analisou o comportamento mecânico, sob flexão e impacto, dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp*, foi Sébe et al. (2000). Numa porcentagem de 36% de fibra incorporada o material analisado apresentou, 115 MPa de resistência à flexão e 14.8 KJ/m² de impacto.

Mas o grande desafio na utilização de fibras de *hemp*, como a maioria das outras fibras naturais, são a sua não uniformidade e rugosidade da superfície, variabilidade das propriedades e baixa resistência à absorção de água, resultando numa pequena molhabilidade e fraca adesão interfacial com o polímero, uma vez que as fibras são hidrofílicas e a matriz hidrofóbica (Ku et al., 2011; Li et al., 2000).

A região interfacial é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. Uma inadequada adesão entre as fases envolvidas na interface poderá comprometer todo o desempenho do material compósito. Portanto, além de adequar as propriedades individuais de cada componente do compósito, deve-se tornar a interface a mais adequada possível, otimizando assim a combinação das propriedades envolvidas (Martins e Joekes, 2003; Iozzi et al., 2010). Vários métodos físicos, químicos e biológicos de modificação das fibras, melhorando a interface fibra/matriz, na tentativa de otimizar as propriedades mecânicas dos compósitos finais, já estão sendo reportados pela literatura.

4.6 Tratamento de fibras naturais lignocelulósicas

As fibras naturais lignocelulósicas podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose (Araújo et al. 2008; Silva et al., 2009). Além destes são também encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (Jayaraman, 2003). Suas características estruturais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade (Bledzki e Gassan, 1999). Propriedades como rigidez e resistência também estão intimamente ligadas à celulose, especificamente, ao seu teor na composição da fibra. A presença de grupos hidroxila polares na superfície, principalmente pela presença da celulose, conferem um caráter hidrofílico à fibra (Marinelli, 2008). Em contrapartida, a matriz polimérica possui caráter hidrofóbico, o que dificulta a interação dos componentes da fibra com o polímero da matriz. Assim além uma fraca adesão fibra/matriz, as fibras hidrofílicas possuem baixa resistência à umidade, absorvendo uma elevada quantidade de água, o que pode gerar pobres propriedades mecânicas ao material (Ku et al., 2011). Acredita-se que, com a

remoção parcial de alguns componentes como a hemicelulose, celulose e lignina, as microfibrilas, conseguiriam se desprender umas das outras, proporcionando assim um aumento da área superficial e com isso uma melhor adesão da fibra com a matriz polimérica (Shreekumar, et al., 2009) e conseqüentemente permitirá melhores propriedades mecânicas ao compósito final (Kim e Netravali, 2010).

4.6.1 Métodos de modificação de fibras naturais

As propriedades mecânicas, assim como a composição das fibras naturais, apresentam muitas variações consideráveis em seus valores. O que contribui para que, em aplicações técnicas, a modificação destas fibras com fins específicos, seja necessária. Tais modificações têm como objetivo homogeneizar suas propriedades, diminuir a absorção de umidade e promover a adesão da fibra com a matriz (Almeida et al., 2011; Miranda et al. 2014). As principais técnicas empregadas no processo de melhoramento da compatibilidade fibra/ matriz são: modificação química da matriz polimérica, modificação do agente de reforço ou utilização de agentes interfaciais de acoplamento (Silveira, 2008). No que diz respeito à modificação do agente de reforço, a literatura relata diferentes métodos físicos e químicos usados para modificar as fibras, melhorando assim a interface fibra-matriz (Iozzi et al., 2010). Dos métodos físicos tem-se, o tratamento com o plasma a frio, com descargas elétricas e raios gama. Dos tratamentos químicos, que são mais diversificados, são utilizadas soluções alcalinas, silanos, peróxidos, permanganatos, dentre outros (Saxena et al., 2011) e mais recentemente a literatura relata biotratamentos, que consiste em tratamentos enzimáticos com enzimas produzidas por microrganismos. Esses quando em contato com fontes de carbono, como as fibras, produzem complexos enzimáticos que são capazes de promover a hidrólise enzimática de alguns componentes da fibra, os reduzindo e ou removendo parcialmente. Os microrganismos mais utilizados nesses biotratamentos são bactérias e fungos (Juturu e Wu, 2014).

4.6.1.1 Biotratamento

Já o mais recente dos tratamentos utilizados, são os tratamentos enzimáticos com celulasas, pectinases entre outras, produzidas por microrganismos. A literatura

já relata muitos estudos sobre esse tipo de biotratamento. O uso da tecnologia enzimática tem se tornado cada vez mais importante para o tratamento de fibras naturais. Essa técnica consiste na utilização de enzimas hidrolíticas que agem sobre seus substratos através de reações catalizadoras específicas, degradando-os. Além de uma técnica sustentável também pode ser considerada rentável, quando comparada as outras (Faruk et al., 2012).

Variados tipos de microrganismos podem produzir enzimas hidrolíticas, utilizadas para a hidrólise de materiais lignocelulósicos, desses inclui uma ampla variedade de fungos filamentosos aeróbicos, actinobactérias aeróbicas, bactérias anaeróbicas hipertermofílicas e fungos anaeróbios (Olofsson et al., 2008). A complexidade estrutural e a rigidez dos substratos celulósicos deram origem a uma fenomenal diversidade de enzimas degradativas, como por exemplo, as hidrolases, celulases e hemicelulases, que são as principais responsáveis pela hidrólise dos polissacarídeos, bioconvertendo-os em açúcares solúveis (Bayer et al., 1998).

As celulases são enzimas capazes de clivar a estrutura da celulose. Agrupam-se em três classes principais: as endoglicanases, as exoglicanases ou avicelases e β - glicosidades, que atuam sinergicamente no processo de hidrólise da celulose. Inicialmente, as endoglicanases clivam as ligações internas da molécula, seguidamente as exoglicanases (avicelases) atuam na região externa da celulose atacando as extremidades da molécula liberando as celobioses que finalmente são clivadas em duas moléculas de glicose pela ação das β - glicosidases (Soetaert e Vandamm, 2009). Toda ação das enzimas celulolíticas sobre as microfibrilas de celulose, pode ser observada na Figura 16.

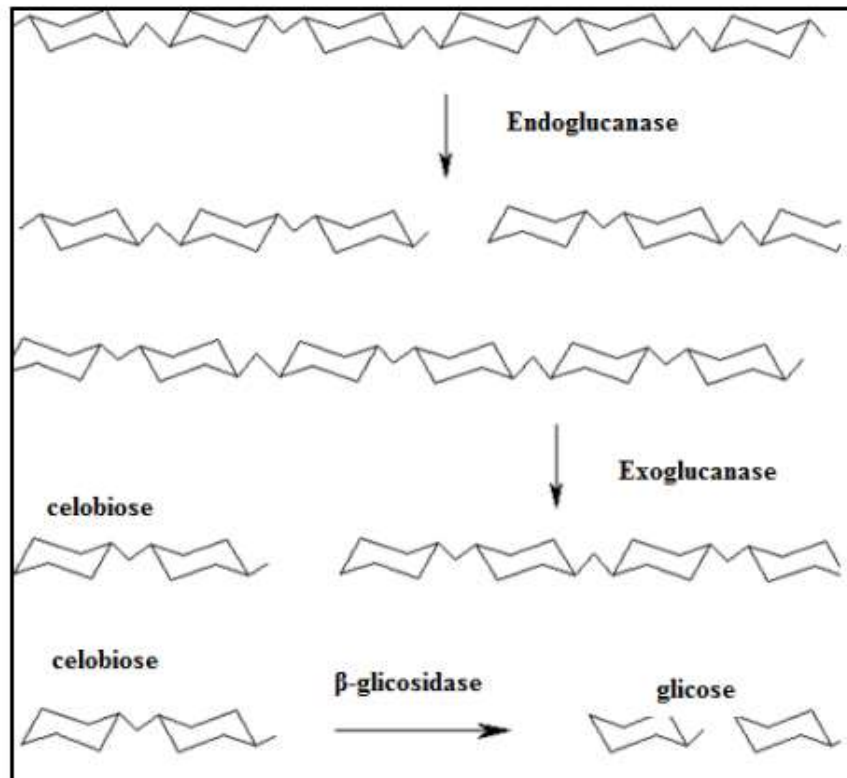


Figura 16 - Ação das enzimas celulolíticas sobre as microfibrilas de celulose (Adaptado de Soetaert e Vandamm, 2009).

Além das celulasas, outras enzimas hidrolíticas estão envolvidas no processo de biodegradação da celulose e hemicelulose. A hemicelulose que possui uma estrutura complexa de carboidratos poliméricos, tendo a xilana como principal constituinte, necessita para sua hidrólise completa uma cooperativa ação de enzimas que formam o complexo xilanolítico.

Tal complexo é composto de enzimas que hidrolisam a cadeia principal (endo- β - (1-4) xilanase e β - xilosidase, enzimas que hidrolisam as cadeias laterais (α - glicuronasidade, α - L- arabinofuranosidase e acetilesterase) (Biely,1985). As endo- β - (1-4) xilanase, no processo de degradação das xilanas atuam liberando xilooligossacarídeos a partir da clivagem da xilana. Já as xilosidases hidrolisam xilobiose e outros pequenos xilooligossacarídeos liberando xilose (Shallom e Sahoham, 2003; Basaran e Ozcan, 2008), conforme pode ser visto na Figura 17.

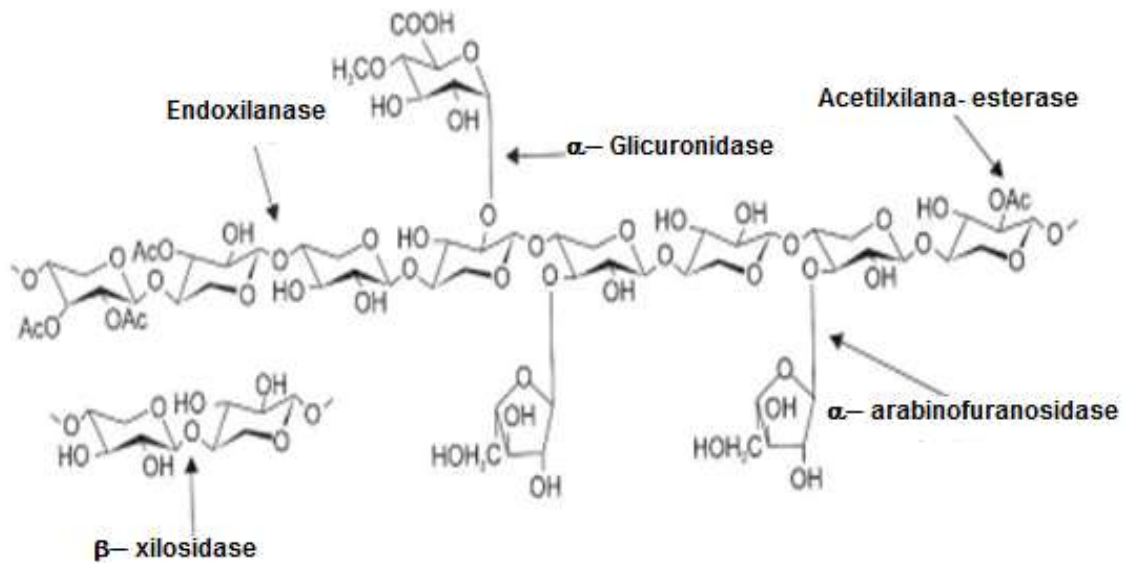


Figura 17 - Enzimas xilanolíticas envolvidas na degradação da xilana (Sunna e Antranikian, 1997).

Além de todos esses complexos enzimáticos envolvidos na hidrólise das celulosas e hemicelulosas, as lignases, também podem desempenhar um papel importante para o processo. Pois, ao degradarem a lignina podem melhorar o acesso das principais enzimas à celulose (Sánchez, 2009).

Alguns desses métodos enzimáticos são relatados pela literatura através de estudos em que as propriedades físico-químicas e a modificação da superfície das fibras vegetais são investigadas, visando otimizar sua utilização em materiais compósitos (Iozzi et al. 2010). Liu et al. (2015) avaliou o processo de despectinação por biotratamento, no caso a maceração fúngica, das fibras de *hemp* oriundas das diferentes seções do caule da *hemp* (superior, médio e inferior). O caule da planta foi incubado em diferentes soluções, uma contendo fungos da espécie *Phlebia radiata* Cel 26 e outra com *Ceriporiopsis subvermispora*. Num todo, a maceração fúngica com *P. radiata* Cel 26, proporcionou melhores resultados. As fibras apresentaram melhores propriedades mecânicas, como uma resistência final à tração de 736 MPa, tensão de 2,3% e rigidez de 42 GPa. As fibras tratadas com *C. subvermispora* exibiu, piores propriedades mecânicas, apresentaram, 573MPa de resistência a tração, 1,9% de tensão e 40GPa de rigidez. O estudo mostrou que a maceração fúngica, é capaz de diminuir as quantidades de pectina, celulose e outros componentes da fibra de *hemp*, modificando-as e tornando-as menos variáveis, com melhores propriedades mecânicas para aplicação em materiais compósitos, o que viabiliza a utilização desse tratamento, hoje, no que diz respeito otimização de fibras

naturais para aplicação em materiais compósitos, uma vez que, trata-se de um processo sustentável, sem custos elevados.

O biotratamento de fibras lignocelulósicas, recentemente abordado sobre a aplicabilidade na otimização das propriedades dos materiais compósitos, já é utilizado na indústria têxtil, no processo de “desgomagem” ou “despectinação” das fibras de juta, *hemp*, rami etc... Além de ser um processo de baixo custo é um método de baixo impacto ambiental. O que pode contribuir de forma sustentável no desenvolvimento de novos materiais compósitos, tecnologicamente avançados e ecologicamente corretos (Menezes et al., 2009, Gomes et al., 2007).

4.6.1.2 Maceração bacteriana com *Bacillus sp.* SMIA- 2

O *Bacillus sp.* SMIA-2 trata-se de uma bactéria aeróbia, termofílica, formadora de esporos que foi previamente isolada de uma amostra de solo coletada na cidade de Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil (Nunes e Martins, 2001). Em estudo, Nascimento e Martins (2004), constatou que o crescimento desse microrganismo ocorre a valores de pH entre 6.5 e 9.0 e que seu crescimento ótimo ocorre em pH 7.0. A temperatura ideal para o crescimento é de 55°C, e o limite superior de temperatura para crescimento, 70°C. Uma análise filogenética desses, revelou que essa bactéria está intimamente relacionada com *Bacillus caldoolyolyticus* e *Bacillus sp.* estirpe AK1.

Os microrganismos termofílicos, como o *Bacillus sp.* SMIA-2, em contraste com outros grupos de organismos vivos, apresentam grande capacidade adaptativa colonizando ambientes nos quais outras formas de vida não seriam viáveis, como os ambientes de altas temperaturas, em torno de 45°C a 80°C. O gênero *Bacillus* produz uma grande variedade de enzimas extracelulares como: amilases, poligalactorunases, celulases entre outras (Cordeiro e Martins, 2009; Cordeiro et al., 2002; Silva et al., 2007). Isso ocorre porque, essas bactérias são microrganismos de fermentação de hidratos de carbono, assim em contato com uma fonte de carbono, são capazes de produzirem diversas proteases extracelulares, que agirão sobre seus substratos através de reações catalizadoras específicas, degradando-os (Gomes et al., 2007; Haki e Rakshit, 2003; Colombatto et al., 2004). No caso o *Bacillus sp.* SMIA-2 se destaca por produzirem uma variedade de

enzimas extracelulares importantes como, amilases, proteases, pectinases e celulasas.

As enzimas obtidas a partir de microrganismos são mais utilizadas que as enzimas de plantas e animais devido a maior variedade catalítica e por serem obtidas em grandes quantidades, com preço reduzido e com qualidade e homogeneidade. Além disso, são mais estáveis que seus homólogos obtidos de plantas e animais e sua produção é mais fácil e segura (Wiseman, 1985). O processo de obtenção dessas enzimas podem ser facilmente otimizado e as proteases microbianas podem ser armazenadas por longos períodos sem perda significativa de suas atividades (Grupta et al., 2002). Dos microrganismos as bactérias são as principais fontes de proteases, em destaque temos o gênero *Bacillus sp.*(Haki e Rakshit, 2003).

As enzimas de origem microbiana possuem muitas outras vantagens como: o menor custo de produção, a possibilidade de produção em larga escala em fermentadores industriais, além de oferecer um amplo espectro de características físico-químicas (Carvalho et al., 2005; Lima, 2004). O potencial desses complexos enzimáticos produzidos por microrganismos tem sido utilizado em vários processos industriais como: ferramenta para a Biologia Molecular (Taq polimerase), aditivo de detergentes e sabões (proteases e celulasas), no processamento industrial do amido (a-amilase, glucose isomerase) e na indústria de polpa e papel (xilanase) e surgem como alternativas de interesse em outros bioprocessos, como o de síntese orgânica (lipases, proteases, oxidorreduções), no setor de diagnóstico, na indústria têxtil no processo de “desgomagem” das fibras, no tratamento de resíduos e na produção de ração animal e recentemente, no processo de modificação de fibras naturais, utilizadas como reforço de materiais compósitos (Gomes et al., 2007; Haki e Rakshit, 2003; Colombatto et al., 2004; Ladeira et al., 2015). Dessas enzimas produzidas por microrganismos, as celulasas possuem uma grande área de aplicação, como na indústria de alimentos, cervejas e vinhos, alimentação de animais, têxtil, polpa e papel, assim como na agricultura e em pesquisas (Bhat e Bhat, 1997).

A maceração bacteriana consiste num processo de fermentação submersa, que ocorre em meio com presença de água livre e normalmente com substratos solúveis, em que um substrato sólido é inoculado com microrganismos vivos em meio de cultura basal, à temperatura e pH ideal para o crescimento desses. As enzimas podem ser indutivas, ou seja, produzidas pelos microrganismos na

presença de um indutor, que pode ser o próprio substrato ou o produto da sua hidrólise, o qual pode ser adicionado ao meio de cultivo a fim de estimular a produção. As celulases estão sendo produzidas comercialmente em cultivos submersos, contendo, como fonte de carbono e de indução, a celulose (Valasková e Baldrian, 2006; Bitencourt et. al., 2002).

O processo de biomodificação das fibras de *hemp* por maceração bacteriana tem sido utilizado, constantemente, na indústria têxtil, no processo de “desgomagem” dessas fibras. Zhang et al. (2008), em estudo identificam três estirpes bacterianas envolvidas no processo de despectinação das fibras de *hemp*. Duas das espécies isoladas foram identificadas como, *Stenotrophomonas maltophilia* e a outra *Ochrobactrum anthropi*. Estes organismos se apresentaram potencialmente capazes de produzir pectinases, e deste modo degradaram eficazmente às substâncias de pectina durante o processo de despectinação da fibra de *hemp*. Já Zirong (1999), analisou o processo de maceração bacteriana, com *Bacillus* sp. Nº 74, com diferentes tipos de *hemp*. Foram feitas comparações entre o método de pré- tratamento, tempo de maceração, qualidade da enzima e o efeito do processo sobre os diferentes tipos de *hemp*. Para avaliar as condições tecnológicas do processo enzimático sobre a *hemp* foram determinados alguns parâmetros comparativos, como: o resíduo- líquido, o número do fio e a resistência do tecido. Lan et al. (2008), restringiu em estudar a eficiência do processo de maceração na “desgomagem” da *hemp*. Assim selecionada a cepa (nº Dm111), diferentes condições de fermentação foram propostas e então analisadas, as melhores condições de biodegradação da *hemp* foram: proporção de água / *hemp* na proporção 1:15, o tamanho do inóculo, 20%, pH 6.5-7.5, a velocidade de agitação (150 rpm) e o auxiliar de “desgomagem”, 0.05% NH- 4H-2PO-4 . Entre esses fatores, a proporção de água / *hemp* e desgomante, foram os fatores chave na determinação da ideal condição de biodegradação da *hemp*.

Foi diante das diversas aplicações tecnológicas da biodegradação da *hemp* através de maceração bacteriana que o trabalho em questão analisou o processo de maceração bacteriana da fibra de *hemp* com *Bacillus* sp. SMIA- 2, identificando sua eficiência e associando-o à fabricação de novos materiais compósitos, no que diz respeito à otimização das propriedades mecânicas desses materiais.

5 Materiais e Métodos

O trabalho em questão foi realizado esquematicamente obedecendo ao seguinte fluxograma:

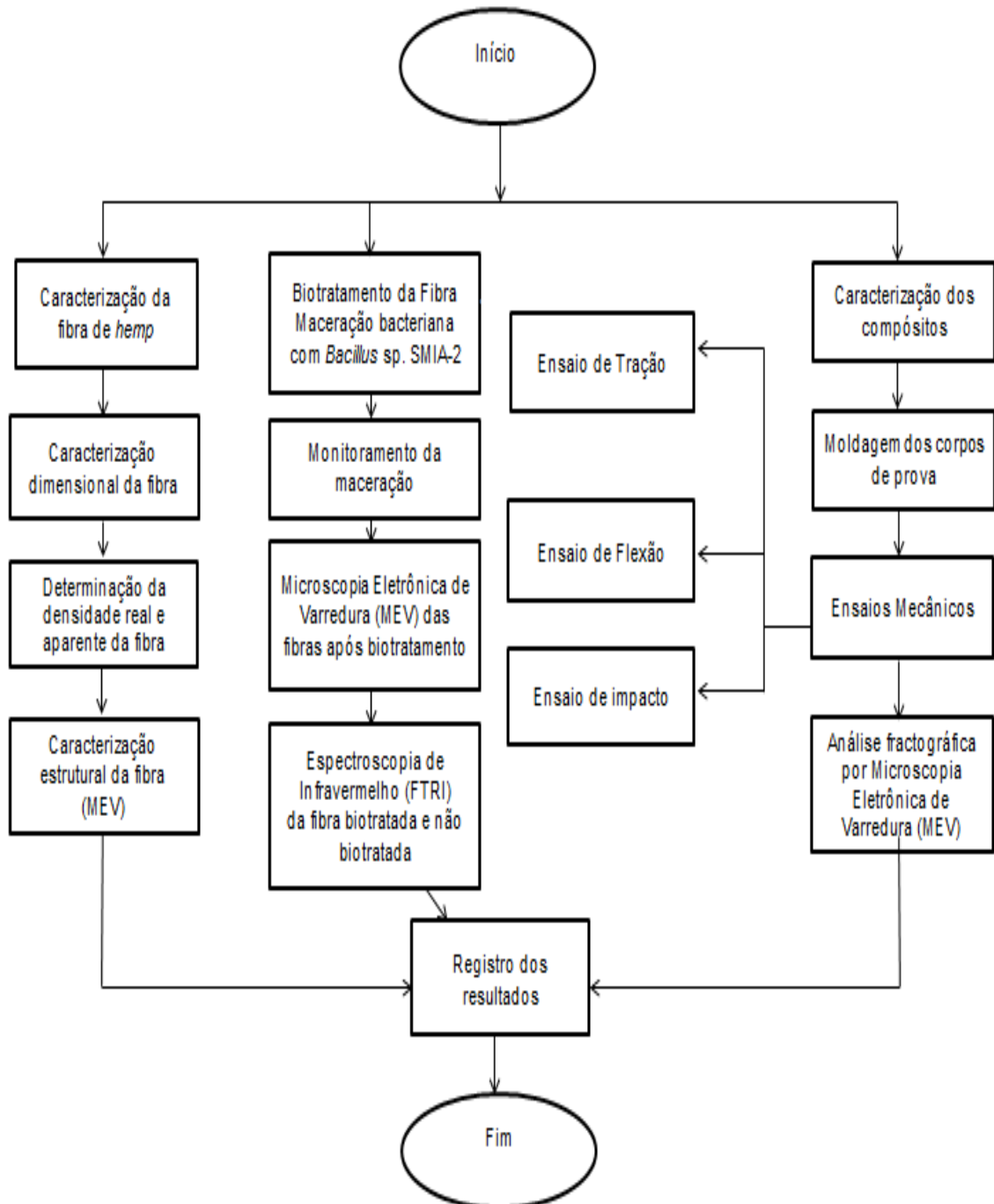


Figura 18 - Fluxograma da metodologia do trabalho (Fonte própria).

5.1 Materiais

Para a produção dos compósitos foram utilizados os seguintes materiais:

- **Reforço - Fibra de *hemp***

Foi adquirido da empresa Design Fibras Naturais, um lote da fibra de *hemp*. Na Figura 19 pode ser observado os aspectos da fibra que foi utilizada nesse trabalho.



Figura 19 - Fibras de *hemp* (Fonte própria).

A Design Fibras Naturais, empresa do ramo moveleiro, localizada em Campo Magro- PR importa essas fibras da China. As fibras adquiridas, não possuem tratamento superficial, apenas secagem à temperatura ambiente.

- **Matriz - Resina Poliéster**

A resina utilizada foi a poliéster insaturada ortoftálica, rígida e de alta viscosidade, insolúvel em água, endurecida com 0.5% de catalizador a base de metil-etil cetona. Adquirida da empresa Resin Epoxi.

- **Moldes metálicos**

Os corpos de prova foram confeccionados em moldes metálicos e de silicone em diferentes concentrações volumétricas de fibras de *hemp*. Os moldes metálicos foram utilizados para a confecção de corpos de provas para os ensaios de flexão, tração e impacto, uma vez que otimizaram o processo de prensagem e cura dos compósitos. Para os ensaios de flexão e impacto do tipo Charpy foram utilizadas matrizes metálicas nas seguintes dimensões, respectivamente, 152 x 125 x 7mm, 152 x 125 x 10mm, que originaram os corpos de prova após serem cortados, com o auxílio de uma politriz, nos moldes adequados a cada ensaio. Já para o ensaio de tração foi utilizado uma matriz metálica na dimensão 5.8 x 76.7 x 4.5mm no formato

gravatinha. Já os moldes de silicone foram utilizados para a confecção dos corpos de prova de concentração 0% de fibra, projetados de acordo com a norma específica para a realização de cada ensaio.

5.2 Caracterização da fibra

A caracterização da fibra foi feita num processo dividido em três etapas: Caracterização dimensional da fibra, determinação da densidade da fibra e caracterização estrutural da fibra de *hemp*.

5.2.1 Caracterização dimensional da fibra de *hemp*

A fibra de *hemp* foi caracterizada quanto ao seu diâmetro e comprimento, inicialmente separando aleatoriamente 100 fibras, que tiveram seus diâmetros determinados, com o auxílio de um projetor de perfil Nikon modelo 6C no LAMAV/UENF, mostrado na Figura 20.



Figura 20- Projetor de perfil Nikon, utilizado para medir os diâmetros das fibras (Fonte própria).

Cada fibra, individualmente, teve seu diâmetro medido no projetor de perfil em cinco pontos distintos ao longo do seu comprimento. Para cada um desses pontos o diâmetro foi medido em duas posições, na de 0° e após a rotação de 90° , com o intuito de se obter as mais variadas dimensões possíveis. Ao final, o diâmetro foi obtido através de uma média dos diâmetros equivalentes de cada fibra O

comprimento das 100 fibras selecionadas foi medido com auxílio de uma régua metálica.

5.2.2 Determinação da Densidade da Fibra de *hemp*

5.2.2.1 Densidade real da fibra por picnometria (ρ_{real})

A determinação da densidade real da fibra de *hemp* pelo método do picnômetro foi realizada no Laboratório de Solos da UENF (LSOL) com o auxílio de quatro picnômetros, uma vez que o ensaio foi realizado em quatro repetições, considerando o Princípio de Arquimedes que diz que,

Um fluido em equilíbrio age sobre um monólito nele imerso (parcial ou totalmente) com uma força vertical orientada de baixo para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume do fluido deslocado, cuja intensidade é igual do peso do volume de fluido deslocado (LQES, 2016).

O picnômetro consiste num balão de vidro com fundo chato, equipado com uma rolha também de vidro, onde passa um canal capilar. O volume dos picnômetros normalmente utilizados varia de 25 a 250 mL ou mais, dependendo da sua aplicação. Os utilizados nesse ensaio possuem capacidades de 50 mL, como pode ser observado na Figura 21.

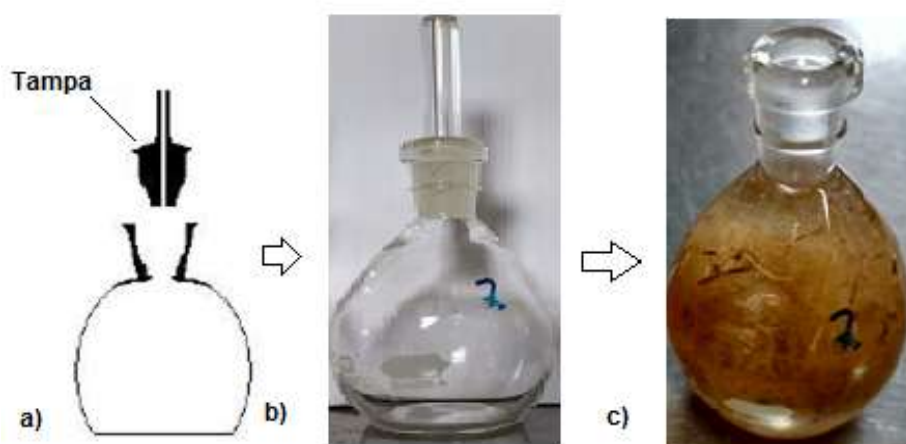


Figura 21 - Picnômetro utilizado no ensaio, a) modelo de picnômetro; b) picnômetro vazio; c) picnômetro com água destilada e amostra de fibra de *hemp*.

Assim o ensaio foi realizado em duas etapas concomitantes. Uma etapa consistiu na estimativa do fator de correção das massas e o teor de umidade contida

na amostra e outra na determinação da densidade relativa da fibra de *hemp* em relação à água por meio do método do picnômetro.

Para determinação do Fator de correção (Fc) pesou-se, numa balança de precisão de 0,001g da marca Innerscan do laboratório de Solos (LSOL) da UENF, uma quantidade da amostra fresca que foi levada a estufa a uma temperatura de 105°C por 48 horas, após encontrou-se a relação entre a massa amostra fresca sobre a massa da amostra seca em gramas. O valor encontrado trata-se do Fc que se subtraído por 1 e multiplicado por 100% determina o teor de umidade contida na amostra.

Para a determinação da densidade relativa da fibra de *hemp*, o líquido utilizado como padrão foi à água, que possui densidade em torno de 0,9962g/cm³. O processo foi realizado numa sequência cronológica de etapas que consistiu em:

- 1º pesar a amostra fresca (g)
- 2º secar a amostra fresca a 105°C por 48 horas;
- 3º pesar picnômetro limpo e seco;
- 4º encher o picnômetro com água destilada;
- 5º deixar o picnômetro com água, por duas horas no dessecador a vácuo, para a retirada das bolhas;
- 6º pesar picnômetro com água;
- 7º colocar a amostra no picnômetro vazio e encher com água destilada;
- 8º deixar o picnômetro com água e amostra, por duas horas no dessecador a vácuo, para a retirada das bolhas;
- 9º pesar picnômetro com água destilada e amostra;
- 10º medir temperatura da água;
- 11º calcular a densidade relativa da fibra através da seguinte equação:

$$\rho_{fibra} = \frac{m_1 / (m_3 - m_2) - (m_4 - m_2 - m_1)}{\rho_{H2O}}$$

(2)

Onde:

m_1 é a massa do picnômetro limpo e seco (g);

m_2 é a massa do picnômetro com água (g);

m_3 é a massa da amostra seca (g);

m_4 é a massa do picnômetro com água e amostra fresca (g);

ρ_{H_2O} é a densidade da água.

5.2.2.2 Densidade aparente da fibra (ρ_{ap})

A estimativa da densidade aparente da fibra de *hemp* foi obtida a partir dos valores dimensionais e individuais da fibra.

As fibras de *hemp* além de caracterizadas quanto ao comprimento e diâmetro também foram pesadas individualmente numa balança de precisão de 0,001g, marca Innerscan do LAMAV/UENF. Assim a estimativa da densidade aparente de cada fibra de *hemp* foi calculada, considerando seu volume cilíndrico médio, através da seguinte relação:

$$\rho_{ap} = \frac{4m}{\pi d^2}$$

(3)

Onde:

m é a massa média da fibra (g)

$V (\pi d^2)$ é o volume médio da fibra (cm^3)

ρ_{ap} é a densidade aparente da fibra (g/cm^3)

5.2.3 Caracterização estrutural da fibra (MEV)

As características estruturais da fibra de *hemp* foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS EVO 40 do LBCT/UENF, mostrado na Figura 22.



Figura 22 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), ZEISS EVO 40 do LBCT/UENF (Fonte própria).

Para a realização da análise (MEV) uma pequena amostra de um conjunto de fibras de *hemp*, foi fixada em suporte metálico com fita de cobre e então metalizada com platina, para a análise da estrutural das fibras e suas características individuais.

5.4 Caracterização dos compósitos

5.4.1 Determinação do volume fração da fibra (v_f)

Teoricamente acredita-se que o aumento do volume das fibras em compósitos poliméricos, proporcionalmente levará ao aumento da resistência desses materiais. Mas a literatura reporta em muitos estudos que, o aumento do volume fração (v_f) das fibras em um compósito pode deteriorar as suas propriedades mecânicas. No entanto, frações volume elevadas, acima de 50%, as fibras tendem a agregar no compósito enfraquecendo a região da interface fibra/matriz, comprometendo as propriedades mecânicas do compósito final. Para cada tipo de fibra existe um valor ótimo de volume em fração, diretamente relacionado à natureza das fibras naturais e suas características em termos de força, adesão interfacial, propriedade física, etc... Para fibra de *hemp*, a literatura relata que o volume fração ótimo capaz de proporcionar satisfatórias propriedades de resistência à tração é em torno de 40-50% (Shalwan e Yousif, 2013).

Como visto, o volume fração da fibra pode variar de acordo com suas características individuais, assim o volume fração da fibra de *hemp* utilizado nesse trabalho, foi determinado pela seguinte equação (Lu e Oza, 2013).

$$v_f = \frac{d_m \cdot p_f}{d_f \cdot p_f + d_m \cdot p_f} \quad (4)$$

Onde:

v_f é o volume fração a ser encontrado (%)

p_f e d_f é o peso (g) e a densidade da fibra (g/cm^3), respectivamente

d_m é o peso e a densidade da matriz (g/cm^3).

5.4.2 Moldagem dos corpos de prova

A moldagem dos corpos de prova e os ensaios mecânicos foram realizados de acordo com as normas:

- ASTM D- 790-02 (para os ensaios de flexão)
- ASTM D 638- 14 (para os ensaios de tração)
- ASTM D 6110-10 (para os ensaios de impacto charpy)

5.4.2.1 Corpos de prova para ensaios de tração

Para os ensaios mecânicos propostos foram confeccionados diferentes corpos de prova de acordo com suas respectivas normas.

Para o ensaio de tração foram confeccionados, inicialmente, colocando as diferentes concentrações volumétricas, pré-determinada de fibras de *hemp*, de forma contínua e alinhada dentro de uma matriz metálica de dimensões 5.8 x 76.7 x 4.5mm no formato conhecido como “gravatinha”, conforme mostra a Figura 23.

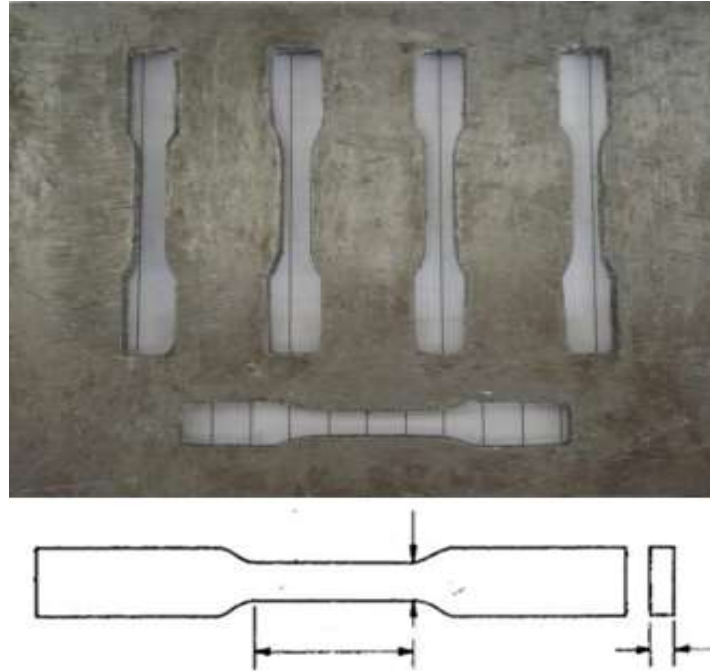


Figura 23 - Esquema do corpo de prova para o ensaio de tração (Souza, 1982).

A resina poliéster ainda na forma líquida já adicionada de endurecedor foi vertida sobre as fibras dentro da matriz, que então selada foi conduzida ao período de cura por 24 horas, sob pressão de uma tonelada e à temperatura ambiente. Para cada porcentagem em volume de fibras, foi feita uma remessa de 13 (treze) corpos de prova.

5.4.2.2 Corpos de prova para ensaios de flexão

Os corpos de prova utilizados nesse ensaio foram confeccionados, inicialmente colocando as diferentes concentrações volumétricas de fibras de *hemp*, de forma contínua e alinhada dentro de uma matriz metálica de dimensões 152 x 122 x 7mm, ilustrada na Figura 24.



Figura 24 - Matriz metálica utilizada para fabricação de corpos de prova para ensaios de flexão (Adaptado de Gomes, 2015).

A resina poliéster ainda na forma líquida já adicionada de endurecedor foi vertida sobre as fibras dentro da matriz, que após selada foi conduzida ao período de cura por 24 horas, sob pressão de uma tonelada e à temperatura ambiente. Depois de feitas as placas, as mesmas foram cortadas nas dimensões recomendadas pela ASTM D790- 02, produzindo 12 corpos de prova para cada porcentagem em volume de fibras de *hemp*.

5.4.2.3 Corpos de prova para ensaios de impacto

Segundo Souza (1982) o ensaio de impacto pode ser realizado segundo duas configurações, charpy e izod. A preparação dos corpos de prova para ambos se dá da mesma forma, entretanto, a configuração final dos mesmos se diferencia quanto ao entalhe feito no corpo bem como à forma com que é preso à máquina. Geralmente, os corpos de prova utilizados para ensaio de impacto são de duas classes: corpo de prova charpy e corpo de prova Izod, os utilizados nesse estudo foram os do tipo charpy.

Assim, para a produção dos corpos de prova charpy foi utilizado uma matriz metálica, nas dimensões 152x 125X 10mm, conforme Figura 25.



Figura 25 - Matriz metálica utilizada para a produção de placas utilizadas na fabricação de corpos de prova para ensaio de impacto (Adaptado de Gomes, 2015).

Dentro da matriz foi colocado de forma contínua e alinhada as fibras de *hemp*, sobre essas foi vertida a resina poliéster ainda na forma líquida já adicionada de endurecedor. Após selada a matriz, foi conduzida ao período de cura por 24 horas, sob pressão de uma tonelada e à temperatura ambiente, melhorando o processo de prensagem e cura dos compósitos. Depois de curadas, as placas produzidas, nas diferentes frações volume de fibras *hemp*, foram cortadas em tiras com as dimensões adequadas para cada ensaio. Os corpos de prova tipo charpy apresentaram seção quadrada de 10mm de lado e comprimento de 55mm, com entalhe em forma de V na metade dos corpos. Para cada porcentagem em volume de fibras foi feita uma remessa de doze corpos de prova charpy. Para a confecção do entalhe em V, com 2.54mm de profundidade e ângulo de 45°, foi utilizada uma fresa alemã em aço rápido biangular a 45°.

5.4.3 Ensaio de tração

É o ensaio mecânico mais utilizado, pois permite a análise de inúmeras propriedades dos materiais, entre elas o Módulo de Young ou módulo de elasticidade e a resistência à tração ou limite de resistência à tração. Durante o ensaio a amostra sofre ação de uma tração aplicada crescente ao longo do eixo mais comprido do corpo de prova, se deformando até a ruptura.

Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração é possível construir um gráfico, tensão x deformação, pelas medidas diretas da carga (ou

tensão) e da deformação que crescem continuamente até quase o fim do ensaio. A Figura 26 ilustra uma convencional curva de tensão x deformação.

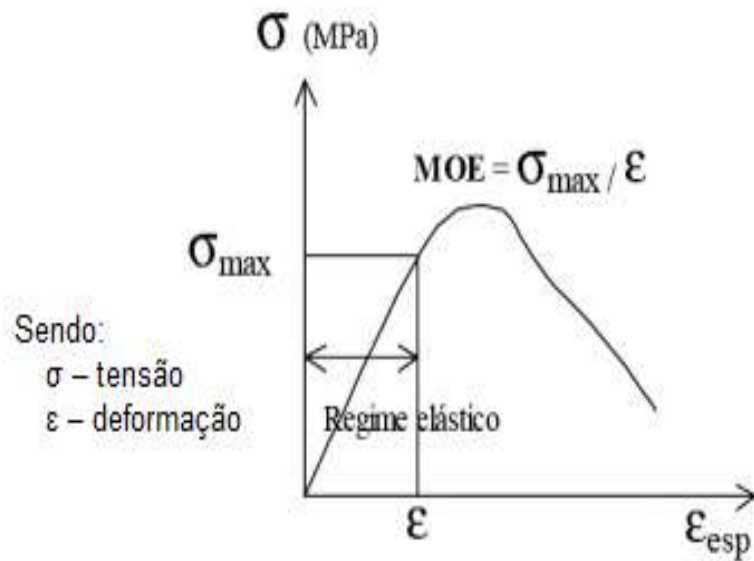


Figura 26 - Curva convencional tensão X deformação (Callister, 2007).

Para a construção de uma curva característica tensão x deformação dos novos materiais compósitos estudados, alguns dados como, a tensão necessária à deformação dos corpos, deverão ser obtidos. Para isso, os corpos de prova, confeccionados para esse ensaio, foram ensaiados à tração numa máquina universal INSTRON, modelo 5582 do LAMAV/UENF, ilustrada na Figura 27.



Figura 27 - INSTRON modelo 5582, LAMAV/UENF (Fonte própria).

Os dados gerados automaticamente pelo software da máquina Instron, possibilitou a análise do comportamento tensão x deformação dos compósitos testados. A relação entre a tensão máxima atingida pelo compósito, no regime elástico, identificada pela conformação da curva e sua correspondente deformação específica, possibilitou determinar o módulo de elasticidade dos compósitos ensaiados. A resistência à tração ou limite de resistência a tração (σ_{max}), consistiu na máxima tensão que o material pôde suportar ao ser submetido à tração, correspondendo ao ponto máximo da curva tensão x deformação característica do ensaio de cada amostra.

5.4.4 Ensaio de flexão

De acordo com a ASTM D- 790-02, o ensaio de flexão mede a força requerida para dobrar um material sob a carga de três pontos, permitindo a análise de diversas propriedades como, a resistência máxima à flexão (σ_{max}) e o módulo elasticidade em flexão (E). Assim para a realização desse ensaio, os corpos de prova foram ensaiados à flexão por três pontos numa máquina universal INSTRON, modelo 5582 do LAMAV/UENF, com capacidade de 100 kN.

A partir dos resultados gerados pela máquina Instron, o cálculo de tensão máxima (σ_m), associado à resistência e módulo de elasticidade (E) dos corpos de prova, foram obtidos através das seguintes equações (Monteiro et al., 2008):

$$\sigma_m = \frac{3LQ_m}{2bd^2} \quad (5)$$

$$E = \frac{Q_m L^3}{4bd^3 \Delta y} \quad (6)$$

Onde:

L é a distância entre os suportes de apoio do corpo de prova (mm);

b é a largura do corpo de prova (mm);

d é a espessura do corpo de prova (mm);

Q_m é a carga máxima em ensaio de flexão (N);

Δy é a deflexão do corpo de prova;

5.4.5 Ensaio de Impacto

O ensaio de impacto é o principal parâmetro para determinar a energia utilizada na deformação e ruptura do corpo. Consiste em submeter um corpo de prova entalhado, a uma flexão provocada por impacto através de um martelo pendular. O mecanismo base dos ensaios de impacto está ilustrado, esquematicamente, na Figura 28.

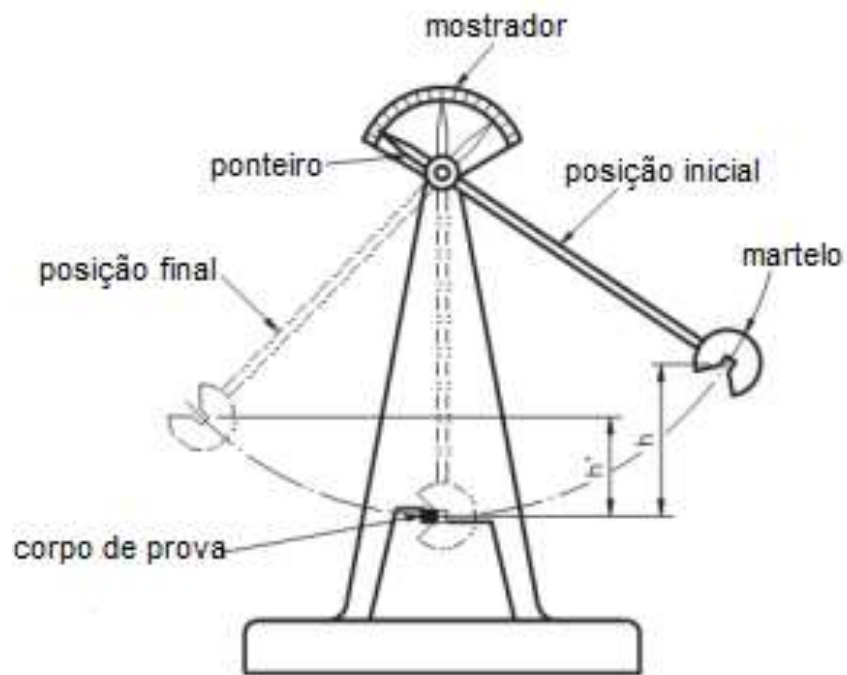


Figura 28 - Esquema base do ensaio de impacto (Santos, 2006).

Segundo Souza (1982) o ensaio de impacto pode ser realizado segundo duas configurações, Charpy e Izod. O que diferencia um ensaio do outro é configuração final dos corpos de prova e a forma com que são presos à máquina. Assim os corpos de prova charpy foram ensaiados numa PANTEC pendulum, modelo XC-50 do LAMAV/UENF, ilustrado na Figura 28.



Figura 29- PANTEC pendulum, modelo XC-50 do LAMAV/UENF (Fonte própria).

A energia de deformação e ruptura do corpo, Energia Potencial (E_p) ou Energia de impacto, foi medida pela diferença entre a altura inicial do pêndulo (h) e a altura máxima atingida após a ruptura do corpo (h') (Infosolda, 2016), através da seguinte equação:

$$E_p = m \cdot g \cdot \Delta h$$

(7)

Onde:

E_p é a energia potencial ou energia de impacto (J/m)

m é a massa do corpo de prova (g)

g é aceleração da gravidade (m/s^2)

Δh é a variação de altura (m)

5.5 Análise Estatística de Weibull

Os defeitos dos materiais podem atuar como concentradores de tensões, assim a resistência mecânica de um produto depende não só de sua microestrutura,

mas do tamanho e da distribuição dos defeitos presentes. Esta distribuição é geralmente aleatória, o que gera uma dispersão da resistência avaliada, tornando necessário avaliar não somente o valor médio, mas também a dispersão, já que o comportamento do material pode não ser demonstrado apenas pelos valores individuais. Assim sendo, obtém-se quantitativamente esta dispersão por meio da distribuição de Weibull, dada através da análise estatística de Weibull (Menegazzo et al., 2002). A resistência mecânica obtida após os ensaios de tração foram analisadas por meio dessa estatística, Weibull, assim denominada em homenagem ao professor sueco Walodi Weibull, que demonstrou a capacidade da distribuição para pequenas amostras e sua flexibilidade para fornecer uma utilidade adequada para uma grande variedade de dados estabelecidos (Carvalho, 2007; Ferreira et al., 2009; Portela et al., 2009).

A estatística de Weibull foi realizada utilizando 13 amostras de cada compósito, com 0%, 10%, 20% e 30% de fibra de *hemp*, submetido à uma tensão de ruptura, durante o ensaio de tração. Inicialmente, ordenou-se os resultados experimentais das tensões de forma crescente (da mais baixa a mais elevada), numerando-as a partir do número um até treze, número total de amostras, e o parâmetros de distribuição de Weibull e a tensão característica, foram então determinados (Rabahi e Neto, 2016):

Para a definição dos coeficientes que coordenam a distribuição de frequências de Weibull, ordena-se sobre eixos cartesianos um conjunto de pontos, que tem como coordenadas no eixo das abscissas, o logaritmo neperiano da propriedade mecânica analisada, e no eixo das ordenadas, a expressão a seguir (Peres et al., 2004):

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \quad (8)$$

F é a função *rank* mediano, que pode ser calculado de acordo com a seguinte equação (Bergman, 1983):

$$F = \frac{j - 0,3}{n + 0,4} \quad (9)$$

Onde j é a ordem de falha e n é o tamanho da amostra.

O módulo de Weibull pode ser determinado, considerando-o como sendo a inclinação da reta, que mais adequadamente descreva os pontos então definidos.

Assim, considerando a equação da reta, as variáveis podem ser definidas (Peres et al., 2004):

$x = \ln \delta$, $y = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right]$ e n é o número de amostras; $a = y_0$ (coeficiente linear da reta) e $b = \beta$ (Módulo de Weibull).

O parâmetro de escala (θ) é determinado por:

$$\theta = e^{\left(\frac{y_0}{\beta} \right)} \quad (10)$$

Esses parâmetros determinados serão analisados quanto suas definições, resumidamente, expressas a seguir (Ferreira et. al., 2009; Portela et al., 2009):

β – é o parâmetro de forma, mais conhecido como Módulo de Weibull. Geralmente, β possui valores entre 0.5 e 15. Quanto mais próximo de 15 β estiver, mais o valor médio se aproximará do parâmetro de escala e a variação tenderá a zero.

θ – representa, nesse trabalho, a tensão máxima característica, correspondente a 63,3% de probabilidade dos compósitos testados, apresentarem uma tensão de ruptura maior ou igual a essa.

R^2 – é o parâmetro de ajuste, pois indica o quanto os pontos do gráfico de Weibull estarão bem ajustados à sua reta central. O valor de R^2 pode variar de 0 a 1, assim, quanto mais próximo esse parâmetro estiver de 1, melhor ajustados estarão os pontos experimentais à reta central.

O indicativo de reprodutibilidade da resistência mecânica é fornecido pelo módulo de Weibull (β), de forma que quanto maior for esse módulo, menor a dispersão das tensões de ruptura, logo maior é a confiabilidade do material (Dodson, 1994; Rabahi e Neto, 2016).

5.6 Análise fractográfica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi realizada uma análise fractográfica dos corpos ensaiados à tração, flexão e a impacto charpy, na região da fratura. As amostras foram metalizadas com platina e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, ZEISS EVO 40 do LBCT/UENF.

5.7 Biotratamento

5.7.1 Maceração bacteriana com *Bacillus* sp. SMIA-2

5.7.1.1 Microrganismo

O microrganismo empregado nesse estudo foi uma bactéria termofílica *Bacillus* sp. SMIA- 2, isolada por Nunes e Martins (2001), a partir de amostras do solo do município de Campos dos Goytacazes- RJ, no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

5.7.1.2 Manutenção do microrganismo

O microrganismo foi inoculado em placas de Petri contendo meio TSY, previamente esterilizado (triptona 20g.L⁻¹; cloreto de sódio (NaCl) 10g.L⁻¹; extrato de levedura 10g.L⁻¹; ágar 20g.L⁻¹ e água destilada, 1L), e mantido a temperatura de refrigeração (7°C).

5.7.1.3 Meio de crescimento

O meio utilizado para a maceração foi composto dos seguintes nutrientes (g.L⁻¹): Peptona- 1,0 , KCl- 0,3, K₂HPO₄- 0,87, MgSO₄- 0,5, NaCl- 10,0, traços de metais (CaCl₂- 2,2 x10⁻³; ZnO - 2,5 x 10⁻³; FeCl₃. 6H₂O- 2,7 x10⁻²; MnCl₂.4H₂O - 2,5 x 10⁻⁴; H₃BO₃- 3,0 x10⁻⁴; Na₂MoO₄- 1,0x10⁻³). A este meio basal foram adicionados 0,8% de água de maceração de milho e 1% de fibra de *hemp*. O pH do meio de crescimento foi ajustado para 7,5 com NaOH 1,0 M e esterilizado por autoclavagem a 121°C a 1 atm, durante 15 minutos.

5.7.1.4 Preparo do pré- inóculo

As placas de Petri contendo microrganismo em meio TSY foram incubadas em estufa QUIMIS modelo Q 315 D26 a 50°C por 18 horas. Após este período, 5mL do meio utilizado para a maceração foram transferidos para as placas, apara a ressuspensão das células que foram sugadas com o auxílio de uma pipeta estéril.

Estas células foram inoculadas em frascos erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL do meio de maceração e incubadas por mais 18 horas em agitador orbital (Thermo Forma Orbital Shaker, Ohio, EUA) a 50 °C sob agitação de 150 rpm. Este meio, denominado pré- inóculo foi utilizado para inocular o meio de crescimento.

5.7.1.5 Crescimento do microrganismo

Os frascos erlenmeyers contendo 250 mL do meio de maceração, foram inoculados com 2 mL do pré inóculo e posteriormente incubados a 50°C em um agitador orbital (Thermo Forma Orbital Shaker, Ohio, EUA) operando a 150 rpm por 344 horas. A intervalos de tempos pré-determinados foram retiradas amostras para a determinação do crescimento, pH, da atividade enzimática e propriedades da fibra após a maceração.

5.7.1.6 Medida do crescimento

A concentração celular foi determinada pela turbidez do meio de maceração, medindo-se a densidade ótica através do espectrofotômetro SHIMADZU UV-mini 1240, utilizando comprimento de onda de 600nm, do Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da UENF. Dos valores obtidos foi subtraído o valor de densidade ótica do meio logo após a inoculação do microrganismo (branco) e o resultado dessa operação foi considerado o valor de densidade ótica relativa ao crescimento da bactéria.

5.7.1.7 Determinação do pH

As variações dos valores de pH durante e após o crescimento celular, foram mensuradas através de um pHmetro da marca WTW pH 330, do Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da UENF.

5.7.8 Atividade enzimática da celulase

A atividade enzimática da celulase (avicelase) foi determinada usando o método do ácido dinitrosalicílico (DNS), que mede os açúcares redutores. A mistura

contendo 0,5 mL de solução de avicel, pH-101, preparada em tampão de fosfato de sódio 10 mM, pH 7,5 e 0,5 mL de concentração apropriada de solução enzimática foi incubada a 70 ° C. Após 10 minutos de reação, foi adicionado 1 mL de reagente de ácido dinitrosalicílico e a mistura foi então fervida em banho-maria durante 5 min. As amostras resultantes foram arrefecidas até à temperatura ambiente, e a absorvância foi medida a 540 nm. Uma unidade (U) de atividade de avicelase foi definida como 1 µmol de glicose equivalente liberado por minuto nas condições descritas acima, utilizando uma curva padrão de glicose. Controles apropriados foram realizados em paralelo com todos os ensaios. Foi preparado o branco do substrato adicionando 0,5 mL de tampão de fosfato de sódio 10 mM e 0,5 mL de solução de substrato a 1% (p / v). Para excluir o os açúcares redutores encontrados no sobrenadante enzimático dos resultados, também foi adicionado ao sobrenadante (0,5 mL) o tampão fosfato de sódio, 10 mM (0,5 mL). Os valores de absorvância dos conjuntos de branco da enzima e do substrato foram subtraídos da absorvância do ensaio de atividade. Todas as análises das amostras foram executadas em triplicata, enquanto o branco foi executado em duplicata.

5.7.5 Análise das fibras por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Foi realizada uma Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras não biotratadas e biotratadas, o que permitiu uma análise comparatórias entre elas. O microscópio utilizado foi da marca Zeiss EVO 40, do LBCT/UENF. As amostras foram preparadas pelo setor de Preparo de Amostras (PAM) /CBB- UENF, metalizadas com platina.

5.7.6 Análise das fibras por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho avalia as vibrações entre átomos, caracterizando os grupos funcionais das unidades monoméricas. Essa técnica é possível, pois as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Assim a Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) proporciona a identificação dos constituintes dos grupos característicos das fibras lignocelulósicas, como: celulose, hemicelulose e lignina

(Silverstein, 1994). Han e Gong (2014), em estudo, analisaram a fibra de *hemp* por FTIR e obtiveram os seguintes resultados relativos aos comprimentos de onda das vibrações dos grupamentos típicos dessas fibras, resumidos na tabela 9.

Tabela 6- Principais grupos funcionais da fibra de *hemp* (Han e Gong, 2014).

Comprimento de onda (cm⁻¹)	Grupos funcionais	Compostos
3300	O-H	Polissacarídeos
2885	C-H alongamento simétrico	Polissacarídeos
2850	CH ₂ alongamento simétrico	Cera
1732	C=O alongamento não conjugado	Hemicelulose
1650	-COO	Pectina
1505	C=C alongamento aromático simétrico	Lignina
1425	CH ₂ curvatura simétrica C=C alongamento de grupos aromáticos	Pectinas, ligninas, Hemiceluloses, Cálcio, pectatos
1370	Curvatura em CH no plano	Polissacarídeos
1335	C-O anel aromático	Celulose
1240	C-O grupo arilo	Lignina
1162	C-O-C alongamento assimétrico	Celulose e hemicelulose
895	Ligações glicosídicas simétricas Modo de alongamento do anel	Polissacarídeos
670	C-OH flexão fora do plano	Celulose

As análises de FTIR das fibras de *hemp*, utilizadas nesse estudo, foram realizadas na UENF setor de polímeros (SEPOL) em um espectrômetro Shimadzu modelo Prestige 21, na faixa de 4000cm⁻¹ a 400cm⁻¹, à temperatura ambiente,

usando célula de KBr. As amostras de fibras de *hemp* analisadas foram secas em estufa a 70°C por 24 horas, então picadas com tesoura, e com auxílio de suporte e pistilo cerâmicos foram moídas. Em seguida misturadas com partículas de KBr e pressionadas, à vácuo, até atingir a espessura ligeiramente inferior a 1mm. As pastilhas prontas foram encaminhadas ao espectrômetro, para análise. O aparelho de espectrometria utilizado pode ser observado na Figura 31.

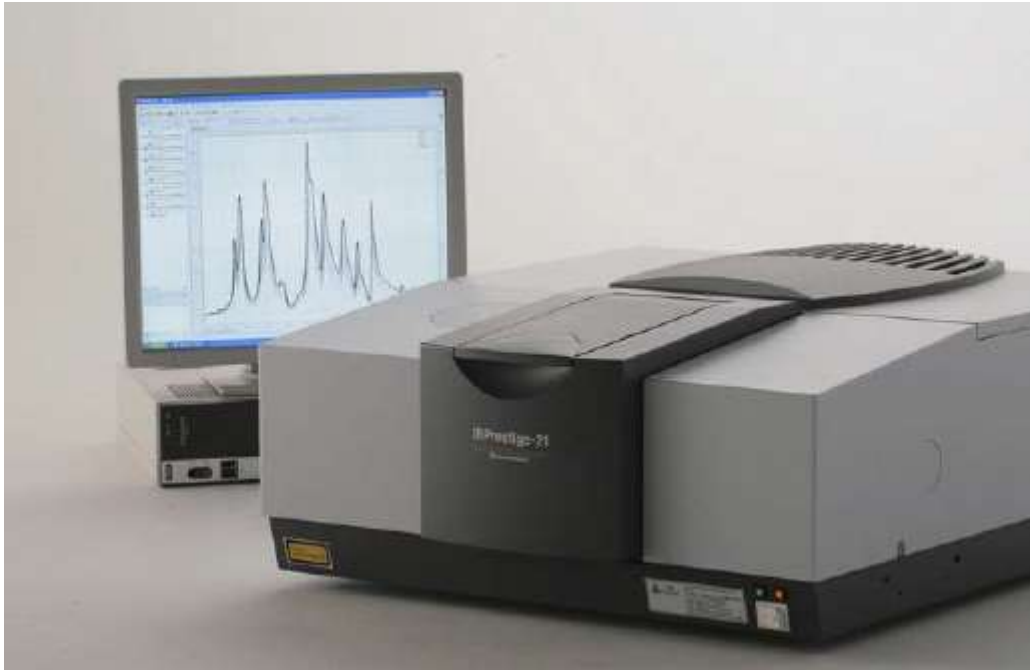


Figura 30- Espectrômetro de Infravermelho FTIR (LAMAV/UENF) (Fonte própria).

6 Resultados e Discussões

6.1 Caracterização da fibra

6.1.1 Aspectos estruturais da fibra de *hemp*

As fibras de *hemp* foram analisadas quanto sua estrutura através do microscópio eletrônico de varredura ZEISS EVO 40 do LBCT/UENF. A figura 32 trata da micrografia da superfície da fibra de *hemp*.



Figura 31 - Micrografia da superfície da fibra de *hemp*, na região da fratura (Fonte própria).

Observa-se nessa imagem, que a fibra de *hemp*, possui uma estrutura irregular, com características heterogêneas ao longo de sua superfície, além de rugosidades. Monteiro et al. (2006a), acreditam que essa rugosidade superficial, típica de fibras naturais, podem contribuir para uma maior resistência ao cisalhamento na interface fibra/matriz. Na região de fratura da fibra observa-se as fibrilas, mostradas pelas setas, essas estruturas são formadas por microfibrilas de celulose que se enrolam umas sobre as outras formando as macrofibrilas ou fibrilas. O ângulo dessas estruturas na fibra reflete diretamente nas suas propriedades mecânicas, uma vez que, segundo Hughes (2004), o módulo elástico da fibra vegetal, diminui proporcionalmente ao aumento do ângulo das fibrilas, em sua estrutura.

6.1.2 Comprimento e diâmetro da fibra de *hemp*

As fibras que tiveram seus comprimentos medidos com paquímetro e seus diâmetros através do projetor de perfil Nikon, puderam ser estatisticamente avaliadas quanto seu diâmetro e comprimento. Nesta avaliação os comprimentos das 100 fibras e seus diâmetros foram esquematicamente divididos em intervalos associados a suas frequências, como pode ser observado na Figura 33.

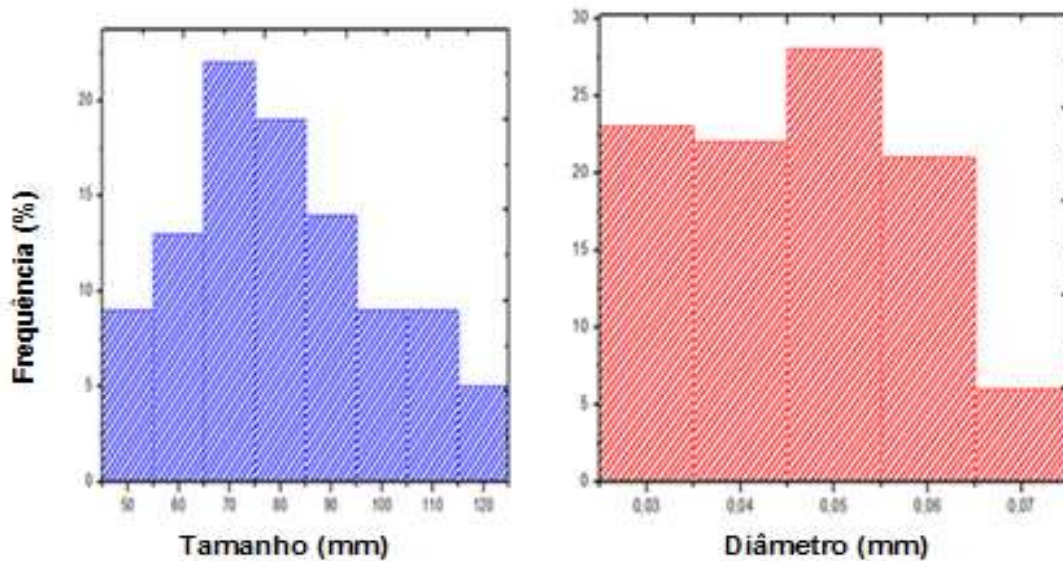


Figura 32- Distribuição estatística do comprimento e diâmetro das fibras de *hemp* (Fonte própria).

Com base nos histogramas da Figura 33, calculou-se um comprimento médio de 76.6mm, diferindo da literatura, que reporta que o comprimento das fibras de *hemp* já estudadas variou de 8.3 a 14mm (Sharahzad, 2001; Mostefai et al., 2015; Dhakal et al., 2007; Koronis et al., 2013; Lu e Oza, 2013) e um diâmetro médio de 0,042mm, também diferente da literatura que reporta diâmetro da fibra de *hemp* entre 0.017-0.023 mm (Sharahzad, 2001; Mostefai et al., 2015; Dhakal et al., 2007; Koronis et al., 2013; Lu e Oza, 2013).

6.1.3 Densidades da fibra de *hemp*

6.1.3.1 Densidade real da fibra de *hemp* pelo método do picnômetro

Para a determinação da densidade da fibra de *hemp* pelo método do picnômetro foram utilizados quatro picnômetros e quatro amostras diferentes, uma

vez que o estudo foi realizado em quatro repetições, a fim de se reduzir a margem de erro dos resultados.

Num primeiro momento foi realizado o ensaio para determinação do Fator de correção (Fc) que consistiu na relação entre a massa da amostra fresca sobre sua massa seca. Esse cálculo possibilitou estimar o Fc dessa amostra, 1.071. Esse valor quando subtraído por 1 e multiplicado por 100%, possibilitou estimar o teor de umidade contida na amostra, 7.1%. Paralelo a essa etapa, foi realizado o ensaio de densidade pelo método do picnômetro. Esse método, que além de prático possui uma precisão razoável baseia-se na razão entre as densidades absolutas de duas substâncias, assim:

$$\rho_{1,2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

(11)

Geralmente ρ_2 é escolhida como padrão e a ρ_1 é a densidade a ser determinada, nesse caso a densidade da fibra de *hemp*. É comum considerar a água como tal padrão, pois além da conveniência de sua abundância, sua densidade absoluta é de aproximadamente 0.9962g/cm³ em temperatura ambiente (25°C).

Assim foram realizadas as pesagens das quatro amostras e as massas da fibra seca (m_1), do picnômetro (m_2), do picnômetro + H₂O (m_3) e do picnômetro + H₂O+ amostra (m_4), foram mensuradas e então reportadas na Tabela 8.

Tabela 8- Massas da fibra seca, picnômetro vazio, picnômetro+ H₂O e picnômetro+ H₂O + amostra, todas em gramas (g).

Amostras	Amostra seca (g) (m_1)	Picnômetro vazio (g) (m_2)	Picnômetro +H ₂ O (g) (m_3)	Picnômetro +H ₂ O+Fibra (g) (m_4)
1-a	0.784	28.065	80.333	80.604
1-b	0.683	37.977	86.472	86.653
1-c	0.825	28.065	80.333	80.604
1-d	0.854	37.977	86.472	86.752

Para cada amostra em teste foi calculado algebricamente, de acordo com a Equação (2), a densidade real da fibra de *hemp* em relação à água. Logo as seguintes densidades foram estimadas, como pode ser observado na Figura 34.

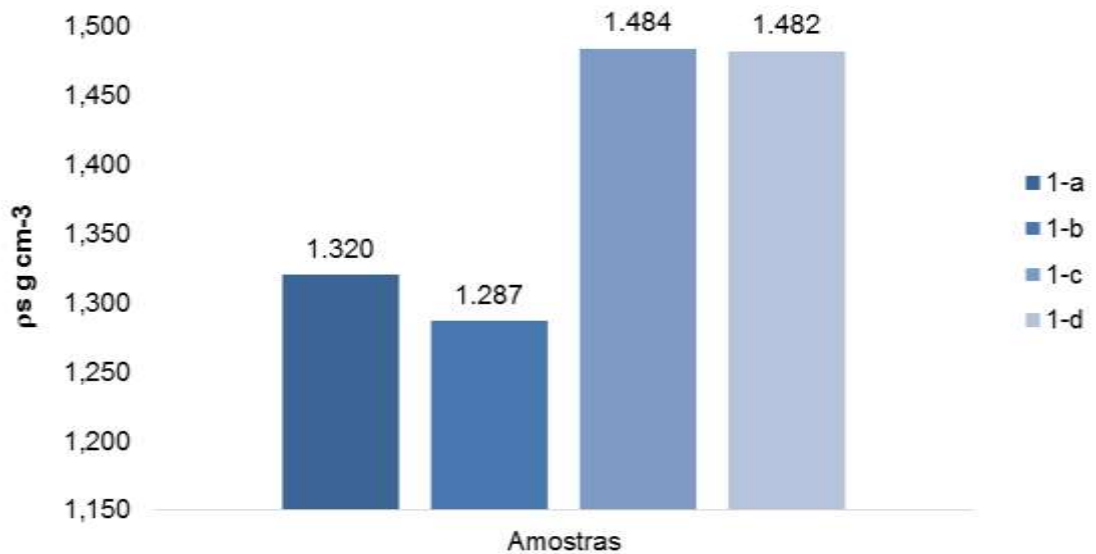


Figura 33 - Densidades real das amostras ensaiadas (Fonte própria).

Uma média dessas densidades levou a uma estimativa de que a densidade relativa da fibra de *hemp* é de 1.393 g/cm^3 , como observado na Figura 35.

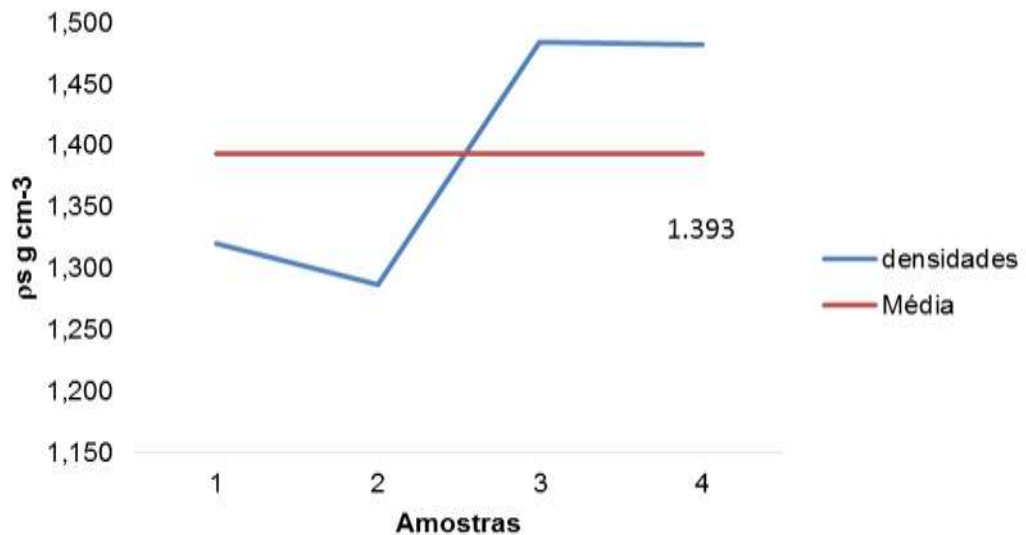


Figura 34 - Densidade média das amostras ensaiadas (Fonte própria).

Esse valor estimado corrobora a literatura, pois as densidades já estudadas da fibra de *hemp* encontram-se entre 0.86 a 1.51 g/cm^3 (Sharahzad, 2001; Mostefai et al., 2015; Dhakal et al., 2007; Koronis et al., 2013; Lu e Oza, 2013). Já o teor de

umidade da amostra estimado nesse estudo, 11%, comprova o reportado na literatura, uma vez que se encontra dentro do intervalo de 8 a 12% (Sharahzad, 2001; Mostefai et al., 2015; Dhakal et al., 2007; Koronis et al., 2013; Lu e Oza, 2013).

6.1.3.2 Densidade aparente da fibra de *hemp* pelo método matemático

Considerando o volume cilíndrico de cada fibra de *hemp*, caracterizada quanto comprimento, diâmetro e peso, as densidades aparentes de cada uma das fibras foram calculadas através da relação (3). Uma média das densidades aparentes encontradas levou a estimativa de que a densidade média aparente da fibra de *hemp*, caracterizada nesse estudo, dá-se em torno de 0.952g/cm^3 . Considerando as irregularidades em forma e dimensão dessas fibras o cálculo matemático da densidade da fibra torna-se subjetivo, considerando que as medições podem variar de manipulador para manipulador. Mesmo assim, tanto as densidades reais como a aparente da fibra de *hemp*, caracterizada nesse estudo, encontram-se dentro ou próximo do intervalo de valores das densidades reportadas pela literatura ($0.86\text{-}1.51\text{g/cm}^3$). (Mostefai et al., 2015; Ku et al., 2011; Bledzki e Gassan, 1999; Lu e Oza, 2013; De Paoli, 2002). O teor de umidade da fibra de *hemp* em estudo (11%) também corrobora os dados relatados pela literatura, entre 8-12%. (Sharahzad, 2001; Mostefai et al., 2015; Dhakal et al., 2007; Koronis et al., 2013; Lu e Oza, 2013). Assim, o valor 0.952g/cm^3 foi utilizado para calcular a quantidade em peso de fibras de *hemp* a serem utilizadas na fabricação dos compósitos.

6.2 Caracterização dos compósitos

6.2.1 Determinação do volume fração de fibras

Como já visto, o volume fração da fibra pode variar de acordo com suas características individuais, como peso e densidade, o volume fração da fibra de *hemp* utilizada nesse trabalho, foi determinado pela equação (4). Assim como relata a literatura o volume fração ótimo encontrado para a fibra em questão foi de 50%. Mas durante a pesquisa foram encontrados alguns limitadores na aplicação desse volume ótimo, as matrizes metálicas utilizadas nos ensaios não comportaram

volumes acima de 30% de fibras de *hemp*. Diante disso, padronizou-se os volumes de 10%, 20% e 30% de fibra de *hemp* incorporada, garantindo a dinamicidade e efetividade na produção dos corpos de prova. Foi diante da dificuldade de utilizar volumes maiores de fibras, no processo de moldagem dos corpos, que o estudo em questão, adotou a densidade aparente ao invés da densidade relativa, no cálculo das frações volume de fibras.

6.2.2 Ensaio de Tração

Os corpos de prova de fibras de *hemp* adequados para o ensaio de tração foram ensaiados numa máquina universal INSTRON modelo 5582 do LAMAV/UENF. A figura 36 ilustra os aspectos macroscópicos dos corpos de prova, reforçados com 0, 10, 20 e 30% de fibras de *hemp*, após o ensaio de tração.

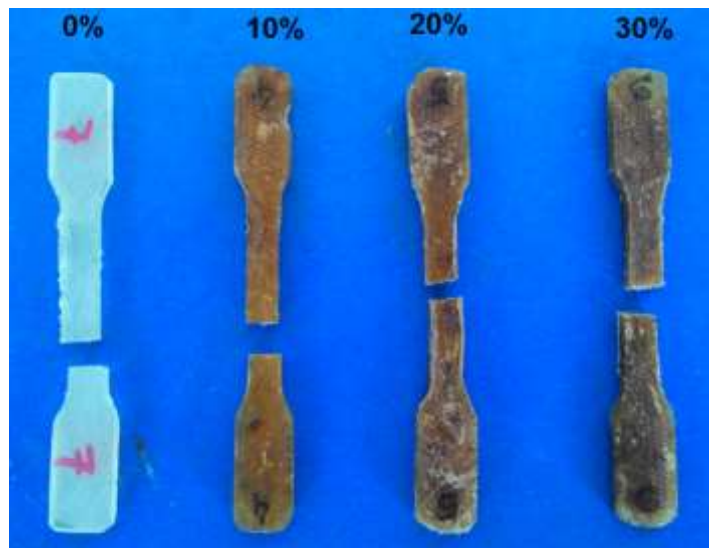


Figura 35 - Corpos de prova de compósito de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* em 0, 10, 20 e 30% (Fonte própria).

Inicialmente pelo software da INSTRON, foram obtidos alguns dados preliminares como, a relação entre a carga aplicada (N) e a extensão de deformação (mm) desses corpos durante o ensaio. Esses podem ser observados na Figura 36.

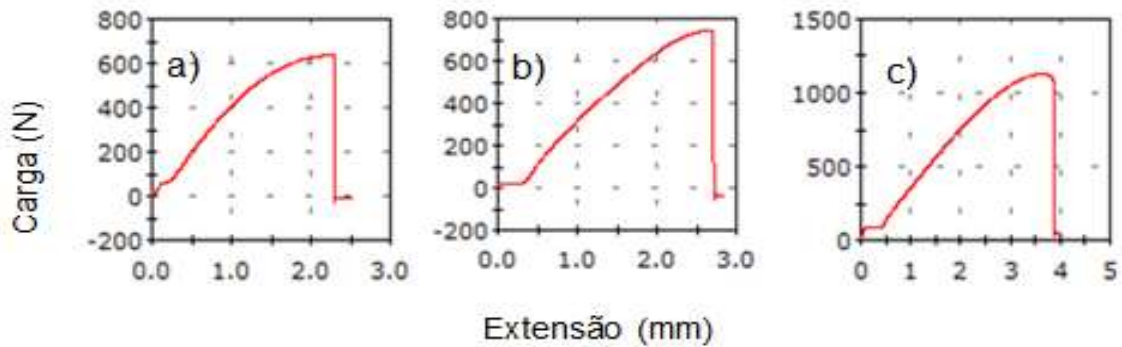


Figura 36 - Gráficos de carga vs. extensão de deformação dos corpos de prova de matriz poliéster reforçados com a) 0%, b) 10% e c) 30% de fibras de *hemp* (Fonte própria).

Analisando as curvas observa-se que a deformação plástica desse novo material é limitada, o que é característico de materiais frágeis. Para a confirmação dessa aparente informação, com base nos resultados preliminares, algumas grandezas como: a resistência à tração e o módulo de elasticidade desse novo material, puderam ser calculados. A Tabela 10 compila os valores médios dessas propriedades de tração para as diferentes frações volume de *hemp* incorporadas à matriz poliéster.

Tabela 7 - Propriedades de tração dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibra de *hemp*

Volume de fibra de <i>hemp</i> (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
0	23.29 ± 4.81	3.35 ± 1.02
10	15.38 ± 6.33	2.98 ± 1.23
20	24.85 ± 7.81	2.60 ± 0.82
30	25.44 ± 5.35	4.05 ± 2.35

A Figura 37 representa graficamente a relação entre a resistência à tração e o volume de fibra de *hemp* incorporada.

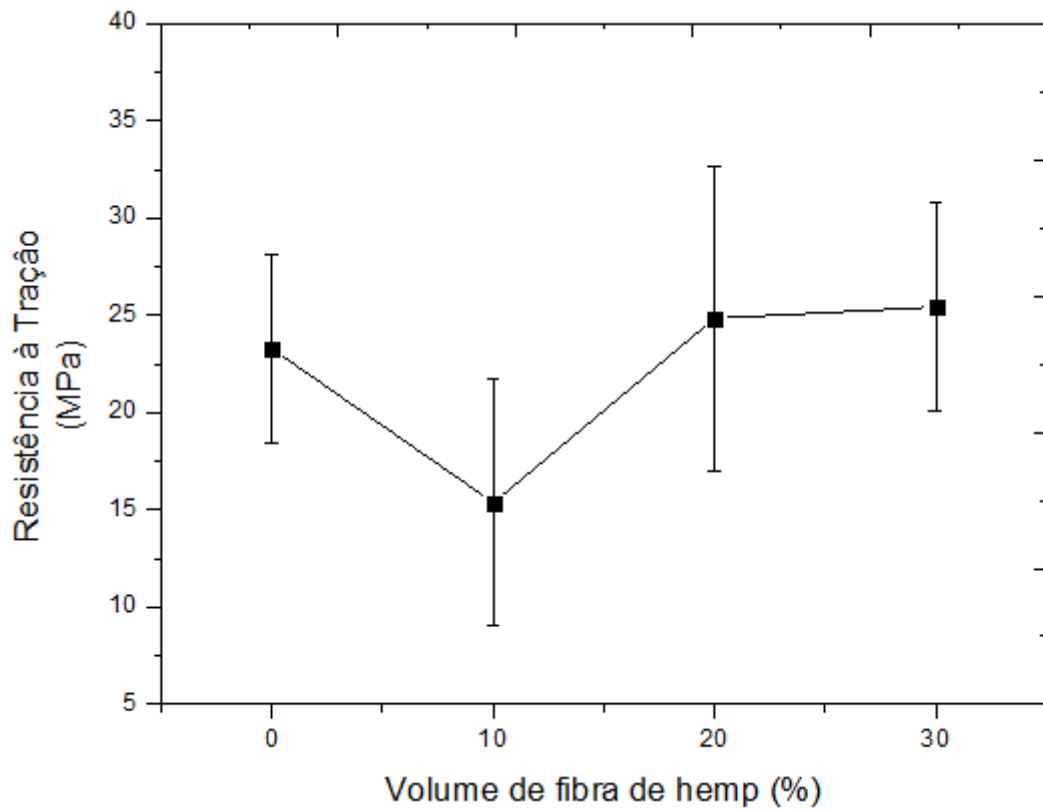


Figura 37 - Resistência à tração vs. Volume de fibra de *hemp* incorporada (Fonte própria).

Já a Figura 38 relaciona o módulo de elasticidade dos compósitos de acordo com o volume de fibra de *hemp* incorporada.

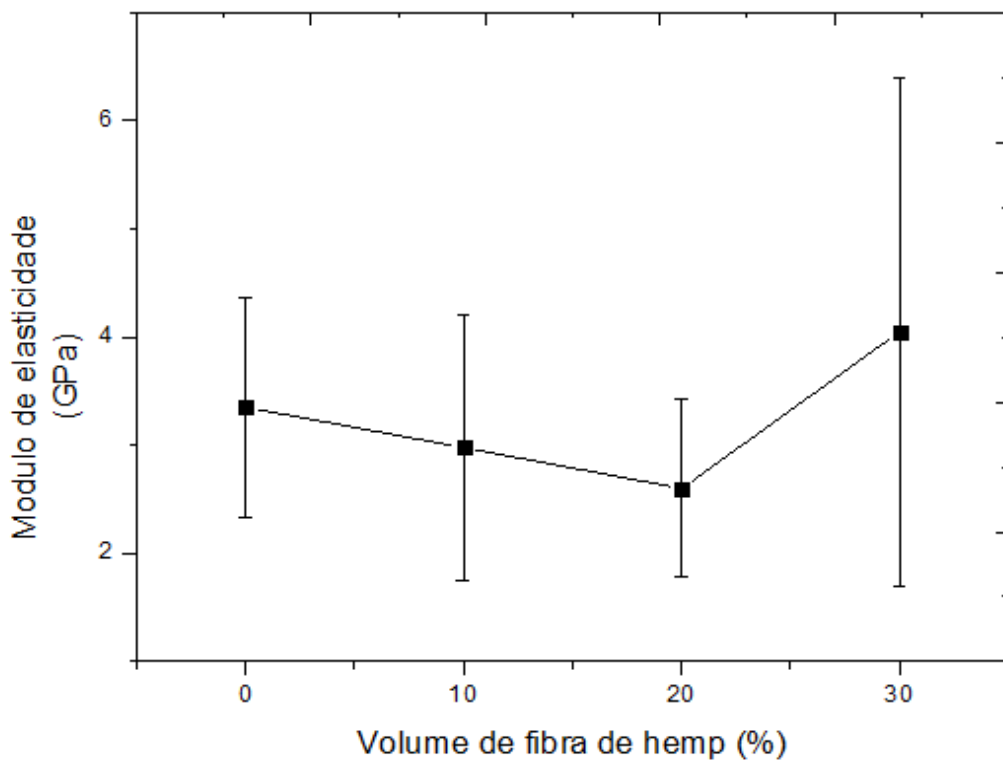


Figura 38 – Módulo elasticidade vs. Volume de fibra de *hemp* incorporada (Fonte própria).

Nessas duas figuras observa-se que tanto a resistência à tração como o módulo de elasticidade dos compósitos de matriz poliéster reforçado com fibras de *hemp*, aumentam, mas de forma não muito significativa, a partir de cargas maiores de fibras incorporadas. A diminuição dessas propriedades em cargas menores de fibra incorporada deve-se a um possível carregamento ineficiente da matriz. Em menores volumes como o de 10%, as fibras não foram distribuídas uniformemente, acarretando numa não distribuição homogênea das forças aplicadas, assim ao invés de se comportar como reforço passou a fragilizar a matriz comportando-se como falhas. Com o aumento da carga da fibra na matriz, as fibras e as tensões foram melhores distribuídas, resultando num pequeno aumento das propriedades de resistência a tração e do módulo de elasticidade.

Neves et al. (2015b), obtiveram resultados de resistência a tração e módulo elasticidade maiores aos obtidos nesse estudo, quando analisaram o comportamento mecânico, sob tração, de compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de *hemp*. Comparativamente, aos compósitos de matriz poliéster reforçados com *hemp*, os de matriz epóxi, tiveram aumento significativo e proporcional, da resistência a tração e módulo elasticidade, ao aumento da fibra incorporada. A 30% de fibra de *hemp* incorporada a matriz epóxi, a resistência à tração foi de 53.08MPa e o módulo elasticidade de 1.75GPa. Quando comparado a Rouison et al. (2005), os resultados também foram inferiores ao desses, que obtiveram uma resistência a tração de 60.2MPa e módulo elasticidade 1.74GPa, dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* a 35%.

As micrografias realizadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) possibilitaram visualizar a região da fratura do compósito, após o ensaio de tração. Essas estão ilustradas na Figura 39.

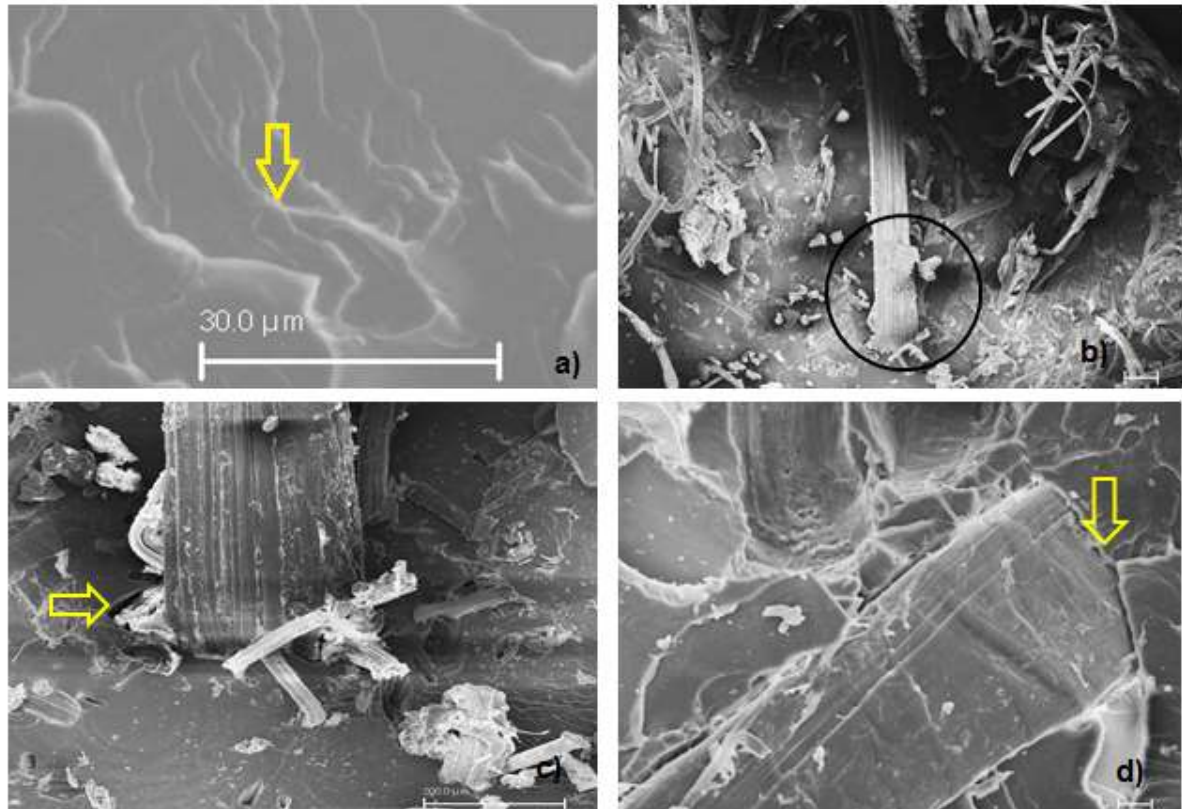


Figura 39 - Micrografia da região fractográfica dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp*, após o ensaio de tração (Fonte própria).

A micrografia referente à letra a, trata-se da região da fratura da matriz poliéster após o ensaio de tração, as regiões demarcadas pelas setas mostram as marcações deixadas na matriz após a fratura, conhecidas como “marcas de rio”, típicas de fratura frágil de materiais frágeis.

Já nas imagens b, c e d da Figura 39, pode-se observar o aspecto da fratura dos compósitos reforçados com fibras de *hemp* a 20%, após o ensaio de tração. Nota-se que as fibras, realmente não foram distribuídas de forma homogênea na matriz poliéster, tenderam a sair da matriz, devido uma baixa interação da fibra com essa, o que acarretou numa baixa tensão cisalhante interfacial. Essa baixa interação é visível quando se analisa as interfaces, nas figuras c e d, em que há uma interfase, região de afastamento entre fibra e a matriz, típica de baixas interações interfaciais. Assim, as micrografias corroboram a ideia de que uma baixa interação das fibras de *hemp* com a matriz poliéster e a não distribuição homogênea dessas fibras na matriz, estão diretamente relacionadas às não satisfatórias propriedades de tração apresentadas por esses compósitos.

6.2.2.1 Análise estatística de Weibull da resistência à tração

Os valores de resistência à tração dos compósitos testados possuem dispersões significativas, pois a fibra de *hemp* incorporada à matriz poliéster trata-se de um material natural de grande heterogeneidade, o que contribui diretamente na dispersão dos dados. Assim, esses dados foram tratados segundo o método estatístico de Weibull, a fim de analisar a confiabilidade dos dados obtidos.

A análise estatística de Weibull foi realizada utilizando 13 amostras de cada compósito com 0%, 10%, 20% e 30% de fibra de *hemp*, submetido a uma tensão durante o ensaio de tração. Inicialmente, ordenou-se os resultados experimentais das tensões de ruptura de forma crescente (da mais baixa a mais elevada), numerando-as a partir do número um até treze (número total de amostras). Após, foi aplicado às fórmulas (8) e (9), e associando os dados encontrados em coordenadas, sobre um plano cartesiano, foram gerados gráficos de distribuição de Weibull das resistências à tração dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* a 0, 10, 20 e 30%. Esses gráficos encontram-se ilustrados nas figuras 40, 41, 42 e 43.

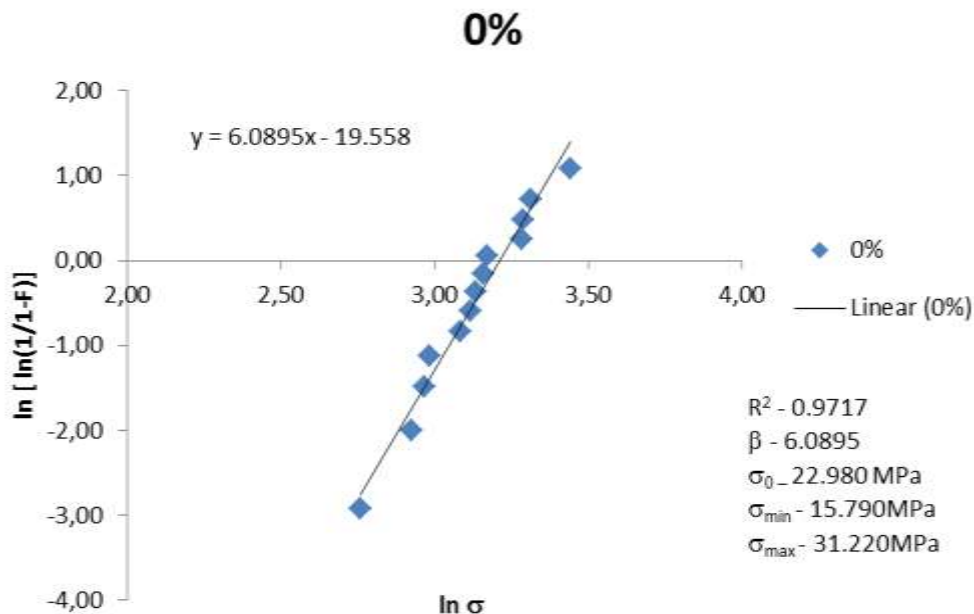


Figura 40 - Gráfico de distribuição de Weibull da resistência à tração da poliéster (Fonte própria).

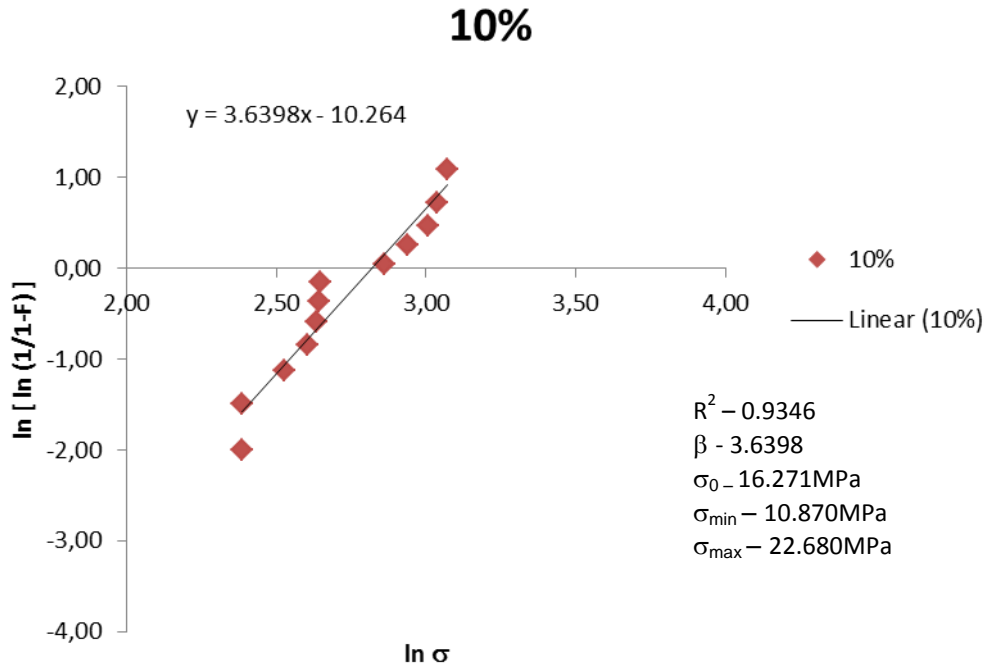


Figura 41 - Gráfico de distribuição de Weibull da resistência à tração dos compósitos reforçados com 10% de fibras de *hemp* (Fonte própria).

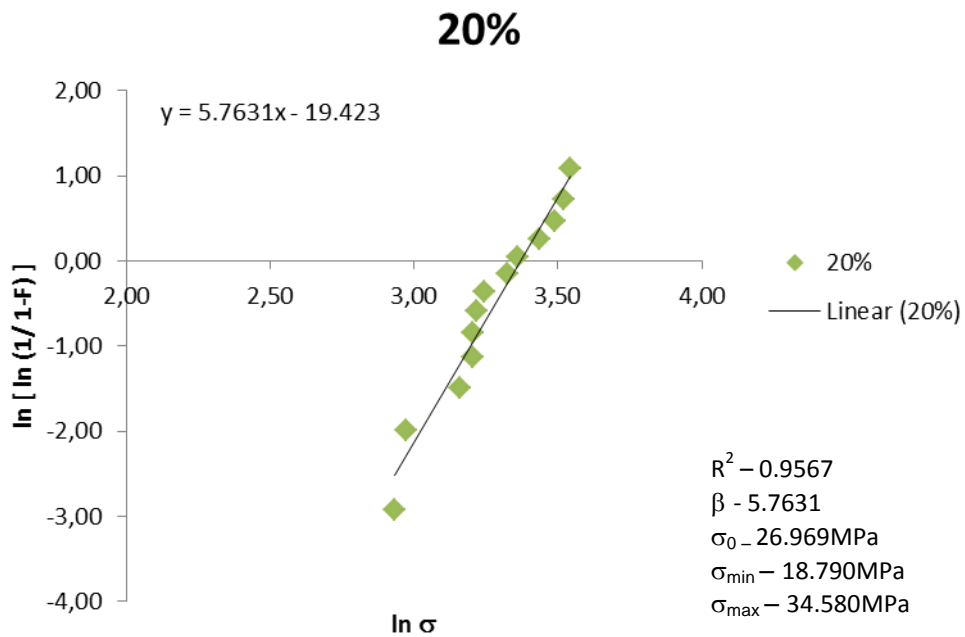


Figura 42 - Gráfico de distribuição de Weibull da resistência à tração dos compósitos reforçados com 20% de fibras de *hemp* (Fonte própria).

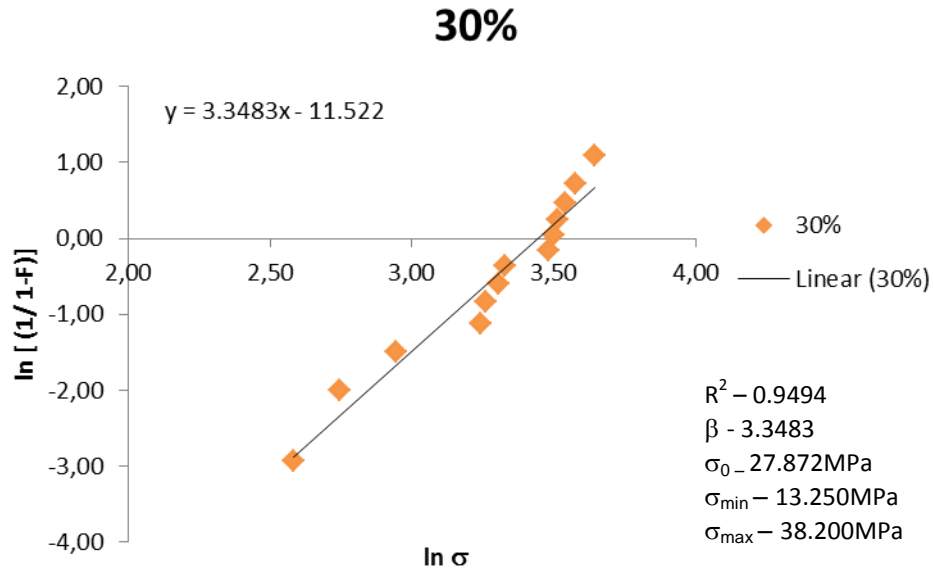


Figura 43 - Gráfico de distribuição de Weibull da resistência à tração dos compósitos reforçados com 30% de fibras de *hemp* (Fonte própria).

A partir da equação das retas da regressão linear, definida em cada gráfico de distribuição, os parâmetros de Weibull foram determinados. Aplicando-os na fórmula (10), a tensão característica também foi definida. Esses dados encontram-se resumidos na tabela 11, abaixo.

Tabela 8- Parâmetros de Weibull da resistência à tração e tensão característica, dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* à 0,10,20 e 30%.

Amostras	Módulo de Weibull (β)	Tensão característica (σ) MPa	Coefficiente de correlação (R^2)
0%	6.0895	24.823	0.9717
10%	3.6398	16.776	0.9346
20%	5.7631	29.085	0.9567
30%	3.3483	31.223	0.9494

Observa-se na Tabela 11 que os módulos de Weibull variam aproximadamente entre 3.3 a 6.1, o que é característico de materiais frágeis, em que o β varia de 0.5 a 15 (Carvalho, 2007). As amostras testadas, as sem fibras e com 20% de fibras de *hemp*, apresentaram valores de β elevados, aproximadamente 6.1 e 5.8, respectivamente, o que indica pequena variabilidade dos resultados de tensão de ruptura, o que expressa satisfatória confiabilidade desse material a esses níveis de tensão. Já as amostras de, 10 e 30% de fibras de *hemp*, apresentaram menores

valores de β , aproximadamente 3.6 e 3.3, respectivamente, o que indica uma maior dispersão dos valores da tensão de ruptura, não demonstrando satisfatória confiabilidade desses dados.

As tensões características dos compósitos aumentam com o aumento da porcentagem de fibra incorporada, com exceção dos compósitos reforçados com 10% de fibra, que teve sua tensão característica diminuída com a incorporação de fibra. A amostra de 30% de fibra de *hemp*, apresentou maior tensão característica (aproximadamente 31MPa), o que significa que 63.3% desses compósitos apresentarão uma tensão de ruptura igual ou superior a essa.

Quanto aos valores do coeficiente de regressão linear (R^2), quanto mais próximo de 1, melhor a distribuição dos dados analisados e a reta da regressão linear. Valores acima de 0.95 são considerados satisfatórios, assim, observa-se que as amostras sem fibra e com 20% de fibras de *hemp*, possuem valores de R superiores a 0.95, logo melhor a distribuição dos dados analisados e suas retas de regressão linear, como pode ser observado na Figura 44.

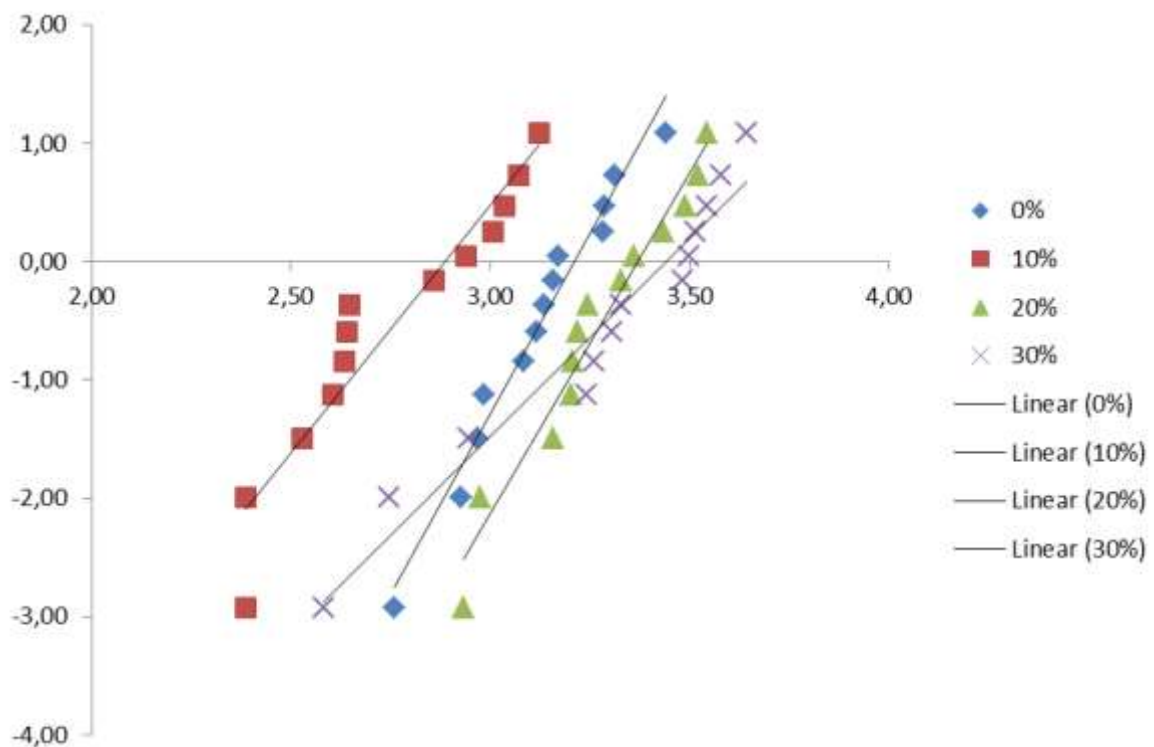


Figura 44 - Comparativo das curvas de distribuição de Weibull, das resistências à tração, dos compósitos de matriz poliéster reforçados com 0, 10, 20 e 30% de fibras de *hemp* (Fonte própria).

Analisando comparativamente as curvas da Figura 45 e correlacionando os parâmetros de Weibull e as tensões características, determinadas, observa-se que as amostras reforçadas com 20% de fibras de *hemp*, apresentaram maior módulo de

Weibull, melhor distribuição dos dados sobre a reta de regressão linear, maior inclinação da curva em relação ao eixo vertical, além de ter apresentado uma tensão característica bem próxima a máxima obtida, que foi aproximadamente de 31MPa das amostras de 30%. Essas apresentaram maior tensão característica, mas a grande dispersão dos dados expressa uma maior heterogeneidade do material, logo baixa confiabilidade.

6.2.3 Flexão

Após o ensaio à flexão por três pontos numa máquina universal INSTRON, modelo 5582 do LAMAV/UENF, os aspectos macroscópicos dos corpos de prova podem ser observados na Figura 45.

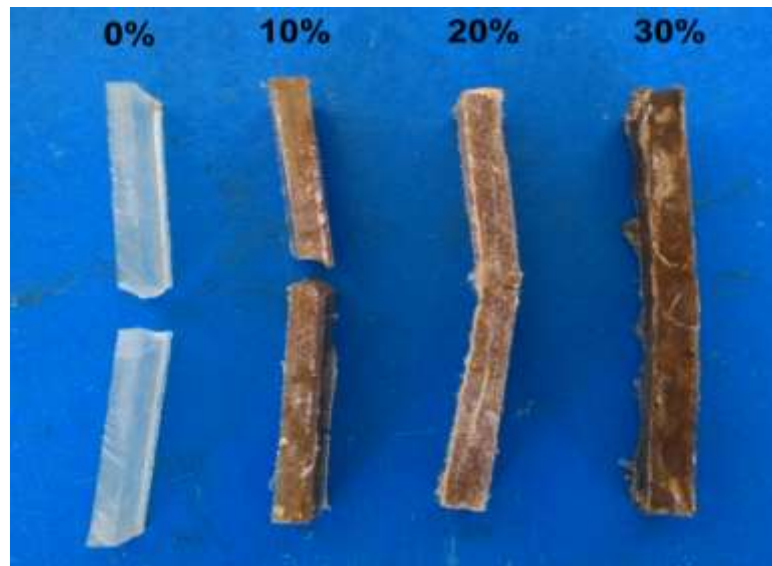


Figura 45 - Corpos de prova de flexão de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* em 0, 10, 20 e 30% (Fonte própria).

Inicialmente, foram obtidos pelo software da máquina alguns dados preliminares como a relação entre a força (N) aplicada em função da extensão de flexão (mm) dos corpos de prova durante o ensaio. Esses podem ser observados na Figura 46.

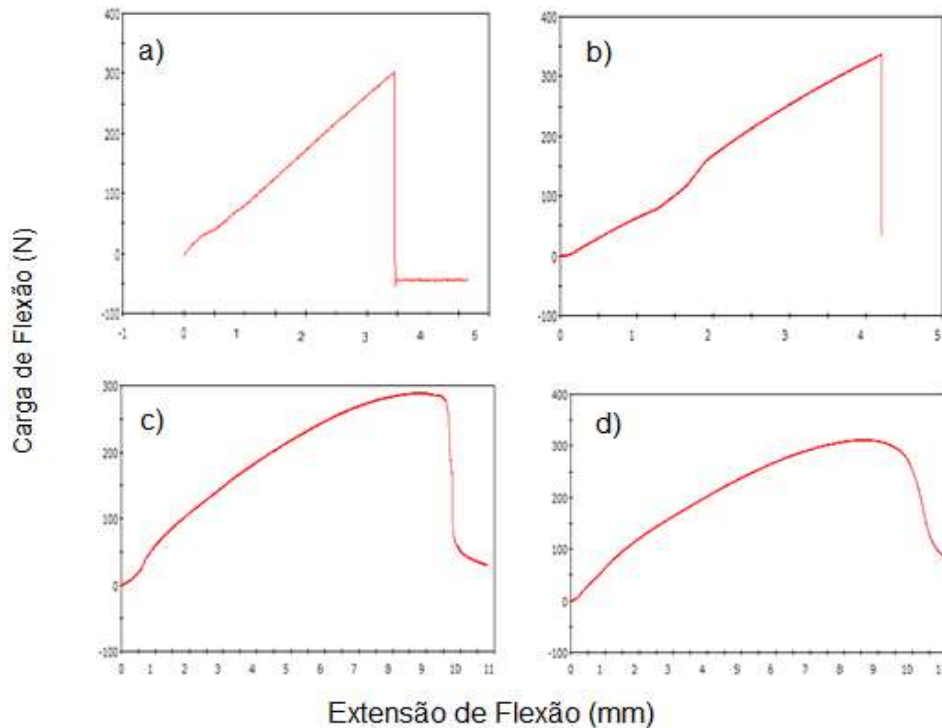


Figura 46 - Curvas de carga vs. Extensão de flexão obtidas no ensaio de flexão dos corpos de matriz poliéster a) 0% reforçados com fibras de *hemp* à b) 10%, c) 20% e d) 30% (Fonte própria).

Analisando esses dados preliminares observa-se que, como esperado, a curva de flexão da matriz poliéster sem a adição da fibra de *hemp* possui um comportamento linear, típico de materiais frágeis, que quando atingem o ponto máximo de resistência rompem-se subitamente acarretando na queda da carga aplicada. Com a adição da fibra esse comportamento linear modifica-se, mas não de forma proporcional ao aumento de carga de fibra, como esperado.

A partir desses resultados preliminares aplicados às fórmulas (5) e (6), respectivamente, foi possível o cálculo de valores representativos da tensão máxima à flexão e do módulo de elasticidade à flexão desse novo material. A Tabela 12 compila os resultados encontrados para cada volume de fibra incorporada.

Tabela 9 - Valores da Tensão máxima à flexão (MPa) e a módulo elasticidade à flexão (GPa) em função do volume fração de fibra de *hemp*.

Volume de fibra de <i>hemp</i> (%)	Tensão máxima à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade à flexão (GPa)
0	50.31 ± 6.02	1.46 ± 0.07
10	54.58 ± 7.53	2.85 ± 0.70
20	60.06 ± 8.08	1.86 ± 0.62
30	49.09 ± 4.96	1.22 ± 0.25

Conforme esses resultados, a Figura 47 relaciona a tensão máxima à flexão (MPa) com o volume fração de fibra de *hemp* incorporada à matriz poliéster.

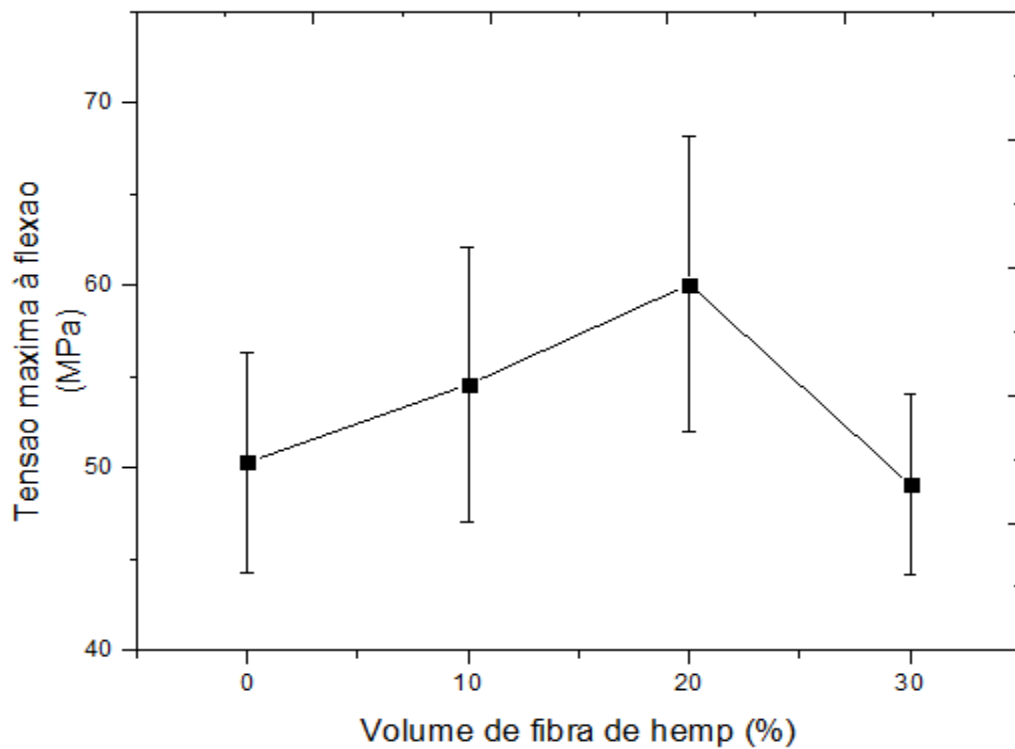


Figura 47 - Tensão máxima à flexão vs. volume de fibra de *hemp* incorporada (Fonte própria).

A Figura 48 relaciona o módulo elasticidade à flexão (GPa) de acordo com o aumento do volume de fibra de *hemp* incorporada à matriz poliéster.

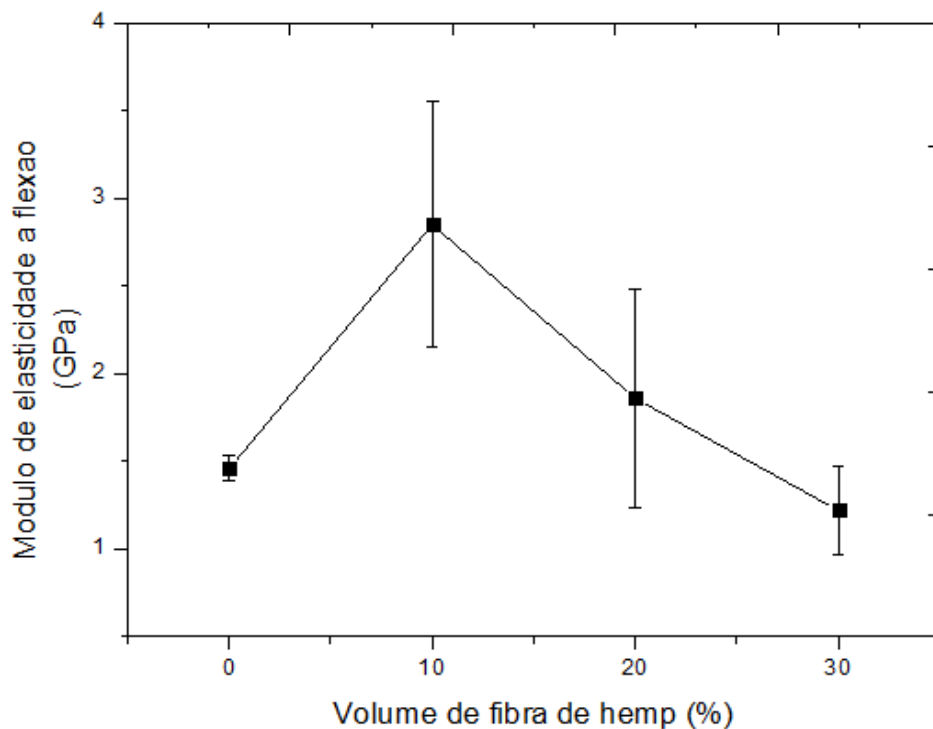


Figura 48 - Módulo elasticidade à flexão vs. volume de fibra de *hemp* incorporada (Fonte própria).

Analisando os gráficos relativos as propriedades de flexão observa-se que a tensão máxima à flexão aumenta até um volume de 20% de fibra, acima desse volume essa tensão diminuiu, não correspondendo a perspectiva de que com o aumento de fibra incorporada a tensão máxima à flexão proporcionalmente aumentaria. Um comportamento semelhante pode ser observado com o módulo elasticidade, que aumentou num volume de 10% e diminuiu gradativamente nos volumes de 20 e 30%. Esse comportamento pode ser explicado por uma não distribuição homogênea das fibra na matriz, que não possibilitaram a transferência homogênea das forças, atuando como falhas fragilizando a matriz.

A não homogeneidade dessas fibras na matriz podem ser observadas nas micrografias da região fractográfica dos corpos após o ensaio de flexão. Essas imagens encontram-se na Figura 49.

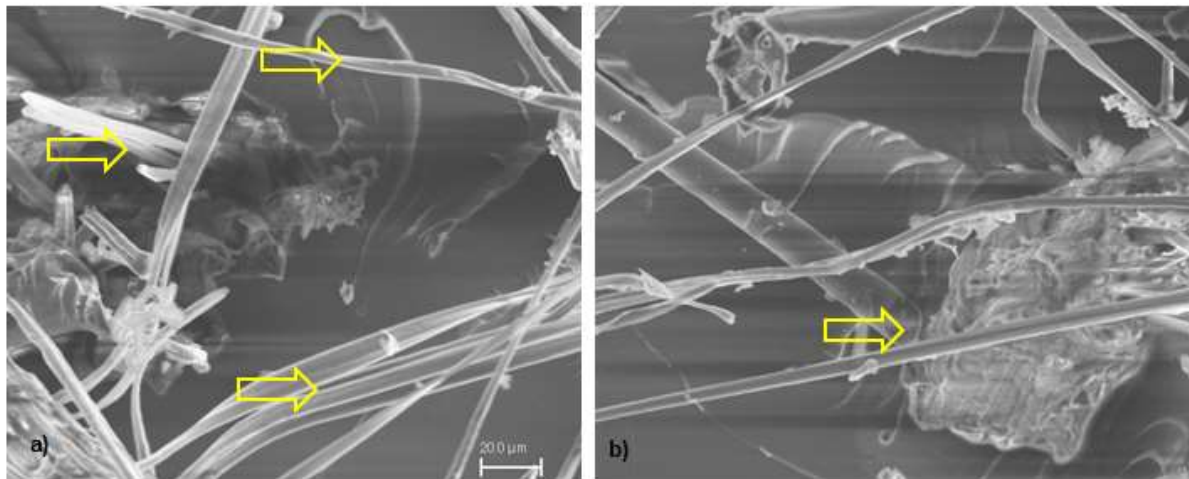


Figura 49- Micrografia da região da fratura de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* a 30%, após ensaio de flexão (Fonte própria).

Observa-se na figura 49 que além de não estarem homogeneamente distribuídas na matriz poliéster, as fibras de *hemp* foram lançadas da matriz de forma desordenada, após o ensaio de flexão. Uma deficiente interação da fibra com a matriz, acarretando numa baixa tensão interfacial, justificam o laçamento dessas fibras. Uma deficiente interação interfacial da fibra/matriz e uma não distribuição homogênea dessas fibras na matriz poliéster, estão estritamente relacionadas as propriedades de flexão desse novo material, que comportou-se como um material de baixa rigidez.

Rouison et al. (2005) quando analisaram o comportamento mecânico de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp*, obtiveram resultados satisfatórios das propriedades de flexão, como 112.90MPa de resistência a flexão e 6.38 GPa de módulo elasticidade, a um volume de 35% de fibra incorporada. Sébe

et al. (2000), também obtiveram resultados satisfatórios dessas propriedades, quando analisaram compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* a 36%. A resistência à flexão obtida foi de 115MPa e o módulo elasticidade à flexão de 7.8GPa. Esses compósitos analisados tiveram rigidez satisfatória, já os avaliados nesse estudo, apresentaram baixa rigidez, comportando-se como material frágil. A diferença desse estudo dos de Rouison et al. (2005) e Sébe et al. (2000), está na forma de moldagem dos compósitos analisados, esses utilizaram a técnica de transferência de resina (RTM), já o estudo em questão moldou manualmente suas amostras, o que pode ter favorecido a não distribuição homogênea das fibras na matriz, gerando propriedades de flexão não satisfatórias, quando comparadas a outros estudos.

6.2.4 Impacto charpy

Após a realização do ensaio de impacto charpy na Pantec pendulum, os resultados obtidos foram correlacionados na equação (7) e as energias de impacto Charpy foram obtidas e encontram-se expressas na Tabela 13.

Tabela 10 - Energia de impacto charpy e relação ao volume fração de fibra de *hemp*

Volume de fibra de <i>hemp</i> (%)	Energia de impacto Charpy (J/m)
0	15.75 ± 3.27
10	16.08 ± 0.63
20	31.23 ± 7.93
30	49.16 ± 9.56

A Figura 50 mostra a curva de variação de energia de impacto Charpy de compósitos de matriz poliéster reforçada com diferentes volumes de fibras de *hemp*.

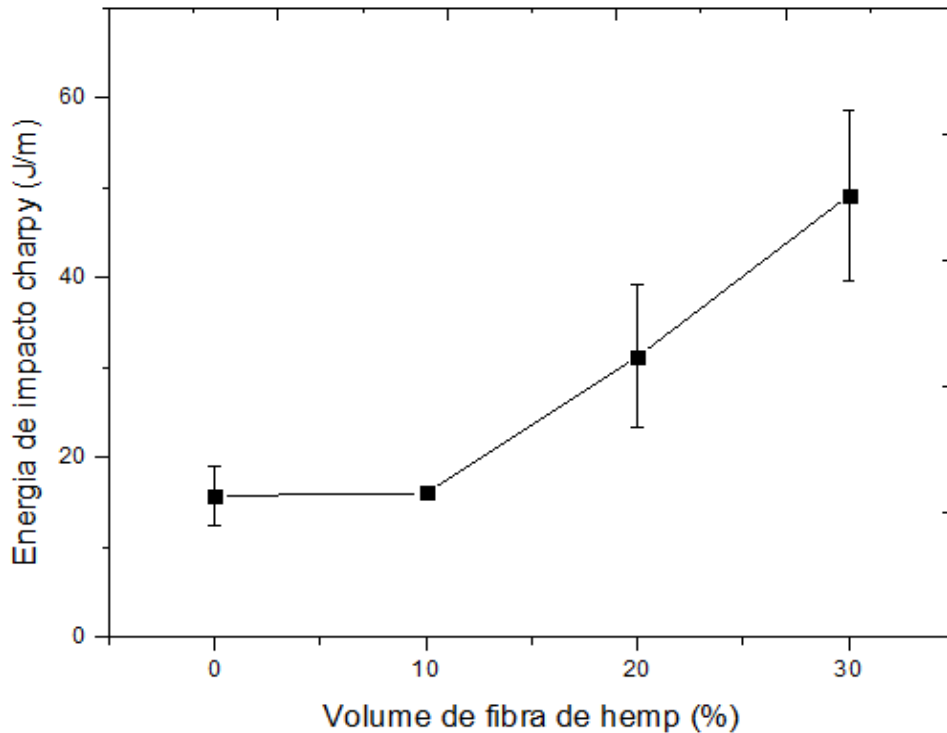


Figura 50 - Variação da energia de impacto Charpy em relação ao volume de fibra de *hemp* incorporada (Fonte própria).

A curva acima mostra que a incorporação de fibra *hemp* na matriz poliéster aumenta consideravelmente a tenacidade ao entalhe dos compósitos, uma vez que, a energia de impacto tendeu a aumentar proporcionalmente ao aumento da quantidade de fibra incorporada. Este resultado, de um modo geral já era esperado, pois o reforço de fibras, tanto sintéticas quanto naturais, reconhecidamente aumenta a energia de impacto de compósitos com matriz polimérica (Fu et al., 1999). A interface relativamente baixa entre uma fibra natural hidrofílica e uma matriz polimérica hidrofóbica, contribuiu para uma transferência de carga ineficaz da matriz para fibra. Esta característica permite que o sistema absorva mais energia devido à flexibilidade da fibra que desliza para fora da matriz, o que amplifica a energia necessária para a ruptura da amostra, pois grande energia deve ser gasta no descolamento das fibras ramificando a trinca e assim deslocando-as da matriz (Monteiro et al., 2006b). O deslocamento das fibras e a interface fibra/matriz podem ser observados nas micrografias feitas da região fractográfica, de corpos com 30% de fibras incorporadas, após o ensaio de impacto Charpy, figura 51.

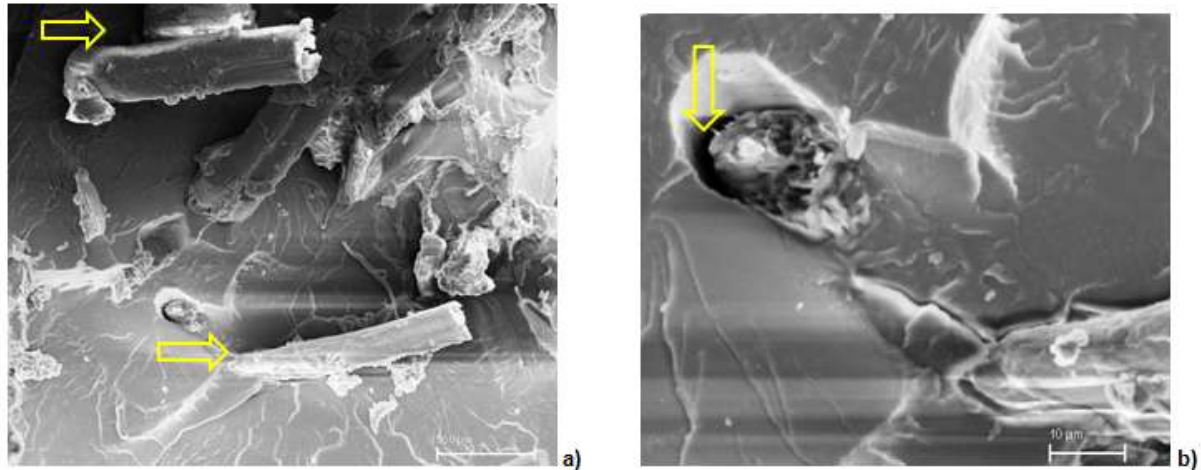


Figura 51 - Micrografia da região fractográfica de compósitos de matriz poliéster reforçados com 30% de fibras de *hemp*, após impacto charpy (Fonte própria).

Observa-se na micrografia a, da figura 51a, o deslocamento das fibras de *hemp* da matriz poliéster após o ensaio de impacto, e na 51b, o vazio proveniente do arrancamento da fibra da matriz poliéster, durante o ensaio de impacto. Na figura 51b, além do vazio deixado após o arrancamento da fibra, observa-se também a presença de um afastamento entre a fibra e a matriz, típico de uma baixa interação interfacial, que contribui para o deslocamento das fibras ou o arrancamento delas, durante o ensaio. Assim, além da ineficiência na transferência de carga da matriz para a fibra, os vazios, deixados pelo arrancamento das fibras, podem funcionar como interruptores da propagação de trincas, pois ao se propagarem dentro desses vazios, diminui-se a propagação dessas por todo o material, o que também contribui para o aumento da resistência ao impacto, desse novo material compósito reforçado com fibras de *hemp*.

Os aspectos macroscópicos dos corpos rompidos pelo teste de impacto Charpy, estão ilustrados na figura 52.

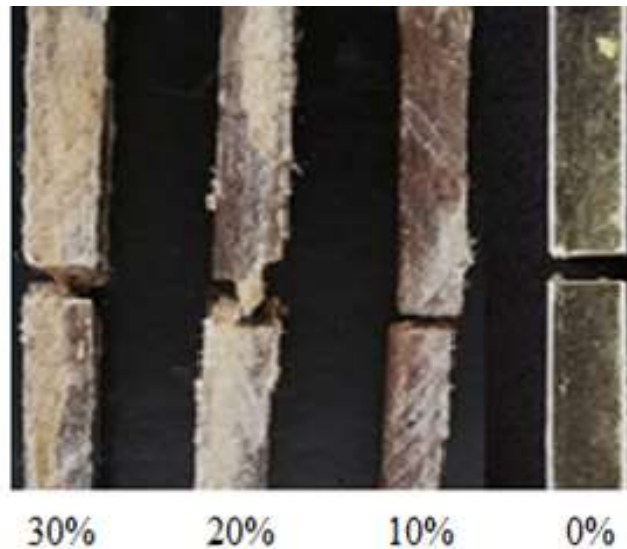


Figura 52 - Corpos de prova rompidos, após ensaio de impacto charpy (Fonte própria).

Nesta figura nota-se que a incorporação de fibras resultou numa forma de ruptura completamente diferente em comparação a poliéster pura (0% de fibra), onde ocorre uma ruptura transversal total. Quanto maior a incorporação de fibra de *hemp* à matriz poliéster, maior o desvio na propagação das trincas transversais ao corpo, logo maior a resistência ao impacto nos mesmos.

Quando comparado a outros estudos, como o de Rouison et al. (2005) e Sébe et al. (2000), o estudo em questão apresentou maiores valores de energia de impacto, numa percentagem de 30% de fibra incorporada. Rouison et al, (2005), em 35% de fibra de *hemp* incorporada obtiveram um valor de 14.2 KJ/m^2 , já Sébe et al. (2000), à 36% de fibra, encontraram 14.8 KJ/m^2 . Possivelmente, os satisfatórios valores encontrados, nesse estudo quanto à energia de impacto dos compósitos analisados, deram-se em virtude de uma prejudicada adesão fibra/matriz, como já discutido.

6.3 Biotratamento

Durante o processo de biotratamento das fibras de *hemp* utilizando *Bacillus* sp SMIA-2, foram medidas a densidade óptica do meio, o pH e a atividade da celulase (avicelase).

Bacillus sp. SMIA-2 apresentou taxa de crescimento muito rápida aumentando progressivamente em relação ao tempo de cultivo até o tempo de 168

horas. Após este tempo, a taxa de crescimento permaneceu inalterada até 244 horas e a partir deste tempo a densidade ótica declinou (Figura 53).

O pH do meio de maceração aumentou com o início do desenvolvimento microbiano, provavelmente devido ao consumo de nitrogênio orgânico, como aminoácidos e peptídeos decorrentes da utilização da água de maceração de milho, e estabilizou próximo a 8,5 em 72 horas de incubação da cultura. Posteriormente, os valores do pH do meio de maceração se mantiveram em aproximadamente 8,5 até o final da fermentação. Segundo Ming Chu (1992) tanto a acidificação como a alcalinização do meio de cultura durante o processo de maceração, podem estar diretamente ligadas ao consumo do substrato. Quando íons amônio estão sendo utilizados, o meio torna-se mais ácido, já quando o nitrogênio orgânico (aminoácidos e peptídeos) está sendo assimilado, o meio torna-se alcalino.

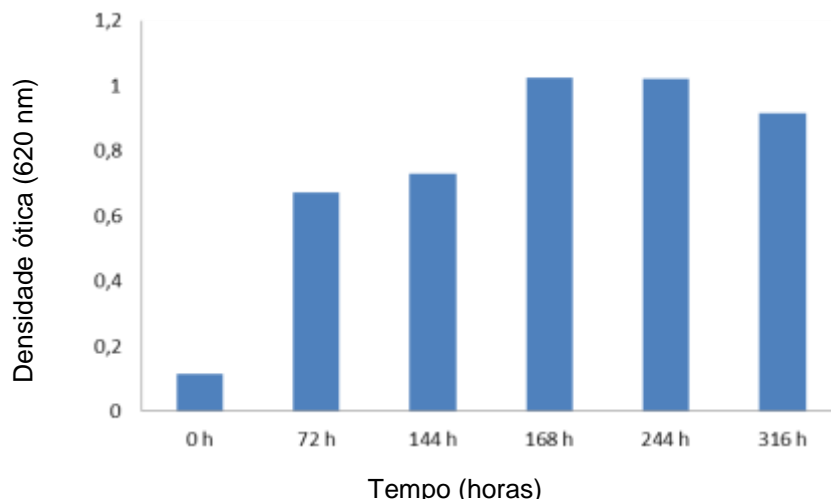


Figura 53 - Perfil do crescimento de *Bacillus* sp SMIA-2 no meio de maceração (Fonte própria)

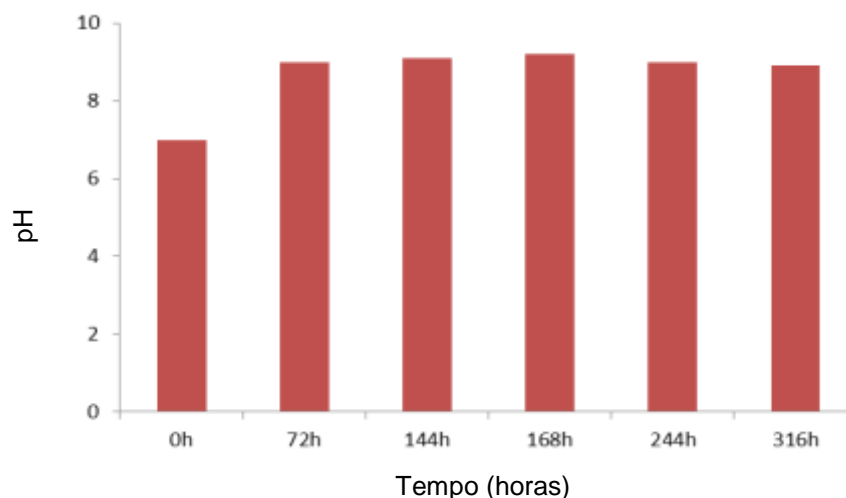


Figura 54- Variação do pH do meio durante o processo de maceração das fibras de *hemp* por *Bacillus* sp SMIA-2 (Fonte própria).

Considerando que, a decomposição da celulose ou sua degradação requer a ação das exoglucanases (avicelase), que atuam na região externa da celulose atacando as extremidades da molécula liberando as celobioses que serão clivadas em duas moléculas de glicose (Soetaert e Vandamm, 2009; Martins et al., 2008), a comprovação da atividade da avicelase (que atua sobre a celulose insolúvel) pode significar degradação das celuloses presentes na parede celular das fibras de *hemp*. Assim, a atividade da avicelase foi determinada pelo método do ácido-3,5-dinitrosalicílico (DNS), que mensurou os açúcares redutores liberados, durante o processo de maceração. A atividade da avicelase foi medida após 120h, 144 h, 168 e após 240 h de maceração e definida como Unidades (μmol de glicose) por mg de proteína. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 55.

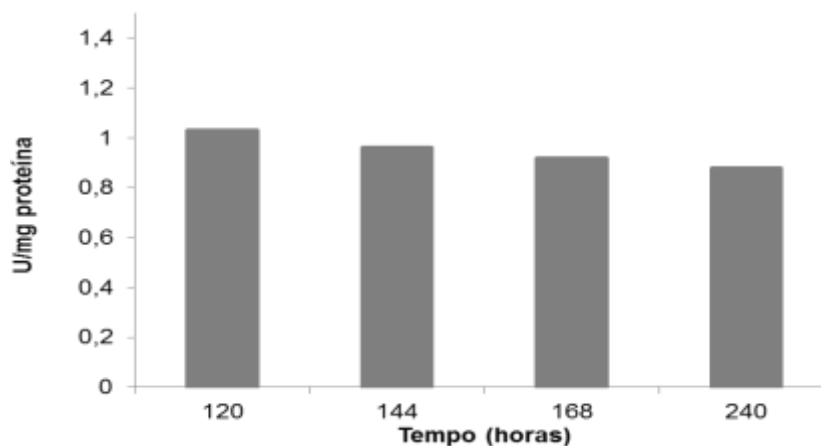


Figura 55- Atividade da avicelase durante o biotratamento das fibras de *hemp* (Fonte própria).

A maior atividade da avicelase foi obtida após 120 h (6^o dia) de incubação da cultura, com valores de 1,03 U/ mg proteína. A partir desse momento a atividade da enzima foi diminuindo gradativamente até 240 h de incubação da cultura.

Ladeira et al. (2015), em estudo analisaram as atividades das celulases, inclusive a da avicelase, produzidas pelo *Bacillus* sp. SMIA-2 usando como fonte de carbono o bagaço de cana. O *Bacillus* sp. SMIA- 2 cresceu rapidamente em culturas agitadas e mantidas a temperatura de 50°C e expressou níveis máximos de atividade da avicelase de 0.83U/mL em 120 horas de fermentação. Nesse estudo a atividade da avicelase em U/ml após 120 h de maceração, foi de 0,46. Mesmo a fibra de *hemp* tendo maior concentração de celulose na sua parede celular, de acordo com Shahzad (2011) numa média de 75%, do que o bagaço de cana, que possui 55% de acordo com Satynarayana et al. (2007), a produção da avicelase foi maior quando a fonte de carbono utilizada foi o bagaço de cana.

6.3. 1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), das fibras biotratadas e não biotratadas

As fibras biotratadas por maceração bacteriana após 316 horas (13 dias) e as não biotratadas, foram colocadas na estufa por 24 horas a uma temperatura de 70°C. Os aspectos macroscópicos dessas fibras podem ser observados na figura 56, a seguir.



Figura 56 - Aspectos macroscópicos da fibra não biotratada e da fibra biotratada (316 h) (Fonte própria).

É nítida a forma mais compactada das fibras após o biotratamento. Para maiores definições comparativas os aspectos estruturais podem ser melhores analisados através das micrografias da Figura 57.

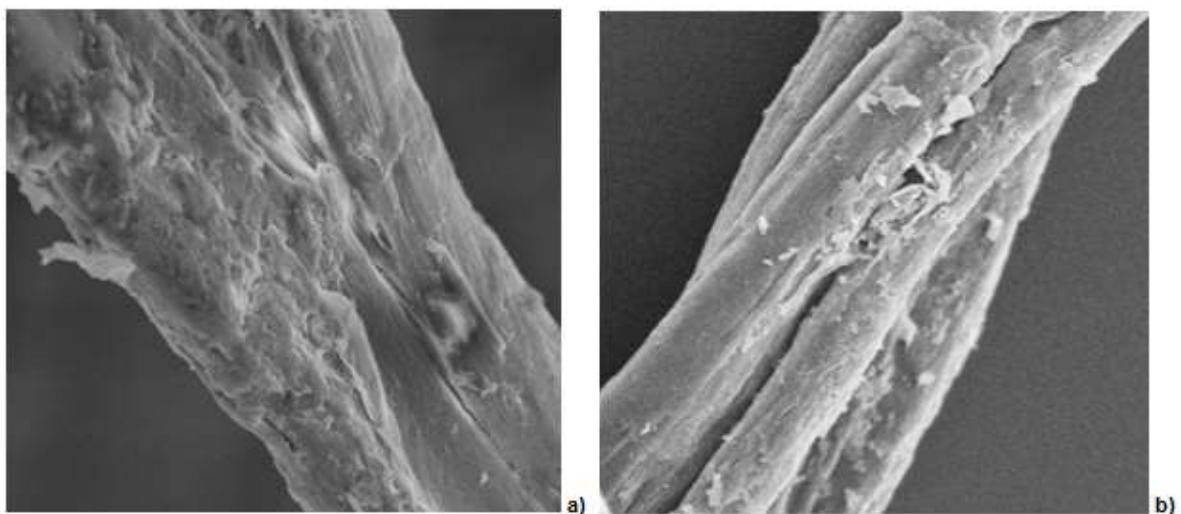


Figura 57 - Micrografias das fibras a) não biotratadas e b) biotratadas (Fonte própria).

Observa-se nessas imagens da superfície das fibras que a fibra após biotratamento aparece com menos impurezas superficiais e com uma superfície menos heterogênea e áspera, mas ainda com certa rugosidade. As fibrilas de celulose podem ser claramente visíveis na imagem da fibra biotratada, o que sugere que o biotratamento mostrou a parede celular primária da fibra, assim os feixes de fibra foram separados em fibrilas de celulose, aumentando sua área de superfície. O que pode facilitar as ligações da fibra com a matriz, favorecendo uma melhor interação interfacial fibra/matriz.

Troedec et al. (2011), compararam através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), três tipos de tratamentos químicos sobre os aspectos morfológicos das fibras de *hemp*. O primeiro foi um tratamento alcalino com NaOH, o outro com EDTA e o último com PEI (Polietileno Imina). A figura 58, compara as imagens obtidas no estudo de Troedec et al. (2011) com a imagem da fibra biotratada, nesse estudo.

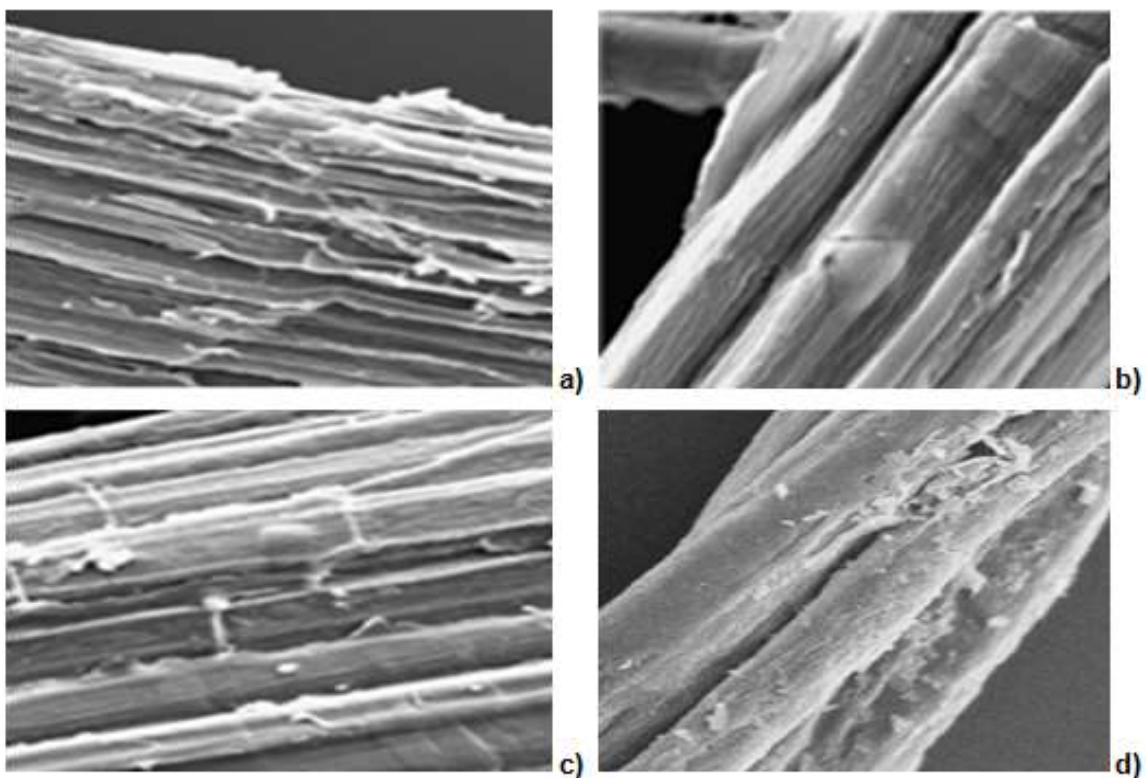


Figura 58 – Fibras tratadas com a) NaOH, b) EDTA, c) PEI (Adaptado de Troedec et al. 2011) e d) biotratadas com *Bacillus* sp. SMIA-2 (Fonte própria).

Comparando as imagens das fibras, após os tratamentos realizados por Troedec et al. (2011) e as biotratadas por maceração bacteriana nesse estudo, observa-se que, o que os diferenciam são os diferentes níveis de alcance do

tratamento na parede da fibra. O NaOH (a) e o PEI (c), expõem o primeiro nível da parede celular secundária, onde as fibrilas são orientadas na direção axial, ligadas a lignina e hemicelulose. Já o EDTA (b) e o biotratamento (d), mostraram a parede celular primária, onde as fibrilas de celulose encontram-se dispersas numa matriz de pectinas, hemicelulose, ligninas e proteínas. O feixe da fibra foi separado em fibrilas promovendo um aumento na área de superfície da fibra, o que poderá contribuir para uma melhor interação da fibra com a matriz. O biotratamento diferiu do tratamento com EDTA no que diz respeito a características superficiais da fibra, pois após o biotratamento as fibras mantiveram uma superfície áspera e rugosa, diferente de quando tratadas com o EDTA, que deixou a fibra mais homogênea e lisa. Essas rugosidades superficiais, segundo Monteiro et al. (2006a), podem ser consideradas pontos positivos no que diz respeito interação fibra/matriz, por aumentarem a área superficial da fibra, contribuindo assim para uma melhor interação física da fibra com a matriz.

Diferente dos tratamentos químicos, como o EDTA, o biotratamento além de um processo de baixo custo, também gera baixo impacto ambiental o que torna viável sua utilização em escala industrial, no processo tecnológico de modificação das fibras utilizadas em novos materiais compósitos.

6.3. 2 Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As fibras biotratadas por maceração bacteriana após 316 horas e as não biotratadas, foram analisadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e então comparadas, a fim de avaliar a eficiência do processo de modificação da fibra pelo biotratamento proposto. O espectrograma da fibra de *hemp*, não biotratada e biotratada, gerados, encontram-se ilustrados na Figura 59.

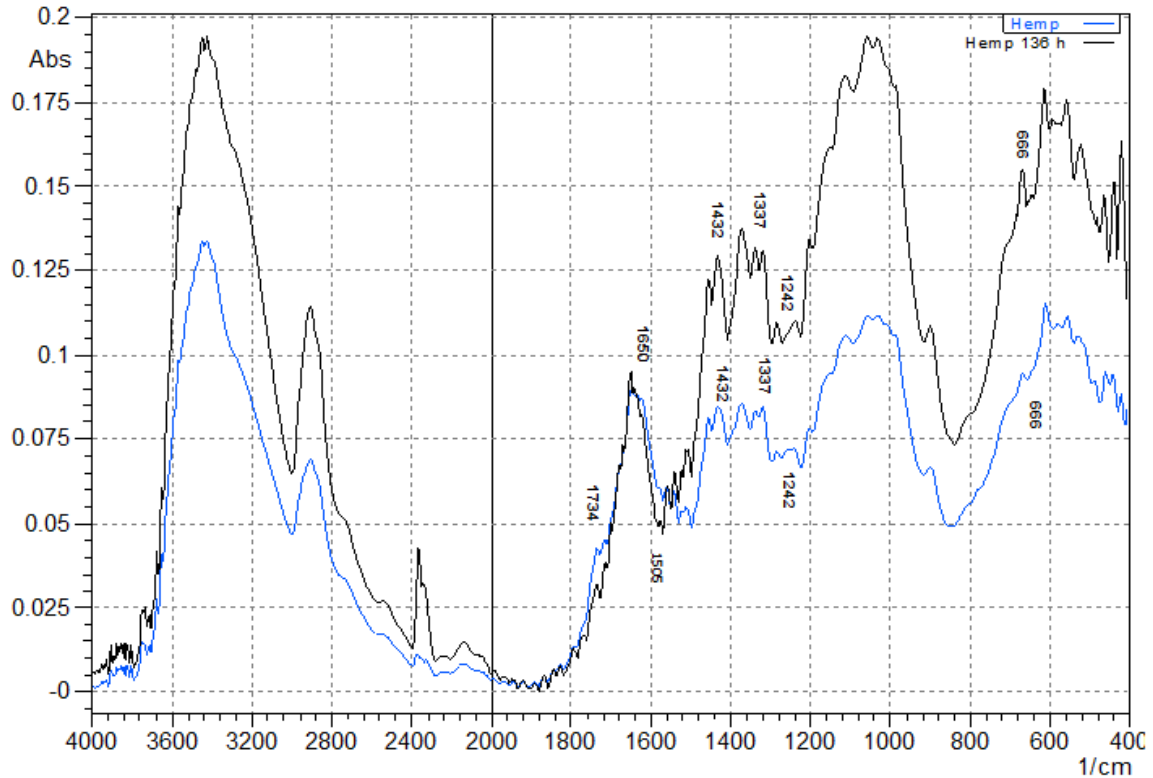


Figura 59 – Espectrogramas de absorvância da fibra biotrada vs. fibra não biotrada (Fonte própria).

Observa-se que os espectros gerados são típicos de fibras lignocelulósicas, especificamente de fibras de *hemp*, pois quando comparados aos espectros obtidos por Han e Gong (2014), identifica-se bandas de absorção com picos característicos coincidentes num mesmo comprimento de onda. Assim, a análise teve como ponto norteador os espectros de Han e Gong (2014) e para comparar a modificação, utilizou-se o espectro da fibra não biotrada. Alguns comprimentos de ondas, típicos de vibrações de ligações características de alguns grupos, foram analisados quanto à energia retida por esses, na fibra não biotrada e após o biotratamento. As bandas analisadas encontram-se identificadas no gráfico da Figura 57. A banda no comprimento de onda de 1734cm^{-1} é atribuída à vibração do grupo carbonila da hemicelulose ($\text{C}=\text{O}$); no de 1650cm^{-1} às ligações do grupamento ($-\text{COO}$) presentes nas pectinas; no de 1505cm^{-1} , as ligações ($\text{C}=\text{C}$) do alongamento aromático simétrico presentes na estrutura da lignina; no de 1432cm^{-1} , aos grupamentos ($-\text{CH}_2$) com curvatura simétrica ($\text{C}=\text{C}$), dos alongamentos de grupos aromáticos presentes em pectinas, ligninas e hemicelulose, cálcio e pectatos. Já as bandas presentes no comprimento de onda de 1337cm^{-1} estão relacionadas às ligações ($\text{C}-\text{O}$) do anel aromático das celulosas; no de 1242cm^{-1} , atribuído à vibração da ligação ($\text{C}-\text{O}$) do grupamento arilo das ligninas. A banda relativa ao comprimento de onda de

666cm^{-1} está relacionada às vibrações do grupamento (C-OH), presentes também nas celulosas.

Comparando as absorvâncias dos comprimentos de onda analisados, da fibra não biotratada com as da fibra biotratada, observou-se que no pico de 1650cm^{-1} as absorvâncias não modificaram, logo não houve modificação desse grupamento após o biotratamento. Assim, foi possível calcular a relação de intensidade dos outros grupamentos que tiveram suas absorvâncias modificadas após o processo, em relação à absorvância do grupamento (–COO).

A Tabela 16 resume as relações de intensidade encontradas para cada grupamento, antes e após o biotratamento.

Tabela 11- Relação de intensidade dos grupamentos, antes e após biotratamento.

	$I_{\text{C-OO/C=O}}$ 1734 cm^{-1}	$I_{\text{C-OO/C=C}}$ 1505 cm^{-1}	$I_{\text{C-OO/CH}_2}$ 1432 cm^{-1}	$I_{\text{C-OO/C-O}}$ 1337 cm^{-1}	$I_{\text{C-OO/C-O}}$ 1242 cm^{-1}	$I_{\text{C-OO/C-OH}}$ 666 cm^{-1}
Fibra não biotratada	2.1	1,7	1.0	1.1	1.2	0.9
Fibra biotratada	2.8	1.3	0.7	0.7	0.8	0.6

Fica claro na tabela, que a relação de intensidade tendeu a diminuir após o processo de biomodificação, confirmando a ideia de que esse bioprocessos foi eficiente na retirada parcial de alguns componentes da parede celular da fibra. Associando e comparando a relação de intensidade dos grupamentos característicos da lignina, pectina e celulose, da fibra não tratada e da biotratada, pode-se afirmar que houve remoção parcial desses componentes uma vez que, houve uma diminuição da relação de intensidade após o biotratamento.

A relação de intensidade só aumentou após o biotratamento em relação ao grupamento (C=O), presentes na hemicelulose. Mas não significa que a hemicelulose não possa ter sido também parcialmente removida, pois a relação de intensidade também diminuiu para os grupamentos (CH₂), que também estão presentes nas hemiceluloses.

Essa análise de infravermelho permitiu confirmar o que foi observado nas micrografias, que a parede da fibra foi modificada tornando possível visualizar as fibrilas de celulose na parede primária da fibra. Além de aumentar a superfície de contato acredita-se que esse biotratamento, removendo alguns grupamentos, como os C-OH, típico das celulosas, podem modificar a hidrofiliidade da fibra tornando-a menos hidrofílica, logo melhor compatível com a matriz poliéster.

7 Conclusão

As fibras de *hemp* caracterizadas nesse estudo mantiveram características comuns de fibras naturais como, baixas densidades, em torno de 0.952cm^3 , superfícies ásperas, irregulares e heterogêneas. Seu tamanho e diâmetro diferiram dos já reportados pela literatura, uma vez que, apresentaram 0.042mm de diâmetro e 76.6mm de comprimento.

Os compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* quando submetidos à tração comportaram-se como materiais frágeis de baixa resistência, em torno de 25.44MPa , nos compósitos reforçados com 30% de fibra.

Os dados de resistência à tração foram tratados pela análise estatística de Weibull, que permitiu compreender que os compósitos reforçados com 20% de fibras de *hemp*, geraram dados menos dispersos, quando comparados aos obtidos com os compósitos de 10% e 30%, além de uma tensão crítica bem próxima a máxima encontrada, o que expressa uma menor heterogeneidade do material analisado, logo uma maior confiabilidade dos dados obtidos.

O material diante a flexão apresentou baixa rigidez, com uma resistência à flexão máxima de 60.06MPa à 20% de fibra incorporada. Mas já sob impacto apresentou satisfatória tenacidade, com uma energia de resistência ao impacto em torno de 49.16J/m num volume de 30% de fibra incorporada.

As micrografias da região da fratura permitiram visualizar a forma não homogênea de distribuição da fibra na matriz poliéster e a deficiente interação das fibras com a matriz, acarretando numa baixa tensão interfacial, que interferiu diretamente nas propriedades de tração, flexão e impacto desse novo material.

Quanto ao biotratamento, o processo de maceração mostrou-se efetivo, pois além de ter havido crescimento do microrganismo e aumento do pH do meio, também foi constatada atividade da avicelase, o que comprova a atividade biosintética dos *Bacillus* durante o bioprocessamento. A análise das fibras, biotratadas com as não biotratadas, por MEV e FTIR, permitiu visualizar a eficiência do processo quanto à modificação da parede celular das fibras de *hemp*, o que sugere melhoria das propriedades da fibra, logo otimização da interface fibra/matriz.

O biotratamento tratou-se de um processo modificador das propriedades das fibras, de baixo custo e impacto ambiental, o que pode viabilizá-los como uma

tecnologia aplicada em escala industrial, no que diz respeito à melhoria das propriedades de novos materiais compósitos reforçados com fibras naturais.

8 Perspectivas futuras

- Análise das propriedades mecânicas de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de *hemp* moldados por RTM (Resin Transfer Molding), utilizando a densidade relativa da fibra, comparando-as aos resultados obtidos nesse estudo;
- Análise do comportamento das fibras, não biotratadas e biotratadas, com a matriz poliéster, através de pullout, objetivando um comparativo estudo da eficiência do processo no que se refere à ação do biotratamento na otimização da interação fibra/matriz;
- Análises mais precisas da composição da fibra de *hemp*, antes e depois do biotratamento, através de análise química dessas, além de outras análises complementares como, DRX e DSC, que permitirão melhores quantificações dos grupamentos presentes, nas fibras biotratadas e não biotratadas;
- Análise do biotratamento proposto nesse trabalho com fibras do bagaço da cana, tratando-as para aplicação em materiais compósitos, comparando os resultados obtidos com os apresentados nesse trabalho.

Referências Bibliográficas

- Adamian, R., Medina, V., Weisz, J. (2009) *Novos materiais: tecnologia e aspectos econômicos*. Rio de Janeiro: COOPE- UFRJ, 379p.
- Allen, S. M., Thomas, E. L. (1999) *The structure of materials*. 1. ed. New York: John Wiley e Sons, 447p.
- Almeida, A. L. F. S., Almeida, J. R. M., Barreto, D. W., Calado, V. (2011) Effect of surface treatments on the thermal behavior and tensile strength of piassava (*Attalea funifera*) fibers. *Journal Applied Polymer Science*, 120(5): 2508- 2515.
- Aquino, R. G. M. P., Almeida, J. R. M., Monteiro, S. N. (2005) Análise do compósito de piaçava/ resina poliéster, como substituto da madeira. In: *60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais- ABM*, Belo Horizonte-MG, 1484-1492.
- Araújo, J. R., Waldman, W. R., De Paoli, M. A. (2008) Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability*, 93(10): 1770-1775.
- Ashbee, K. H. G. (1993) *Fundamentals Principles of Fiber Reinforced Composites*. 2. ed. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc, 424p.
- ASTM, Internacional (1993) *Engineered Materials Handbook: Composites*. United States of America, 1(4), 983 p.
- ASTM, Internacional (2002) *Internacional. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials: ASTM D 790-02*. United States.
- ASTM, Internacional (2002) *Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastic. ASTM D 638-14*. United States.
- ASTM, Internacional (2002) *Standard Test Methods for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastic: ASTM D 6110-10*. United States.
- Baley, C., Busnel, F., Grohens, Y., Sire, O. (2006) Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin. *Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing*, 37(10): 1626-1637.
- Baltazar-y-Jimenez, A., Bismarck, A. (2007) Wetting behaviour, moisture up-take and electrokinetic properties of lignocellulosic fibers. *Cellulose*, 14: 115–127.
- Bhat, M. K., Bhat, S. (1997) Cellulose degrading enzymes and their potential industrial applications. *Biotechnology Advances*, 15(3-4): 583 - 620.

- Basaran, P., Ozcan, M. (2008) Characterization of α -xylosidase enzyme from a *Pichia stipitis* mutant. *Bioresource Technology*, 99(1): 38-43.
- Bayer, E. A., Chanzy, H., Aleijou, R., Shoham, Y. (1998) Cellulose, cellulases e cellulosomes. *Current Opinion in Structural Biology*, 8(5): 548-557.
- Bertoti, A. R., Luporini, S., Esperidião, M. C. A. (2009) Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers. *Carbohydrate Polymers*, 77: 20-24.
- Bergman, B. (1983) On the Estimation of the Weibull Modulus. *Journal of Material Science Letters*, 3: 689-692.
- Biely, P. (1985) Microbial xylanolytic systems. *Trends in Biotechnology*, 3(11): 286-290.
- Bismarck, A., Balatazar-y-Jimenez, A., Sarikakis, K. (2006) Green composites as panacea? Socio-economic aspects of green materials. *Environment, Development and Sustainability*, 8: 445-463.
- Bledzki, A. K., Gassan, J. (1999) Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress Polymer Science*, 24: 221-274.
- Bolton, A. J. (1995) The potential of crop fibers as crops for industrial use. *Outlook Agr*, 24: 85–89.
- Boudet, A. M., Kajita, S., Grima-Pettenati, J., Goffner, D. (2003) Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. *Trends in Plant Science*, 8(12): 576-581.
- Buradowski, L., Rezende, M.C. (2001) Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11(2): 51-57.
- Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J. (1993) *Materials Science and Technology: Structure and Properties of Composites*. Wienheim: VCH Publishers, 339p.
- Callister, Jr. W. D. (2007) *Materials Science and Engineering*. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 975p.
- Carlini, E. A. (2006) A história da maconha no Brasil. *J Bras Psiquiatr*, 55: 314-317.
- Carvalho, E. A. (2007) Avaliação da influência do fator de localização e rank mediano no valor do módulo de Weibull em materiais frágeis. *In: 62º Congresso anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais- ABM*, Vitória- ES, p. 1-10.
- Carvalho, P. O. , Calafatti, S. Ap., Marassi, M., da Silva, D. M., Contesini, F. J. , Bizaco, R. (2005) Potencial de biocatálise enantiosseletiva de lipases microbianas. *Química Nova*, 28(4): 614-621.

Cicala, G., Cristaldi, G., Recca, G., Ziegmann, G., El-Sabbagh, A., Dickert, M. (2009) Properties and performances of various hybrid glass/natural fibre composites for curved pipes. *Materials and Design*, 30: 2538–42.

Clint, J. H. (2001) Adhesion and components of solid surface energies. *Colloid & Interface Science*, 6 (1): 28-33.

Colombatto, D., Mould, F. L., Bhat, M. K., Phipps, R. H., Owen, E. (2004) *Anim. Feed Sci. Technol.*, 111: 111- 128.

Cossolino, L. C., Pereira, A. H. A. (2010) Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização, disponível em: <http://www.atcp.com.br>, acesso em 20/01/2016, pagina mantida pela ATCP Engenharia Física.

Cordeiro, C. A. M., Martins, M. L. L. (2009) Produção de poligalacturonase, pelo termofílico *Bacillus* sp. e algumas de suas propriedades. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 29(1): 135-141.

Cordeiro, C. A. M., Martins, M. L. L., Luciano, A. B. (2002) Production and properties of α -amylase from thermophilic *Bacillus* sp. *Brazilian Journal of Microbiology*, 33:57-61.

Crônier, D., Monties, B., Chabbert, B. (2005) Structure and Chemical Composition of Bast Fibers Isolated from Developing Hemp Stem. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 8279-8289.

De Paoli, M. A. (2002) Substituição de Fibra de Vidro por Fibras Vegetais. In: 6º Seminário das Comissões Técnicas da ABPol.

Dhakal, H. N., Zhang, Z. Y., Richardson, M. O. W. (2007) Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, 67: 1674–1683.

Dodson, B. (1994) *The Weibull analysis Handbook*. 2 ed. ASQ Quality Press.

Eichhorn, S. J., Young, R. J. (2004) Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets. *Composites Science and Technology*, 64: 767–72.

Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., Sain, M. (2012) Biocomposites reinforced with natural fibers-2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37:1552-1596.

Ferreira A.S., S.N. Monteiro, F.P.D. Lopes (2009) Curaua fiber mechanical properties evaluation by the Weibull analysis (in Portuguese), *In: Proceedings of the 64th International Congress of the Brazilian Association for Metallurgy and Materials*, Belo Horizonte-MG, p. 1-12.

Fibrenamics (2015) Fibras Naturais; <http://www.web.fibrenamics.com/pt/conhecimento/as-fibras/fibras-naturais/> em 20/10/2015, página mantida pela Fibrenamics.

Fu SY, Lauke B, Mäder E, Hu X, Yue CY. (1999) Fracture Resistance of Short-Glass-Fiber-Reinforced and Short-Carbon-Fiber-Reinforced Poly-propylene under Charpy Impact Load and its Dependence on Processing. *Journal of Materials Processing Technologies*, 89(90): 501-507.

Gabrielii, I., Gatenholm, P., Glasser, W. G., Jain, R. K., Kenne, L. (2000) Separation, characterization and hydrogel- formation of hemicellulose from aspen wood. *Carbohydrate. Polymers*, 43: 367-374.

Garcia-Jaldon, C., Dupeyre, D., Vignon, M. R. (1998) Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment. *Biomass and Bioenergy*, 14(1): 251–260.

Gassan, J, Bledzki, A. K. (1996) Composition of different natural fibers. *Die Angew Makromol Chem*, 236:129–138.

George, M., Mussone, P. G., Abboud, Z., Bressler, D. C. (2014) Characterization of chemically and enzymatically treated hemp fibres using atomic force microscopy and spectroscopy. *Applied Surface Science*, 314:1019–1025.

Gehlen, L. R. (2014) *Efeito da utilização de fibras lignocelulósicas (açai e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado*. Tese (mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais)- Curitiba- PR, Universidade Federal do Paraná- UFPR, 104p.

Gibson, R. F. (1994), *Principles of Composite Material Mechanics*. New York: McGraw-Hill, 446p.

Glória, B. A., Guerreiro, S. M. C. (2012) *Anatomia vegetal*. 3. ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa.

Gomes, M. D. (2015) *Propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras de abacaxizeiro (Palf)*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais)- Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade do Norte Fluminense- UENF, 158p.

Gomes, E., Guez, M. A. U., Martin, N., Silva, R. (2007) Enzimas termoestáveis: fontes, produção e aplicação industrial. *Química Nova*, 30(1): 136-145.

Goodman, S. H. (1998) *Handbook of Thermoset Plastics*. 2. ed. New Jersey: Noyes Publications.

Gray, K. A., Zhao, L. Emptage, M. (2006) Bioethanol. *Current Opinion in Chemical Biology*, 10(2): 141-146.

Hage, Jr., E. (1989) *Compósitos e Blendas Poliméricas*, Campinas: Instituto Latino Americano de Tecnologia e IBM.

Gupta, R.; Beg, Q. K.; Lorenz, P. (2002) Bacterial alkaline proteases: molecular approaches and industrial applications. *Appl. Microbiol Biotechnol*, 59: 15-32.

Haki, G. D., Rakshit, S. K. (2003) Developments in industrially important thermostable enzymes: a review. *Bioresource Technology*, 89 (1): 17-34.

Han, H. C., Gong, X. L. (2014) One-step green treatment of hemp fiber used in polypropylene composites. *Polymer composites*, 37 (2): 385- 390.

Hashmuseum (2015) Hystory of hemp; <http://hashmuseum.com/en/collection/history-of-hemp> em 02/12/2015 página mantida pelo Hash Marihuana e Hemp museum.

Heck, N. C. (2015) Módulo de elasticidade ou Young. Introdução á Engenharia Metalúrgica, DEMET- UFRGS; <http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06638/IEM-Texto-4.pdf> em 04/12/2015 página mantida pela UFRGS.

HempTraders (2015) Hemp Fiber; <http://www.hemptraders.com/Hemp-Fiber-s/1828.htm> em 09/12/2015 pagina mantida pelo Hemp Traders.

Hidalgo- López, O. (2003) *Bamboo-The gift of the gods*. Bogotá: Oscar Hidalgo-López Editor, 553p.

Hughes, M. (2004) *Low Environmental Impact Polymers*. N. Tucker & M. Johnson (Eds), Rapra Technology, Shawbury, 80p.

Iozzi, M. A., Martins, G. S., Martins, M. A., Ferreira, F. C., Job, A. E., Mattoso, L. H. C. (2010) Estudo da Influência de Tratamentos Químicos da Fibra de Sisal nas Propriedades de Compósitos com Borracha Nitrílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 20 (1): 25-32.

Infosolda (2016) Ensaio Mecânico: Impacto; <http://www.infosolda.com.br/biblioteca-digital/livros-senai/ensaios-nao-destrutivos-e-mecanicos/210-ensaio-mecanico-impacto.html> em: 25/02/2016 pagina mantida pelo Portal Brasileiro de Soldagem.

IYNF (2009) Why natural fibres? Five good reasons...; <http://www.naturalfibres2009.org/en/iynf/index.html> em 16/12/2015, página mantida pela Coordinating Unit (ESTT) Trade and Markets Division Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).

Jarman, C. (1998) *Plant Fibre Processing: A Handbook (Small-Scale Textiles Series)*. Southampton Row: Intermediate Technology Publications, 52p.

Jayaraman, K. (2003) Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation. *Composites Science and Technology*, 63(3/4): 367-374.

Juturu, V., Wu, J. C. (2014) Microbial cellulases: Engineering, production and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33: 188-203.

Kaw, A. K. (2006) *Mechanics of Composite Materials*. 2. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 473p.

- Khoathane, M. C., Vorster, O. C., Sadiku, E. R. (2008) Hemp fiber reinforced 1 pentene/polypropylene copolymer: The effect of fiber loading on mechanical and thermal characteristics of the composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27(14): 1533-1544.
- Kim, J. T., Netravali, A. N. (2010) Mercerization of sisal fibers: effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(9): 1245-1252.
- Koguchi, T. C. (2014) Uma planta, muitas discussões. *Ler e Saber*, 2(2): 6-17.
- Koronis, G., Silva, A., Fontul, M. (2013) Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Composites: Part B*, 44: 120-127.
- Kostic, M., Pejic, B., Skundric, P. (2008) Quality of chemically modified hemp fibers. *Bioresource Technol.*, 99: 94–99.
- Kozlowski, R., Wladyka-Przybylak, M. (2004) Uses of natural fiber reinforced plastics. *Natural fibers, Plastics and Composites*, p. 249–274.
- Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoop, N., Trada, M. (2011) A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites: Part B*, 42: 856-873.
- Ladeira, S. A., Cruz, E., Delatorre, A. B., Barbosa, J. B., Martins, M. L. L. (2015) Produção de celulases pelo termofílico *Bacillus* sp. SMIA-2 e sua compatibilidade com detergente. *Revista Eletrônica de Biotecnologia*, 18(2): 110-115.
- Lan, W., Shouwei, T., Yuande, P., Xi'ai, Y., Li, Y., Heping, X. (2008) Influencing factor of fermenting conditions of hemp fast bio-degumming. *Journal of Textile Research*, p. 08-12.
- Lavengood, R. E., Silver, F.M. (1988) *Interpretating supplier data sheets*. Engineering Materials Handbook- Engineering Plastic: Metals Park: ASM International, 2: 638-645.
- Li, Y., Mai, Y., Ye, L. (2000) Sisal fiber and its composites: a review of recent developments. *Composites Science and Technology*, 60: 2037- 2055.
- Li, X., Tabil, L. G., Panigrahi, S. (2007) Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *J Polym Environ*, 15: 25-33.
- Lima, V. M. G. M. (2004) Produção e purificação da lipase de *Bacillus megaterium* CCOC-P2637 e sua aplicação em biocatálise em solventes orgânicos. Tese (Doutorado em Bioquímica) – Curitiba- PR, Universidade Federal do Paraná- UFPR, 148p.
- Liu, M., Fernando, D., Meyer, A. S., Madsen, Bo., Daniel, J., Thygesen, A. (2015) Characterization and biological depectinization of hemp fibers originating from different stem sections. *Industrial Crops and Products*, 76: 880–891.

LQES- Laboratório de Química do Estado Sólido (2016) Princípio de Arquimedes; http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf em 22/02/2016 pagina mantida pelo Instituto de Química UNICAMP.

Lu, N., Oza, S. (2013) A comparative study of the mechanical properties of hemp fiber with virgin and recycled high density polyethylene matrix. *Composites: Part B*, 45: 1651–1656

Mano, E. B., Mendes, L. C. (2000) *Identificação de plásticos, borrachas e fibras*. Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher LTDA, 240p.

Marinucci, G. (2011) *Materiais Compósitos Poliméricos-Fundamentos e tecnologia*. 1. ed. São Paulo: Artliber, 333p.

Marinelli, A. L., Monteiro, M. R., Ambrósio, J. D., Branciforti, M. C., Kobayashi, M., Nobre, A. D. (2008) Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18(2): 92-99.

Martins, M. A., Joekes, I. (2003) Tire rubber–sisal composites: effect of mercerization and acetylation on reinforcement. *Journal of Applied Polymer Science*, 8(9): 2507-2515.

Menegazzo, A. P. M., Pachcoal, J. O. A., Andrade, A. M., Carvalho, J. C., Gouvêa, D. (2002) Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito. *Cerâmica Industrial*, 7(1): 1 -9.

Milanese, A. C. (2008) Caracterização de compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibra de sisal e de vidro. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais)- São Paulo-SP, Faculdade de Engenharia- Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista- USP, 131p.

Miller, G. L. (1959) Use of the dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, 31: 426-428.

Ming Chu, I., Lee, C., Li, T. S. (1992) Production and degradation of alkaline protease in batch cultures of *Bacillus subtilis* ATCC 14416. *Enzyme and Microbial Technology*, 4(4): 755-761.

Miranda, C. S., Fiuza, R. P., Carvalho, R. F., José, N. M. (2014) Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *Attalea funifera* Matius. *Química Nova*, 38(2): 161-165.

Monteiro, S. N., Rodrigues, R. J. S., Souza, M. V. E., D'Almeida, J. R. M. (1998) Sugar cane bagassewaste as reinforcement in low cost composites. *Adv. Performance Materials*, 5: 183-191.

Monteiro, S. N., Terrones, L. A. H., Carvalho, E. A., d'Almeida, J. R. M. (2006a) Efeito da interface fibra/matriz sobre resistência de compósitos poliméricos reforçados com fibra de coco. *Revista Matéria*, 11(4): 395- 402.

Monteiro, S. N., Aquino, R. C. M. P., Lopes, F. P. D., d'Almeida, J. R. M. (2006b) Tenacidade ao Entalhe por Impacto Charpy de Compósitos de Poliéster Reforçados com Fibras de Piaçava. *Revista Matéria*, 11(3): 204- 210.

Monteiro, S. N., Ferreira, A. S., Lopes, F. P. D. (2008) Rupture mechanism in composites reinforced with curaua fibers. *In: Characterization of Minerals, Metals and Materials – TMS Conference*, New Orleans- EUA, p.1-6.

Moreira, A. M. (2009) *Materiais de Construção I: Materiais Compósitos*. Tomar: Departamento de Engenharia Civil- Instituto Politécnico de Tomar.

Mohan, D., Pittman, C. U., Steele, P. H. (2006) Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, 20 : 848- 889.

Mougin, G. (2006) Natural fiber composites - problems and solutions. *JEC composites*, 25: 32–35.

Mostefai, N., Hamzaoui, R., Guessasma, S., Aw, A., Nouri, H. (2015) Microstructure and mechanical performance of modified hemp fiber and shiv mortars: Discovering the optimal formulation. *Materials and Design* 84: 359–371.

Mwaikambo, L. Y., Ansell, M. P. (2002) Chemical Modification of hemp, sisal, jute and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, 84: 2222–2234.

Nascimento, W. C. A., Martins, M. L. L. (2004) Production and properties of an extracellular protease from thermophilic *Bacillus* sp. *Braz. J. Microbiol.*, 35: 91-96.

Nascimento, R. P. (2006) Otimização da produção de endoxilanasas por *Streptomyces malaysiensis* AMT-3 utilizando resíduos agroindustriais. Tese (Doutorado em Ciências- Microbiologia) – Rio de Janeiro- RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, 145p.

Nechwatal, A., Mieck, K. P., Reubmann, T. (2003) Developments in the characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibers for composites. *Composites Science And Technology*, 63: 1273-1279.

Neto, L. F., Pardini, L. C. (2006) *Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia*. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 313p.

Neves, A. C. C, Rohen, L. A, Castro, R.G., Vieira, C. M. F.; Margem, F. M., Monteiro, S.N., Braga, F.O. (2015a) Charpy impact test in epoxy matrix composites reinforced with hemp fiber. *In: 70º Congresso Anual da ABM Internacional*, Rio de Janeiro. Anais do 70º Congresso Anual da ABM Internacional. São Paulo - SP: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração- ABM, 1: 1-6.

Neves, A. C. C, Rohen, L. A, Castro, R.G., Vieira, C. M. F.; Margem, F. M., Monteiro, S.N., Braga, F.O. (2015b) Tensile properties os epoxy matrix composites reinforced with hemp fiber. *In: 70º Congresso Anual da ABM Internacional*, Rio de Janeiro. Anais do 70º Congresso Anual da ABM Internacional. São Paulo - SP: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração- ABM.

Nultsch, W. (2000) *Botânica Geral*. 10 ed. Porto Alegre: Artmed, 489p.

Nunes, A. S., Martins, M. L. L. (2001) Isolation, properties and kinetics of growth of a thermophilic *Bacillus*. *Brazilian Journal of Microbiology*, 32 (2): 271-275.

Olofsson, K., Bertilsson, M., Lidé, G. (2008) A short review on SSF: an interesting process option for ethanol production from lignocellulosic feedstocks. *Biotechnology for Biofuels*, 1(7): 1-14.

Paiva, C. Z. J., Carvalho, L. H., Fonseca, V. M., Monteiro, S. N., D' Almeida, J. R. M. (2004) Analysis of the tensile strength of polyester/hybrid ramie-cotton fabric composites. *Polymer Testing*, 23(2):131-135.

Pejic, B. M., Kostic, M. M., Skundric, P. D., Praskalo, J. Z. (2007). The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers. *Bioresource Technology*, 99: 7152-7159.

Pereira, P. H. F., Rosa, M. de F., Cioffi, M. O., Benini, K. C. C. de C., Milanese, A. C., Voorwald, H. J. C., Mulinaris, D. R. (2015) Vegetal fibers in polymeric composites: a review. *Polímeros*, 25(1): 9-22.

Peres, P. I. S., Carvalho, E. A., Duarte, E. T. V., Rangel, A. F. (2004) A influência da escolha do rank mediano e lote mínimo no valor do Módulo de Weibull. In: *Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, 59, 2004, São Paulo/SP. Anais: Congresso Anual da ABM, p. 3002-3014.

Pires, S. R. (2013) *Enzimas celulolíticas fúngicas e aplicação no branqueamento de polpa kraft na sacarificação de biomassa lignocelulósica*. Tese (Doutorado em Bioquímica Agrícola)- Viçosa-MG, Universidade Federal de Viçosa- UFV, 84p.

Placet, V. (2009) Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibers intended for the manufacturing of high performance composites. *Composites Parte A: Science and Manufacturing Applicaty*, 40: 1111-1118.

Portela, T. G. R., Lopes, F. P. D., Loiola, R. L., Monteiro, S. N., Carvalho, E. A. (2009) Evaluation of the diameter influence on the tensile strength of buriti fibers by the Weibull method (in Portuguese). In: *64th Annual Meeting of the Brazilian Society for Metallurgy, Materials and Mining*, Belo Horizonte-MG, p. 1-10.

Rabelo, S. C. (2010) *Avaliação e otimização de pré- tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de- açúcar para a produção etanol de segunda geração*. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Campinas- SP, Universidade Estadual de Campinas, 414p.

Razera, I. A. T., Frollini, E. (2004) Composites based on jute fibers and phenolic matrices: Properties of fibers and composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 1077- 1085.

Razera, I. A. T. (2006) *Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica*. Tese (Doutorado em Ciências (Físico-química)- São Carlos- SP, Universidade de São Paulo (USP), 189p.

Rohen, L. A., Margem, F. M., Neves, A. C. C., Monteiro, S. N., Gomes, M. A., Castro, R. G. Vieira, C. M. F., De Paula, P. (2015) Izod impact test in epóxi matrix composites reinforced with hemp fiber. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*.

Rouison, D., Couturier, M., Sain, M., MacMillan, B., Balcom, B. J. (2005) Water absorption of hemp fiber/unsaturated polyester composites. *Polymer Composite*; 26: 509-525.

Rowell, R. M., Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., Jacobson, R. E. (1997) Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. *Lignocellulosic-Plastics Composites*, São Paulo, USP/UNESP, p. 23-51.

Salentijn, E. M. J., Zhang, Q., Amaducci, S., Yang, M., Trindade, L. M. (2014) New developments in fiber hemp (cannabis sativa L.) breeding. *Industrial Crops and Products*, 68: 32-41.

Sánchez, C. (2009) Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances*, 27(2): 185-190.

Sanchez, E. M. S., Cavani, C. S., Leal, C. V., Sanchez, C. G. (2010) Compósito de resina poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influenciado tratamento das fibras nas propriedades. *Polímeros*, 20(3): 194-200.

Santos, A. M. (2006) *Estudo de compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia*. Tese (mestrado em Engenharia Mecânica)-. Curitiba- PR, Universidade Federal do Paraná- UFP, 90p.

Santulli, C., Caruso, A. P. (2009) Effect of fiber architecture on the falling weight impact properties of hemp/epoxy composite. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3: 291–297.

Satyanarayana K. G., Arizaga, G. G. C.; Wypych, F. (2009) Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – an overview. *Progress in Polymer Science*, 34(9): 982-1021.

Saxena, M., Pappu, A., Haque, R., Sharma, A. (2011) Sisal Fibers Based Polymer Composites and Their Applications. In: *Celulose Fibers: Bio and Nano Polymer Composites*. 1 ed. Londres: Springer- Verlag Berlin Heidelberg, p. 589-653.

Scarponi, C., Pizzinelli, C. S., Sanchez-Saez, S., Barbero, E. (2009) Impact load behavior of resin transfer molding (RTM) hemp fibre composite laminates. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3: 298–310.

Sébe, G., Cetin, N. S., Hill, C. A. S., Hughes, M. (2000) RTM Hemp fibre- reinforced polyester composites. *Applied Composite Materials*, 7: 341-349.

Serrano, A., Espinach, F. X., Julian, F., Del Rey, R., Mendez, J. A., Mutje, P. (2013) Estimation of the interfacial shears strength , orientation factor and mean equivalent intrinsic tensile strength in old newspaper fiber / polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering*, 50: 232–238.

Sgriccia, N., Hawley, M. C., Misra, M. (2008) Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Composites: Part A*,39: 1632–1637.

Shahzad, A. (2011) Hemp fiber and its composites- a review. *Journal of Composite Materials*, 46(8): 973-986.

Shallom, D., Sahoham, Y. (2003) Microbial hemicellulases. *Current Opinion in Microbiology*, 6(3): 219- 228.

Shalwan, A., Yousif, B. F. (2013) In State of Art: Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres. *Materials and Design*, 48: 14–24.

Shreekuma, P. A., Thomas, S. P., Saiter, J. M., Joseph, K., Unnikrishnan, G., Thomas, S. (2009) Effect of Surface Modification on the Mechanical and Water Absortion Carachteristics of Sisal/Polyester Composites Fabricated by Resin Transfer Molding. *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(11): 1777 – 1784.

Silaex, Química LTDA (2015) Resinas poliéster; <http://www.silaex.com.br> acesso em: 01/12/2015 página mantida pela SILAEX Química LTDA.

Silva, C. R., Delatorre, A. B., Martins, M. L. L. (2007) Effect of the culture conditions on the production of an extracellular protease by thermophilic *Bacillus* sp and some properties of the enzymatic activity. *Brazilian Journal of Microbiology*, 38 (2): 253-258.

Silva, R. V., Aquino, E. M. F., Rodrigues, L. P. S., Barros, A. R. F. (2008) Desenvolvimento de um compósito laminado híbrido com fibras natural e sintética. *Revista Matéria*, 13 (1): 154-161.

Silva, R., Haraguchi, S. K., Muniz, E. C., Rubira, A. F. (2009) Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, 32: 661-671.

Silveira, M. S. (2008) *Aproveitamento das cascas de coco verde para a produção de briquete em Salvador*. Tese (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo)- Salvador- BA, Universidade Federal da Bahia- UFB, 164p.

Silverstein, F. X. W. (1994) *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC.

Soetart, W., Vandamme, E. (2009) *Industrial biotechnology: sustainable growth and economic success*. Weinheim: Wiley- VCH, 499p.

Souza, S. A. (1982) *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos: Fundamentos Teóricos e Práticos*. São Paulo: Edgard BlucherLtda, 5: 286.

Stevulova, N., Cigasova, J., Estokova, A., Terpakova, E., Geffert, A., Kacik, F., Singovszka, E., Holub, M. (2014) Properties Characterization of chemically modifies hemp hurds. *Materials*, 7: 8131-8150.

Sunna, A., Antranikian, G. (1997) Xylanolytic enzymes from fungi bacteria. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 17: 39-67.

Thakur, V. K., Thakur, M. K., Grupta, R. K., Prasanth, R., Kessler, M. R. (2014) *Green Composites from Natural Resources*. 1 ed. Iowa- USA: Taylor e Francis group, 407p.

Timell, T. E. (1957) Some properties of native hemp, jute and kapok celluloses. *Textile Research Journal*, 27(11): 854-859.

Tortora, G. J., Funke, B. R., Case, C. L. (2017) *Microbiologia*. 12 ed. Porto Alegre: Artmed editor LTDA, 939p.

Troëdec, M. L., Rachini, A., Peyratout, C., Rossignol, S., Max, E., Kaftan, O., Fery, A., Smith, A. (2011) Influence of chemical treatments on adhesion properties of hemp fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356: 303- 310.

Valasková, V., Baldrian, P. (2006). Estimation of bound and free fractions of lignocellulose-degrading enzymes of wood-rotting fungi *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor* and *Pictoporus betulinus*. *Research in Microbiology*, 157(2): 119-124.

Velde, K. V., Kienkens, P. (2001) Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites. *Composite Structures*, 54: 355-360.

Ventura, A. M. F.M. (2009) Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 21(3/4): 10-19.

Vieira, L. M. G. (2013) Efeito do tratamento químico e da adição de nano sílica em compósitos híbridos de sisal. Tese (mestrado em Materiais e Processos de Fabricação)- São João Del-Rei-MG, Universidade Federal de São João Del-Rei, 116p.

Yang, B., Wyman, C. E. (2008) Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthoug hydrolysis of pure xylan and corn stover with water. *Bioresource Technology*, 99(13): 5756-5762.

Wang, B., Sain, M., Oksman, K. (2007) Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Appl. Compos. Mater.*, 14(2): 89-103.

Wiseman, A. (1985) Manual de Biotecnologia de los enzimas. Ed. Acribia, Zagaroza, Espanha.

Zhang, L.L, Zhu, R. Y., Chen, J. Y, Chen, J. M., Feng, X. X. (2008) Seawater-retting treatment of hemp and characterization of bacterial strains involved in the retting process. *Process Biochemistry*, 43(11): 1195- 1201.

Zirong, L. (1999) Studies on hemp retting by enzyme. *Journal of textile research*, p. 01-09.