

AVALIAÇÃO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN-NATURA* E MODIFICADA PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS

ODIVAN COUTINHO DE OLIVEIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JUNHO – 2018

AVALIAÇÃO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN-NATURA* E MODIFICADA PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS

ODIVAN COUTINHO DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Área de Concentração: Compósitos e Polímeros

Orientador: Prof. Dsc. Djalma Souza

Co-Orientador: Prof. PhD. Eduardo Atem de Carvalho

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JUNHO – 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

O48 Oliveira, Odivan Coutinho de.

Avaliação de Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar In-Natura e Modificada para Aplicação em Compósitos / Odivan Coutinho de Oliveira. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2018.

115 f. : il.

Bibliografia: 78 - 87.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2018.

Orientador: Djalma Souza.

Coorientador: Eduardo Atem de Carvalho.

1. Compósitos . 2. Fibra de Cana-de-Açúcar. 3. Polietileno de Baixa Densidade. 4. Esterificação. 5. Pullout. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

AVALIAÇÃO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN-NATURA* E MODIFICADA PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS

ODIVAN COUTINHO DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Área de Concentração: Compósitos e Polímeros

Comissão examinadora:

Dsc. Bruno Reis Cardoso – CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

Dsc. Maycon de Almeida Gomes – IFF Campos Centro

Ph.D. Eduardo Atem de Carvalho – UENF/LAMAV - Co-Orientador

Dsc. Djalma Souza – UENF/LAMAV - Orientador

“Ainda que eu andasse pelo vale da sombra e da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.” (Salmos 23:4).

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus por mais essa etapa em minha vida. A minha família, minha esposa, e filho pela paciência e compreensão diante desta etapa que fora concluída com grande sacrifício e esforço, deixando-os para buscar o conhecimento.

A todos os novos amigos que fiz durante a realização deste curso e que contribuíram de alguma forma para elaboração desse trabalho.

Ao professor e orientador Djalma, pela paciência, ajuda, confiança e ensinamentos reportados.

Ao professor Eduardo Atem de Carvalho pela imensa ajuda, prontidão e paciência, além dos célebres momentos de reflexão!

Ao CEPEL pelas imagens de MEV obtidas, em especial ao pesquisador Bruno Reis e sua equipe Roberta Martins de Santana e Lucas Pereira Diogo.

Ao técnico de laboratório Rômulo Leite Loiola por sua imensa colaboração na realização dos ensaios na Instron.

Ao Frederico Nader e Mariane por suas colaborações nos tratamentos químicos.

A todos o meu muito obrigado!

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
ÍNDICE DE TABELA	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE SIGLAS	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1 – INTRODUÇÃO	1
1.2 – OBJETIVOS	3
1.2.1 – Objetivo Geral	3
1.2.2 – Objetivos Específicos.....	3
1.3 – JUSTIFICATIVAS.....	4
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 – Materiais Compósitos.....	5
2.2 – Matriz	7
2.3 – Matrizes Poliméricas	7
2.4 – Polietileno.....	12
2.4.1 – Tipos, Aplicações e Propriedades do Polietileno	12
2.4.2 – Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	14
2.5 – Fibras	15

2.5.1 – Fibras Naturais.....	16
2.5.2 – Componentes e Estrutura das Fibras Naturais.....	19
2.6 – Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar.....	24
2.7 – Compósitos de Matriz Polimérica Reforçados com Fibras Naturais.....	27
2.7.1 – Interface fibra/matriz.....	28
2.8 – Tratamento de Fibras Naturais.....	32
3 – METODOLOGIA.....	36
3.1 – Materiais.....	36
3.2 – Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar.....	37
3.2.1 – Beneficiamento das Fibras.....	37
3.2.2 – Determinação Dimensional do Diâmetro Médio das Fibras Vegetais.....	38
3.2.3 – Modificação Superficial das fibras.....	39
3.2.3.1 – Reação de esterificação.....	39
3.2.3.2 – Tratamento com Hidróxido de Sódio e Modificação com Ácido Esteárico.....	42
3.3 – Caracterização das Fibras Tratadas.....	43
3.3.1 – Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	43
3.3.2 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.4 – Preparação dos Corpos de Prova de Pullout.....	44
3.5 – Ensaio Mecânico.....	46
3.5.1 – Ensaio de Pullout.....	46

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 – Determinação Dimensional do Diâmetro Médio das Fibras de Bagaço de Cana-de-Açúcar	49
4.2 – Modificação Superficial das Fibras	50
4.3 – Caracterização das Fibras <i>In-Natura</i> e Modificadas Quimicamente.....	51
4.3.1 – Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	51
4.3.2 – Determinação da Eficácia do Tratamento Superficial	55
4.3.3 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Fibras de Bagaço de Cana-de-Açúcar <i>In-Natura</i> e Modificadas.....	57
4.4 – Ensaio Mecânico.....	68
4.4.1 – Ensaio de Pullout.....	68
5 – CONCLUSÕES.....	76
6 – SUGESTÕES	77
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXO – I.....	88
ANEXO – II.....	91
ANEXO – III.....	94
ANEXO – IV.....	96

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1 – Composição química de fibras lignocelulósicas (Adaptada de MANNAN <i>et al.</i> ,1997; BLEDZKI e GASSAN,1999; SANTOS <i>et al.</i> , 2009; KHALIL <i>et al.</i> , 2012).	19
Tabela 2 – Concentração da solução, tempo e temperatura para o tratamento superficial das fibras de bagaço de cana-de-açúcar.	41
Tabela 3 – Metodologia do pré-tratamento seguida da modificação superficial com ácido esteárico.	42
Tabela 4 – Lotes de corpos de prova para pullout.	48
Tabela 5– Bandas de FTIR para fibras de bagaço de cana-de-açúcar. (YANG <i>et.al</i> , 2007, LI <i>et.al</i> , 2005).	52
Tabela 6 – Resultado do FTIR para as Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar <i>in-natura</i> e tratadas com Ácido Esteárico.	55
Tabela 7 – Resultado do FTIR para a Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar <i>in-natura</i> e tratadas com NaOH (0,2 M) + Ácido Esteárico.	56
Tabela 8 – Denominação dos lotes de corpos de prova <i>in-natura</i> .	69
Tabela 9 – Denominação dos lotes de corpos de prova tratados quimicamente.	69
Tabela 10 – Resultados da tensão de ruptura de <i>pullout</i> em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar <i>in-natura</i> inseridas com 2,0 mm no PEBD que romperam.	70
Tabela 11 – Resultados da tensão de ruptura de <i>pullout</i> em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar tratadas inseridas com 2,0 mm no PEBD que romperam.	71
Tabela 12– Resultados da tensão de ruptura de <i>pullout</i> em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar <i>in-natura</i> inseridas com 2,5 mm no PEBD que romperam.	72
Tabela 13– Resultados da tensão de ruptura de <i>pullout</i> em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar tratadas inseridas com 2,5 mm no PEBD que romperam.	72
Tabela 14 – Resultados da tensão de escorregamento de pullout em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar <i>in-natura</i> inseridas com 2,0 mm no PEBD que escorregaram.	74
Tabela 15– Resultado da tensão de escorregamento de pullout em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar tratadas inseridas com 2,0 mm no PEBD que escorregaram.	74
Tabela 16 – Resultados da tensão de escorregamento de pullout em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar <i>in-natura</i> inseridas com 2,5 mm no PEBD que escorregaram.	74

Tabela 17 – Resultados da tensão de escorregamento de pullout em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar tratadas inseridas com 2,5 mm no PEBD que escorregaram.....	75
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos materiais compósitos. Adaptado (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).	6
Figura 2 – Compósitos de fibras naturais utilizados em automóveis (Fonte: Adaptado do O Globo, 2018).	10
Figura 3 – Fiat Concept Car II, (ARRUDA <i>et al.</i> , 2012).	11
Figura 4 – Classificação dos diferentes tipos de fibras. Adaptado (AZWA <i>et al.</i> 2013).	16
Figura 5 – Representação organização estrutural dos três principais constituintes de uma fibra em seção transversal. Adaptado (KABIR <i>et al.</i> , 2012).	21
Figura 6 – Microfibrilas constituídas de porções cristalinas, micelas.....	22
Figura 7 – Componentes estruturais das paredes celulares e orientação das microfibrilas numa fibra vegetal. Adaptado (AZWA <i>et al.</i> , 2013).	23
Figura 8 – (a) Cana-de-açúcar (b) bagaço <i>in-natura</i> . Fonte: LOH <i>et al.</i> (2013).25	
Figura 9 – Representação esquemática da estrutura da Cana-de-Açúcar (HASSUANI, 2009).	26
Figura 10 – Deformação ao redor de uma fibra sujeita a tensão. (Adaptado de CALLISTER e RETHWISCH, 2012).	29
Figura 11 – Deslocamento da fibra rompida (a), Iniciação de microtrinca na matriz (b) e Falha de outras fibras (c) (MALLICK, 2007).	31
Figura 12 – Modos de falha de material compósito reforçado por fibras. (a) Rompimento da fibra; (b) Pullout; (c) trinca de matriz. (Fonte: MALLICK, 2007).	31
Figura 13 – Representação esquemática da reação do tratamento da superfície da fibra com NaOH. Adaptado (SHALWAN e YOUSIF, 2013).	33
Figura 14 – Representação esquemática da reação do ácido esteárico com a fibra. (KABIR <i>et al.</i> , 2012).	34
Figura 15 – Secagem em estufa das fibras do bagaço de cana-de-açúcar.	37
Figura 16 – Fibras de bagaço de cana-de-açúcar selecionadas.	38
Figura 17 – Projetor de Perfil utilizado para a medição do diâmetro das fibras.39	
Figura 18 – Lavagem das fibras de bagaço de cana-de-açúcar com água destilada à temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 1 hora.	40
Figura 19 – Estufa utilizada para a secagem das fibras (a). Fibras armazenadas na placa de vidro (b).	41
Figura 20 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo ZEISS EVO 40.	44
Figura 21– Grânulos de PEBD (a) e bloco de PE (b).	45
Figura 22– Bloco de PEBD para cortado.	45

Figura 23 – Bloco de PEBD com a fibra inserida – Corpo de prova para <i>pullout</i>	46
Figura 24 – Representação esquemática do teste de <i>pullout</i>	47
Figura 25– Ensaio de <i>Pullout</i>	48
Figura 26 – Padrão de distribuição diametral de fibras (a) <i>in-natura</i> e (b) tratadas quimicamente com 4% ácido esteárico reagido por 30 min.	49
Figura 27 – Aspectos visuais das fibras do bagaço de cana-de-açúcar: (a) <i>in-natura</i> (b) Modificada quimicamente com ácido esteárico.	51
Figura 28 – Espectros de infravermelho (a) do bagaço de cana <i>in-natura</i> ; do produto de esterificação com 8 % de ácido esteárico com tempo de reação de (b) 90 min, (c) 60 min, (d) 30 min; do produto da esterificação com 4 % de ácido esteárico com tempo de reação de (e) 90 min, (f) 60 min, (g) 30 min.	53
Figura 29 – Espectros de infravermelho (a) do bagaço de cana de açúcar <i>in-natura</i> ; (b) do bagaço de cana-de-açúcar após reação de mercerização; do produto de reação de esterificação, após tratamento alcalino com NaOH, com 8 % de ácido esteárico com tempo de reação de (c) 90 min, (d) 60 min, (e) 30 min; com 4 % de ácido esteárico com tempo de reação de (f) 90 min; (g) 60 min; (h) 30 min;	54
Figura 30 - Fibra de cana-de-açúcar <i>in-natura</i> . Aumento de 200x.	58
Figura 31 – Fibra tratada quimicamente com 4% de ácido esteárico por 30 min. Aumento de 200x.	58
Figura 32 – Fibra tratada quimicamente com 4% Ácido esteárico a 60 min. Aumento de 200x.	59
Figura 33 – Fibra tratada quimicamente com 4% Ácido esteárico a 90 min. Aumento de 200x.	59
Figura 34 – Fibra tratada com 8% Ácido esteárico a 30 min. Aumento de 200x.	60
Figura 35 – Fibra tratada com 8% Ácido esteárico a 60 min. Aumento de 200x.	60
Figura 36–Fibra tratada com 8% Ácido esteárico a 90 min. Aumento de 200x.	61
Figura 37 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol. Aumento de 200x.	62
Figura 38 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 4% a 30 min. Aumento de 200x.	62
Figura 41 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 8% a 30 min. Aumento de 200x.	63
Figura 43 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 8% a 90 min. Aumento de 200x.	63
Figura 39 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 4% a 60 min. Aumento de 200x.	64
Figura 40 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 4% a 90 min. Aumento de 200x.	65

Figura 42 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 8% a 60 min. Aumento de 200x.....	65
Figura 44 – Micrografia da superfície das fibras de bagaço de cana tratada com NaOH 0,2 mol com a presença de “pits”. Aumento de 700x.	66
Figura 45 (a) e (b) – Micrografias da seção transversal de uma fibra de cana-de-açúcar exibindo a estrutura celular. Aumento 700x.	67

LISTA DE SIGLAS

CCT - Centro de Ciências e Tecnologia

CEPEL - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ - Ácido Esteárico

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$ - Anidro-D-glicose

CO_2 - Dióxido de Carbono ou Gás Carbônico

FBCI - Fibra de Bagaço de Cana-de-açúcar In-Nature

FBCT - Fibra de Bagaço de Cana-de-açúcar Tratada Quimicamente

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

I c-o-c - Intensidade do pico de espectro do infravermelho do estiramento assimétrico C–O–C do anel de piranose

Id - Intensidade do pico de espectro de infravermelho na banda desejada para análise

KBr - Brometo de Potássio

LAMAV - Laboratório de Materiais Avançados

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

mm - Milímetro

NaOH - Hidróxido de Sódio

PA - Poliamida

PC - Policarbonato

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL - Polietileno de Baixa Densidade Linear

PEMD - Polietileno de Média Densidade

PET - Polietileno Tereftalato

PEUAMM - Polietileno de Ultra Alta Massa Molar

PEUBD - Polietileno de Ultra Baixa Densidade

PP - Polipropileno

PVC - Policloreto de Vinilo

R_{el} – Relação de Intensidade

SEPOL - Setor de Polímeros

RESUMO

O presente trabalho avalia o efeito de tratamento superficial em fibras de bagaço de cana-de-açúcar e a relação do diâmetro das mesmas no comportamento mecânico avaliado pelo ensaio de *pullout* quando inserida em uma matriz de polietileno de baixa densidade. Devido à falta de afinidade química entre as fibras, que possuem caráter hidrofílico, e a matriz polimérica, de caráter hidrofóbico, foi avaliado o efeito da modificação superficial das fibras através da esterificação com ácido esteárico, mercerização com NaOH e mercerização com NaOH seguido de esterificação com ácido esteárico. As fibras *in-natura*, após reações de esterificação e mercerização, foram avaliadas por espectrofotometria de infravermelho (FTIR) para confirmar a efetividade das reações de esterificação. Foram também caracterizadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a morfologia superficial quanto da remoção de constituintes não cristalinos que cobrem a superfície da fibra e enfraquecem a interface da fibra com a matriz polimérica nos compósitos. Posteriormente corpos de prova de *pullout* foram confeccionados para avaliar o comportamento mecânico da interação fibra/matriz. Os tratamentos químicos proporcionaram uma pequena redução de componentes amorfos das fibras, causando pequenas alterações na superfície das mesmas. Os resultados dos tratamentos das fibras de bagaço de cana-de-açúcar, corroborados com o ensaio de *pullout*, revelaram que as mesmas são materiais promissores para a aplicação em compósitos de matriz polimérica, mesmo com a grande dispersão de valores de tensão de escorregamento e ruptura apresentados.

Palavras-chave: Polietileno de Baixa Densidade; Fibra do bagaço de cana-de-açúcar; Ensaio de *Pullout*; Esterificação com Ácido Esteárico; Mercerização com NaOH.

ABSTRACT

The present work evaluates the effect of surface treatment on sugarcane bagasse fibers and the relation of the diameter of the same to the mechanical behavior evaluated by the pullout test when inserted in a matrix of low density polyethylene. Due to the lack of chemical affinity between the hydrophilic fibers and the hydrophobic polymer matrix, the effect of surface modification of the fibers was evaluated through stearic acid esterification, NaOH mercerization and NaOH mercerization followed by esterification with stearic acid. The in natura fibers, after esterification and mercerization reactions, were evaluated by infrared spectrophotometry (FTIR) to confirm the effectiveness of the esterification reactions. They were also characterized by scanning electron microscopy (SEM) to evaluate the surface morphology and the removal of non - crystalline constituents that cover the fiber surface and weaken the interface of the fiber with the polymer matrix in the composites. Later, pullout test bodies were made to evaluate the mechanical behavior of the fiber / matrix interaction. The chemical treatments provided a small reduction of amorphous components of the fibers, causing small changes in the surface of the fibers. The results of the treatments of the sugarcane bagasse fibers, confirmed by the pullout test, revealed that they are promising materials for the application in polymeric matrix composites, even with the great dispersion of sliding and tension values presented.

Keywords: Low Density Polyethylene; Fiber from sugarcane bagasse; Pullot assay; Esterification with Stearic Acid; Mercerization with NaOH.

1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial em conjunto com o aumento da produção mundial dos chamados bens de consumo, elevou a quantidade de gases poluentes, rejeitos e materiais não recicláveis no meio ambiente, prejudicando a flora, fauna e toda a sua cadeia. Porém, outra linha de pensamento vem crescendo, a de conscientização para a preservação do meio ambiente na busca por materiais que sejam amigáveis ao meio ambiente, a fim de diminuir os seus efeitos nocivos (PEREIRA, 2015).

Como estratégia para minimizar os efeitos nocivos ao meio ambiente, tem sido crescente o estudo de compósitos de matriz polimérica com fibras naturais, em particular no que diz respeito à interação entre as fases. O avanço tecnológico dos materiais compósitos reforçados por fibras naturais se deve à relativa melhora de propriedades, que não é possível ser obtida através do uso dos materiais que compõem o compósito de uma forma isolada. Dentro deste avanço tecnológico está a produção de compósitos utilizando cargas de origem vegetal, que contribuem para a redução do consumo energético e redução dos níveis de poluição devido à destinação aos resíduos agroindustriais, criando assim, uma realidade respeitosa ao meio ambiente, preservando-o para as gerações futuras (SULLINS *et al.*, 2017; VAISANEN *et al.*, 2017).

Grupos de pesquisa e setores da indústria têm concentrado seus esforços no desenvolvimento e aplicação de materiais que utilizem matérias primas renováveis, na busca por materiais que exibam propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos materiais convencionais. Assim produtos que preservam o meio ambiente, ou mesmo, minimizem os impactos causados a este, podem ser formulados. Esta é uma tendência mundial em desenvolver e valorizar materiais ambientalmente corretos e com baixo custo (KHALID *et al.*, 2008; MANO *et al.*, 2010).

Como estratégia para o desenvolvimento de materiais que minimizem os impactos ao meio ambiente pode-se destacar a produção de compósitos formulados com fibras lignocelulósicas. A vantagem das fibras naturais, também chamadas fibras lignocelulósicas, em comparação, por exemplo, com a fibra de vidro, é atualmente uma grande motivação para o aumento de seu uso em compósitos ambientalmente corretos nos setores automotivos, de embalagens e até mesmo na

aviação. Isso se deve principalmente às suas características únicas, como a abundância, biodegradabilidade, baixa densidade, natureza não tóxica e propriedades mecânicas úteis, e ainda o seu baixo custo. A fibra de vidro, por outro lado, é mais cara, pesada e abrasiva para o equipamento de processamento quando comparada com as fibras naturais. Além disso, esta fibra sintética apresenta um risco para a saúde quando inalada e sua produção está associada a emissões de CO₂ (PEREIRA, 2015).

Os compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras vegetais surgiram no final do século passado e o grande diferencial é o fato das fibras vegetais serem de fontes renováveis, biodegradáveis, não tóxicas, de baixo custo, resistentes e rígidas (LU *et al.*, 2003).

A grande dificuldade na fabricação de compósitos de materiais poliméricos com fibras naturais está na adesão entre as fibras e a matriz, além da absorção de água pela fibra e sua baixa resistência a ataques químicos e microbiológicos (CARVALHO e CAVALCANTI, 2006).

A compatibilidade da matriz polimérica e a fibra vegetal possui papel determinante nas propriedades finais do compósito, pois é através desta interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra. Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais enfraquecida do material. Neste local, ocorre a falha, que acaba comprometendo a estabilidade mecânica do compósito, devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra/matriz (LI *et al.*, 2008; ZHENG *et al.*, 2007).

A adesão entre o polímero e as fibras naturais pode ser melhorada através de tratamentos químicos superficiais, com o objetivo de modificar a região de interface para melhorar a interação entre os componentes do compósito (MARCOVICH, 2001).

Apesar dos problemas de incompatibilidade as fibras vegetais são materiais de grande interesse principalmente pelo seu caráter ecológico de benefício ao meio ambiente, além do fato de existirem em grande quantidade e serem de fácil manufatura (SILVA, 2006). Entre as fontes de fibras vegetais pode-se destacar o bagaço de cana-de-açúcar, cujo Brasil é um grande produtor. A produção canavieira brasileira tem como principais produtos obtidos do seu processo de industrialização, o açúcar, o álcool, o vinhoto e o bagaço de cana-de-açúcar. Sendo o último, o principal subproduto da produção de cana-de-açúcar, que em parte é descartado no

meio ambiente quando não é utilizado para a cogeração de energia (ALMEIDA *et al.*, 2005; SOARES, 2012).

Como sendo um subproduto da agroindústria canavieira rico em fibras vegetais, o presente trabalho busca propor uma metodologia onde a modificação superficial das fibras provenientes do bagaço de cana-de-açúcar poderá melhorar a região de interface em compósitos com matriz termoplástica.

1.2 – OBJETIVOS

1.2.1 – Objetivo Geral

O presente estudo visa estudar condições de modificação superficial de fibras de bagaço de cana-de-açúcar com o intuito de modificar o caráter hidrofílico, característico a esta. Além de avaliar qualitativamente, em termos de propriedade de resistência máxima à tração de *pullout*, a influência tanto da modificação quanto do diâmetro das fibras *in-natura* inseridas em uma matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD).

1.2.2 – Objetivos Específicos

- a) Aplicar uma metodologia de modificação superficial às fibras de bagaço de cana-de-açúcar *in-natura* com hidróxido de sódio, ácido esteárico e hidróxido de sódio seguido de tratamento com ácido esteárico.
- b) Caracterizar as fibras de bagaço de cana-de-açúcar *in-natura* e após modificações superficiais.
- c) Analisar o diâmetro médio para fibras *in-natura* e tratadas quimicamente.
- d) Analisar a dependência da resistência de *pullout* das fibras *in-natura* e tratadas quimicamente em função do seu diâmetro e comprimento embutido na matriz de PEBD.
- e) Analisar a interação das fibras *in-natura* e tratadas quimicamente com a matriz;

1.3 – JUSTIFICATIVAS

O presente trabalho tem como justificativa principal agregar valor ao bagaço de cana-de-açúcar proveniente do resíduo gerado da agroindústria da Região Norte Fluminense. Assim, gerando materiais eficientes e de baixo custo com o aproveitamento dos próprios recursos naturais, preservando dessa forma o meio ambiente e propondo a substituição de matérias primas não renovável com a implantação de tecnologias para a fabricação de compósitos com matriz termoplástica e fibras naturais destinadas ao uso industrial.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Materiais Compósitos

Os materiais compósitos são materiais que aliam as propriedades mecânicas e físicas que não são encontradas ou obtidas em um mesmo material. Os compósitos são obtidos pela mistura (ao nível macroscópico) de materiais imiscíveis com distintas composições, estruturas e propriedades, em que um dos materiais garante a ligação (matriz) e o outro a resistência (reforço) visando a combinar e/ou melhorar as suas propriedades em um único material. Muitos compósitos combinam alta resistência mecânica, química e baixa densidade, além de propriedades específicas que são desejáveis para aplicações como material de engenharia (SANTANA, 2014), (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Muitos dos materiais compósitos são constituídos por duas fases: uma fase contínua denominada de matriz e outra descontínua denominada de fase dispersa, sendo que suas propriedades variam em função das fases constituintes, quantidades relativas e geometria da fase dispersa, isto é, da sua forma, tamanho, distribuição e orientação (WIEBECK e HARADA, 2005).

O objetivo principal em se produzir um material compósito é combinar diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários. Assim, compósitos com finalidades ópticas, estruturais, elétricas, opto-eletrônicas, químicas e outros são encontrados em modernos dispositivos e sistemas (ASKELAND, 2010).

Para KABIR *et al.* (2012) um material compósito pode ser uma mistura entre um material sintético ou natural, formulado a partir de dois ou mais componentes distintos, dos quais um componente é um preenchimento selecionado ou agente de reforço (fase dispersa) que dá a principal resistência, enquanto o outro componente é um ligante de matriz compatível (fase contínua) que é o meio de transferência de esforço. Estes dois componentes são combinados a fim de se obter características específicas e propriedades.

Outra definição para material compósito é encontrada em ROSATO (1982). Para este autor, compósito é um material composto, criado pela disposição organizada de pelo menos dois componentes compatíveis: uma carga (ou agente de reforço) e um aglutinante matricial (ou resina), que são selecionados a fim de serem

conseguidas características e propriedades específicas no produto final. Os componentes de um compósito não se dissolvem ou se descaracterizam completamente um em relação ao outro. A interface entre eles pode ser fisicamente identificada e o comportamento e propriedades dessa interface geralmente controlam as características gerais do produto.

Um compósito, conforme ROSATO (1982) apresenta propriedades, tais como a resistência mecânica, superiores a cada um de seus componentes, tomado isoladamente, desde que o elemento estrutural tenha condições de interagir com o elemento matricial.

Dentre os vários tipos de classificação disponíveis para materiais compósitos, um desses tipos define compósitos em termos da disposição e tipo do agente de reforço, tais como: compósitos particulados, compósitos com fibras e estrutural (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

A classificação dos materiais compósitos pode ser observada na Figura 1.

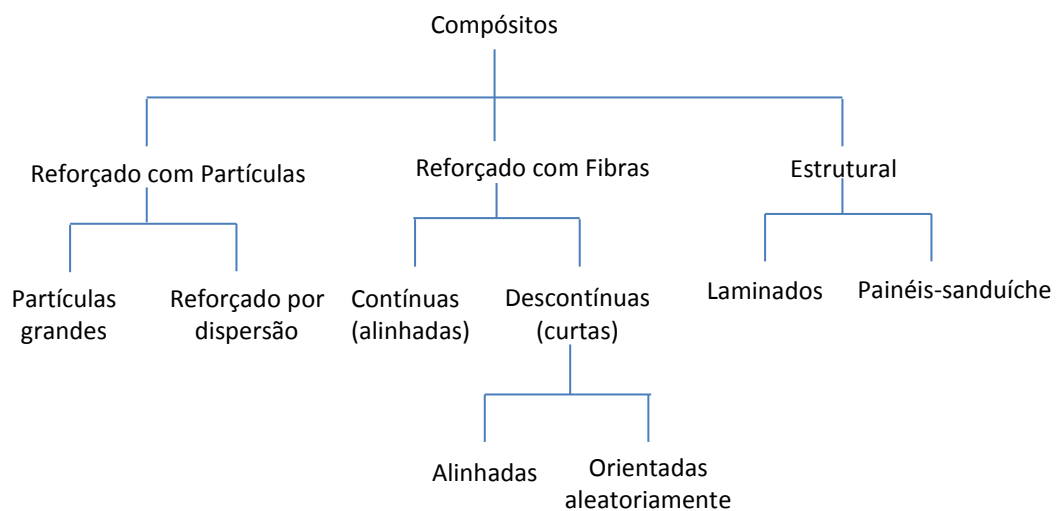


Figura 1 – Classificação dos materiais compósitos. Adaptado (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Os compósitos compreendem uma classe de materiais que a cada dia ganha mais importância tecnológica e sua preparação visa imprimir melhores propriedades aos materiais. Quando um material é preparado usando materiais de natureza distinta é denominado compósito. O concreto que apresenta uma boa resistência à compressão e baixa resistência à tração pode formar um compósito com o aço, que tem boa resistência à tração (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

Neste contexto, segundo WIEBECK e HARADA (2005) serão considerados compósitos, os materiais multifásicos produzidos artificialmente, de modo a combinar de forma criteriosa, as melhores propriedades de dois ou mais materiais distintos.

2.2 – Matriz

Um material compósito se divide em duas fases. Uma matriz que pode ser cerâmica, polimérica ou metálica e, uma fase dispersa que pode ser fibras ou partículas que atuam como carga ou reforço.

A matriz geralmente é um material contínuo que envolve a fase dispersa e permite que os esforços atuantes na peça sejam transmitidos. As propriedades de um compósito são decorrentes de fatores como a geometria da fase dispersa, distribuição, orientação e também da compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura. Sendo assim, surge a necessidade de uma afinidade entre os materiais que foram unidos, pois estes devem trabalhar juntos respondendo aos esforços físicos do meio (NETO *et al.*, 2007).

Segundo LEVY e PARDINI (2006) a matriz utilizada para a fabricação de um compósito possui funções importantes como a de manter o reforço fixo, protegendo-os de danos, transferindo e distribuindo a solicitação recebida ao reforço e, em muitos casos, contribuir com propriedades como ductilidade, dureza e isolamento elétrico.

Outra função atribuída a matriz segundo CALLISTER e RETHWISCH, (2012) é a de proteger os reforços contra danos superficiais em decorrência da abrasão mecânica ou de reações químicas com o ambiente. Tais interações podem introduzir defeitos superficiais que são capazes de formar trincas, as quais podem levar a falha a baixos níveis de tensão de tração.

2.3 – Matrizes Poliméricas

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas

(dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente (CANEVAROLO, 2006).

Destaca-se como característica dos materiais poliméricos o seu peso. No geral, são materiais leves, além de serem isolantes térmicos e elétricos, são flexíveis e apresentam baixa resistência ao calor e boa resistência à corrosão (PADILHA, 2000).

Atualmente existe uma grande variedade de matrizes poliméricas utilizadas na fabricação de materiais compósitos de matriz polimérica. Os polímeros mais utilizados são os termorrígidos e os termoplásticos, sendo a principal diferença entre as duas subclassificações, identificadas pelo seu comportamento quando são aquecidos (CANEVAROLO, 2006).

Os termoplásticos, também chamados de termoflexíveis, são polímeros capazes de serem moldados várias vezes devido à característica de se tornarem fluidos com o aumento da temperatura e depois se solidificarem com o decréscimo da mesma. Esse mesmo comportamento não é percebido nos polímeros termorrígidos devido às ligações cruzadas entre as cadeias moleculares. Assim, estes polímeros não se tornam fluidos (CANTWELL e MORTON, 1991).

Segundo MANO (2000), os polímeros termoplásticos sob o efeito de temperatura e pressão, amolecem assumindo a forma do molde. Nova alteração de temperatura e pressão reinicia o processo, sendo, portanto, recicláveis. No caso dos polímeros termofixos ou termorrígidos ou também chamados de termoendurecíveis, quando sob o efeito de temperatura e pressão amolecem assumindo a forma do molde. Nova alteração de temperatura e pressão não faz efeito algum, tornando-os materiais insolúveis, infusíveis e não recicláveis.

De acordo com THOMAS e POTHAN (2009), os polímeros termoplásticos são formados por moléculas de grandes dimensões designadas por macromoléculas. Estas macromoléculas têm a particularidade de não reticular entre si (criar ligações cruzadas a cadeias moleculares vizinhas), contrariamente ao que acontece com os polímeros termorrígidos. As ligações existentes nos termoplásticos que mantêm as macromoléculas nas suas posições são as chamadas ligações secundárias, ou seja, ligações de hidrogênio e forças de Van Der Waals. O fato destas ligações serem quebradas temporariamente quando o polímero é aquecido, permite o reprocessamento (fundição e solidificação) sem que exista uma perda significativa das características do polímero.

A escolha do tipo de matriz polimérica a utilizar, depende dos requisitos exigidos aos componentes finais que se pretende fabricar. Os principais fatores que influenciam a escolha do tipo de polímero estão relacionados ao custo, o desempenho térmico e o desempenho mecânico. Para além dos fatores já referidos, faz-se importante que a matriz cumpra algumas funções como proteger as fibras do contato com o meio ambiente, transmitir os esforços às fibras e garantir o alinhamento pretendido para estas (SILVA, 2006).

A utilização das resinas termoplásticas tem crescido desde a criação dos novos termoplásticos resistentes à altas temperaturas tais como as poliamidas, polisulfonas, poliéter sulfona, poliéter éter sulfona, dentre outros materiais (COLLYER e CLEGG, 1995).

Conforme estudos de CHUNG (2003) comparativamente às matrizes termorrígidas, os termoplásticos possuem melhor resistência ao impacto, são mais tenazes, menos higroscópicos e podem ser recicladas. Os exemplos mais comuns de polímeros termoplásticos são o polipropileno (PP), poliamida (PA), polietileno (PE), policarbonato (PC), policloreto de vinilo (PVC) e polietileno tereftalato (PET).

Segundo estudos de HOA, (2009), as principais vantagens resultantes da aplicação de matrizes termoplásticas estão associadas ao fato dos termoplásticos poderem ser reprocessados e reparados, apresentarem processamento rápido, maior tenacidade à fratura e os compósitos com matriz termoplástica serem mais dúcteis.

As mais atrativas características oferecidas pelas matrizes utilizadas em compósitos termoplásticos são o potencial de produção a baixo custo, alta tenacidade à fratura, boa resistência ao impacto, boa resistência à propagação de microtrincas, fácil controle de qualidade e a possibilidade de reciclagem de matéria-prima (FERREIRA *et.al*, 1999).

Resistência química, baixa densidade, custo baixo e uma combinação do balanço entre rigidez e tenacidade, permitem que os termoplásticos ocupem espaço de outros materiais em muitas aplicações importantes na engenharia (ELMAJDOUBI e VU-KHANH, 2003).

A utilização de polímeros termoplásticos se deve à facilidade de manipulação com a fabricação de peças em máquinas injetoras de plástico, possuindo também o atrativo de ser uma matéria-prima de baixo preço de mercado, quando comparado a outros materiais. Isto explica o emprego deste tipo de polímero, com ou sem carga

de reforço, em diversos campos da indústria, como a automobilística, na fabricação de peças de acabamento e até de segurança veicular, utilizando os chamados polímeros de engenharia (HOA, 2009).

Diversos estudos científicos vêm sendo realizados com fibras naturais que podem resultar em mais uso para aplicações na indústria automotiva. Para aumentar a eficiência diminuindo o consumo de combustível, diminuir o peso do automóvel, diminuir o custo de componentes e ainda aplicando a ideologia de carros “verdes”, os engenheiros utilizam as fibras naturais como reforço ou até mesmo em substituição completa de componentes automotivos, Figura 2. Podemos citar algumas delas, como o rami, a cana-de-açúcar, o sisal, o linho, a juta e o cânhamo (SATYANARAYANA *et al.*, 2007).

Empresas como Mercedes Benz, Toyota e Daimler Chrysler utilizam compósitos em seus automóveis e visam expandir o seu emprego nos seus produtos.



Figura 2 – Compósitos de fibras naturais utilizados em automóveis (Fonte: Adaptado do O Globo, 2018).

A Fiat lançou um carro conceito utilizando fibras naturais da fauna brasileira, desenvolvido em 2008 o carro batizado de Fiat Concept Car II, Figura 3, é elétrico com carroceria produzida com materiais compósitos utilizando a fase reforço de fibras naturais (ARRUDA *et al.*, 2012).



Figura 3 – Fiat Concept Car II, (ARRUDA *et al.*, 2012).

Segundo KASLIWAL e JONES (2005), o uso de fibras naturais em resinas termoplásticas normalmente é benéfico por causa da sua disponibilidade, capacidade de renovação e grau de eficiência favorável em termos de resistência/peso. Como resultado desses fatores, compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais tem recebido atenção na modificação de resinas termoplásticas como PP, PE e PVC. Esses compósitos são potencialmente aplicáveis em pisos, componentes de mobília, batentes de portas, assoalhos para sistemas de construção usando estruturas leves e paletes para armazenamento.

Ainda segundo KASLIWAL e JONES (2005), outra aplicação potencial de fibras naturais utilizadas como reforço em matriz polimérica termoplástica é a manufatura de painéis interiores de automóveis, devido ao aumento de rigidez da resina termoplástica proporcionada por estas fibras e à elevação de temperatura de amolecimento.

2.4 – Polietileno

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (DOAK, 1986).

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente solúveis em todos os solventes. Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser utilizados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos (NEVES, 1999), (MARTINS, 1999).

A produção do polietileno é feita através da polimerização por adição do etileno proveniente, em sua maior parte, do petróleo, por meio do craqueamento da nafta que é oriunda do refino do petróleo, porém também pode ser obtido do gás natural ou gás de petróleo. No Brasil, recentemente o etileno está sendo obtido através do etanol para a produção do polietileno de fonte renovável (COUTINHO, 2003).

2.4.1 – Tipos, Aplicações e Propriedades do Polietileno

A depender das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, podem ser produzidos diferentes tipos de polietilenos classificados em: Polietileno de alta densidade (PEAD), Polietileno de baixa densidade (PEBD), Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), Polietileno de média densidade (PEMD). Esta divisão está relacionada à configuração das cadeias poliméricas e a densidade (COUTINHO, 2003).

O polietileno pode apresentar diferentes ramificações. Quanto maior é a concentração de ramificações menor a densidade do sólido. A presença de ramificações grandes no PEBD dificulta o processo de cristalização, tornando o polímero menos cristalino e com cristalitos de menor perfeição. Conseqüentemente, a sua densidade é menor (CANEVAROLO, 2006).

Na norma ASTM D – 4976, (2012) os polietilenos podem ser classificados em classes conforme sua densidade. Sendo:

Classe 1 (0,910 a 0,925) = polietileno de baixa densidade

Classe 2 (> 0,925 a 0,940) = polietileno de média densidade

Classe 3 (> 0,940 a 0,960) = polietileno de alta densidade

Classe 4 (> 0,960) = polietileno de alta densidade

Conforme pode se perceber, tanto para a classe 3 quanto para a classe 4, o polietileno possui a mesma descrição. Porém, quando mencionado que o mesmo é da classe 4, trata-se de um polietileno de alta densidade muito denso e cristalino.

Segundo COUTINHO, (2003) as principais características dos diferentes tipos de polietilenos são:

a-) PEBD (Polietileno de Baixa Densidade): este tipo de polietileno é a matriz que será utilizada neste trabalho e, por isso, suas características e aplicações serão detalhadas e descritas no Item 2.4.2.

b-) PEBDL (Polietileno de Baixa Densidade Linear): termoplástico com elevada resistência de selagem à quente, sendo utilizado principalmente na produção de filmes para embalagens, sacaria industrial, filme esticável (stretch), fraldas descartáveis e absorventes higiênicos, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos.

c-) PEMD (Polietileno de Média Densidade): apresenta rigidez intermediária, sendo utilizado na produção de embalagens, película, cabos, fios, tubulações, bolsas, tubos de calibre fino, aplicações de engenharia, tais como em tubos plásticos para sistemas de distribuição de água e de gás e, no processo de rotomoldagem para a produção de caixa d'água.

d-) PEAD (Polietileno de Alta Densidade): utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção para a fabricação e confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários,

bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros.

Ainda existem outros tipos de polietilenos, como o PEUBD (Polietileno de Ultra Baixa Densidade) e o PEUAMM (Polietileno de Ultra Alta Massa Molecular) (COUTINHO, 2003).

2.4.2 – Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O PEBD é um dos mais antigos termoplásticos conhecidos. O mercado brasileiro de polietileno ganhou novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos (grades) de melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação. As poliolefinas (polipropileno, polietileno de baixa densidade e polietileno de alta densidade) representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%. (BNDES, 2017).

O Polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão está na região de 110 a 115 °C. Em temperaturas acima de 300°C geralmente não são utilizadas, pois o polímero tem a tendência a se degradar. Pelo fato da reação apresentar altas pressões e ter a natureza altamente exotérmica, ocorre uma grande quantidade de ramificações de cadeia, no qual influencia diretamente nas propriedades dos polímeros (MILES, 1965), (DOAK, 1986), (HADJICHRISTIDIS *et al.*, 2000).

O polietileno de baixa densidade apresenta uma combinação de propriedades tais como alta flexibilidade, alta resistência ao impacto, tenacidade, estabilidade e boa processabilidade. Apesar de ser resistente à água e a determinadas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, o mesmo é lentamente atacado por agentes oxidantes. Além disso, solventes aromáticos, alifáticos e clorados causam o inchamento do polímero a temperatura ambiente, sendo ainda pouco solúvel em solventes polares, tais como, ésteres, álcoois e cetonas. A sua permeabilidade a compostos orgânicos polares como álcool ou éster é relativamente mais baixa frente aos compostos orgânicos apolares como heptano ou éter (DOAK, 1986).

O PEBD pode ser processado por moldagem a sopro, por injeção e extrusão, podendo ser aplicado na fabricação de filmes para embalagem industrial, agrícola,

de alimentos líquidos e sólidos, laminados e plastificados para alimentos, produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras (MILES, 1965), (DOAK, 1986).

2.5 – Fibras

O reforço por fibras de um material compósito que consiste em milhares de filamentos individuais com diâmetros da ordem de micrômetros, dispersados na matriz polimérica. As propriedades mecânicas das fibras são de uma magnitude superior às do polímero que reforçam. Entretanto, a natureza filamentar das fibras impossibilita o seu uso direto em aplicações estruturais. Cabe assim à matriz, não só atuar com uma função de dar forma estável aos compósitos, mas também garantir a transmissão de esforços às fibras e proteger a superfície das mesmas. Para além destes requisitos, exigidos às matrizes, também as fibras devem apresentar características que permitam reforçar os polímeros de uma forma eficaz. As fibras devem então possuir (BANK, 2006):

- Módulo de elasticidade superior ao do polímero a reforçar;
- Tensão de ruptura superior à do polímero a ser reforçado;
- Geometria adequada para uma boa adesão à matriz;
- Resistência à deterioração em contato com a matriz.

As propriedades finais de um material compósito dependem também do tipo de fibras escolhido para o reforço. Os principais tipos de fibras podem ser divididos em dois grandes grupos, como mostra a Figura 4. Num grupo incluem-se as fibras fabricadas pelo homem, obtidas através de processos industriais, e num segundo grupo incluem-se as fibras naturais, criadas pela natureza (AZWA *et al.*, 2013).

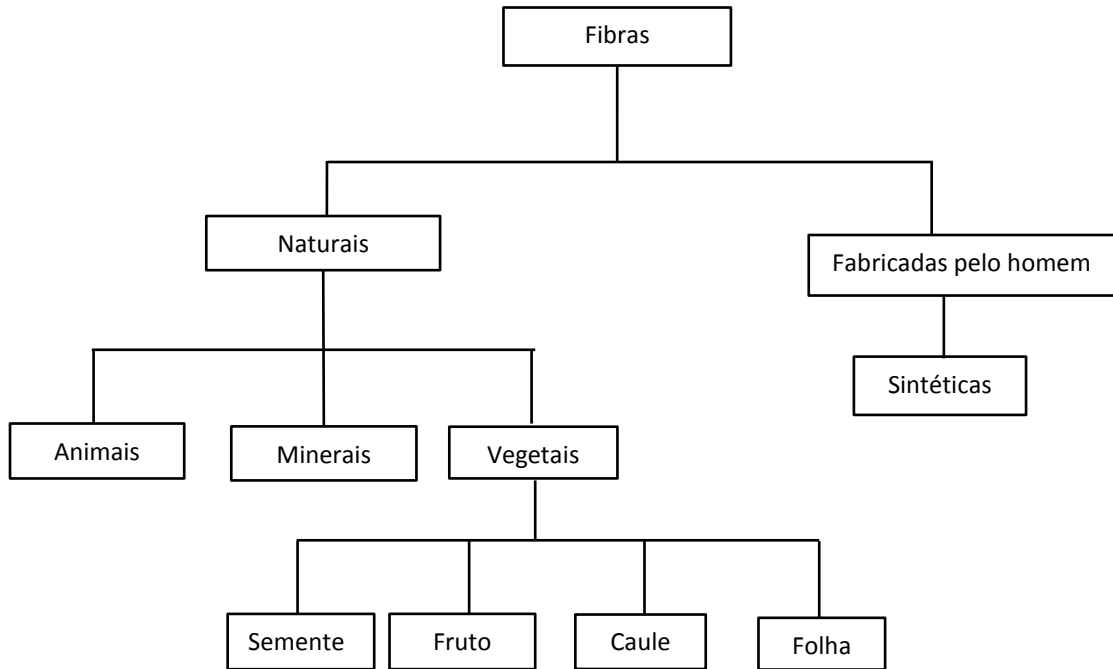


Figura 4 – Classificação dos diferentes tipos de fibras. Adaptado (AZWA *et al.* 2013).

Segundo estudos de SHALWAN e YOUSIF (2013) a quantidade de fibras, a sua orientação e o seu comprimento são características que influenciam de forma preponderante nas características dos polímeros reforçados com fibras. Verifica-se que as propriedades mecânicas apresentam uma melhora com o aumento da fração volumétrica de fibras até um determinado valor. A partir de uma dada quantidade de reforço, observa-se que a resina perde a capacidade de impregnar de uma forma eficaz todas as fibras, levando assim a um decréscimo das propriedades mecânicas finais do compósito.

2.5.1 – Fibras Naturais

As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e usadas in natura ou mesmo após certo grau de beneficiamento. Elas podem ser de origens minerais, vegetais ou animal. Dentre estas fibras, as vegetais, também conhecidas como fibras lignocelulósicas têm conseguido ampliar, de forma significativa, suas aplicações nos mais diversos setores da indústria (MORASSI, 1994).

A utilização de matérias-primas providas de fontes renováveis como curauá, coco, sisal, rami, bagaço de cana-de-açúcar, juta e abacaxi como reforço em materiais poliméricos vem sendo de grande interesse em diversas pesquisas científicas e estudos devido ao seu grande potencial em substituição aos produtos sintéticos. As perspectivas para a aplicação de fibras naturais são grandes nas áreas como, por exemplo, indústria automobilística, na indústria têxtil, na área de revestimento interno de caminhões, ônibus e automóveis e construção civil (ARAÚJO, 2003).

As fibras naturais ou lignocelulósicas são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e compósitos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes nacionais e internacionais e o elevado número de produtos já comercializados. A utilização destas fibras como reforço em materiais poliméricos é uma atividade econômica em desenvolvimento. Mas, o que vem merecendo mais atenção da comunidade científica é a intensificação da utilização de fibras naturais para o desenvolvimento de polímeros e compósitos que aproveitem, em sua totalidade, as características únicas das várias matrizes existentes (SILVA, 2006).

Por serem fonte de recurso natural renovável, as fibras naturais apresentam como vantagens baixo custo, biodegradabilidade, serem recicláveis, exigem pouca energia para a sua produção, são viáveis ecologicamente, estão amplamente disponíveis em todo o mundo, não tóxicas, podem ser incineradas ou utilizadas como combustível e uma vez que são um material orgânico, no seu fim de vida podem ser decompostas e utilizadas como fertilizantes dos solos (KABIR *et al.*, 2012).

Para além das vantagens referidas, as fibras naturais são neutras no que diz respeito às emissões de dióxido de carbono, uma vez que a quantidade de dióxido de carbono libertado na sua queima é sensivelmente a mesma que a planta consumiu durante o seu tempo de vida (KABIR *et al.*, 2012).

Ao utilizá-las como reforço em polímeros pode-se substituir as fibras sintéticas como amianto, Kevlar, carbono, nylon e vidro que, apesar de apresentarem boas características mecânicas, apresentam um custo elevado, são abrasivas aos equipamentos de processamento, possuem alta densidade, não são biodegradáveis, geram produtos que apresentam alto custo de reciclagem, além de comprometer a saúde humana (SHALWAN e YOUSIF, 2013).

Contudo, existem algumas limitações na utilização das fibras vegetais como reforço em materiais compósitos. As principais desvantagens decorrentes da utilização de materiais compósitos reforçados por fibras naturais são grande dispersão das propriedades, ou seja, uma heterogeneidade das fibras. Esta dispersão, considerada como uma desvantagem deve-se a vários fatores, como por exemplo: idade e história da planta, tipo de solo e fertilizantes utilizados, processo de extração das fibras, origem geográfica, condições de cultivo (humidade e temperatura), grau de maturidade da planta e época da colheita (AZWA *et al.* 2013).

Nos estudos de JAYAPRABHA *et al.*(2011), as propriedades das fibras vegetais são totalmente diferentes, podendo sofrer influência do meio onde são plantadas, como são colhidas e processadas, da sua localização esférica e de fatores climáticos. Além da composição química, estrutura interna da fibra, ângulo microfibrilar, dimensões e defeitos celulares, também mudam em diferentes partes de uma mesma planta bem como de outras espécies.

As fibras naturais podem ser classificadas de acordo com a parte da planta em que são extraídas, em cinco diferentes partes tais como: fibras do caule, que são os feixes fibrosos na entrecasca do caule da planta a todo o comprimento da haste; fibras de folhas, que surgem no comprimento das folhas; fibras de sementes; fibras do núcleo, formadas a baixa densidade e parte interna esponjosa do tronco de certas plantas (KHALIL *et al.*, 2012).

Dentre as fibras lignocelulósicas mais utilizadas para produção de compósitos pode-se destacar: cana-de-açúcar, juta, algodão, linho, cânhamo, fibra de coco, sumaúma, sisal e rami, devido as suas propriedades mecânicas e abundância na natureza. Devido ao solo fértil e excelentes condições climáticas, o Brasil apresenta uma grande variedade de fibras como o algodão, o bagaço de cana, coco, abacaxi, juta, rami, sisal e banana (SATYANARAYANA *et al.*, 2007).

As fibras naturais possuem, geralmente, resistência mecânica inferior às fibras sintéticas. Em contato com a água, apresentam baixa resistência à absorção de água, alta absorção de humidade e baixa estabilidade dimensional. Apresentam fraca adesão na interface fibra-matriz que contribui também para um decréscimo das propriedades mecânicas, além de apresentarem baixa resistência térmica (KABIR *et al.*, 2012).

A Tabela 1 apresenta a composição química de algumas fibras lignocelulósicas encontradas na literatura.

Tabela 1 – Composição química de fibras lignocelulósicas (Adaptada de MANNAN *et al.*,1997; BLEDZKI e GASSAN,1999; SANTOS *et al.*, 2009; KHALIL *et al.*, 2012).

Fibras Vegetais	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Impurezas (%)
Sisal	51 - 78	-	7 - 14	2,0
Coco	36 - 53	0,15 – 0,25	39 - 49	-
Algodão	79 - 87	3 - 10	4 - 6	0,6
Juta	61 - 73	13- 20	12 - 13	0,5
Linho	64 - 75	9 - 17	10,0	0,5
Palha de trigo	30	50	15	5
Cânhamo	70	22	6	2
Rami	65 - 86	13,1	1 - 2	0,3
Kenaf	31 - 39	21,5	15 - 19	-
Curauá	69,0 e 74,1	19,0 e 21,1	1,0 e 2,2	0,6 a 1,2
Bagaço de cana	54,3 – 55,2	16,8 – 29,7	24,3 – 25,3	0,7 – 3,5

Embora as fibras naturais tenham propriedades de resistência relativamente mais baixas em comparação com as fibras sintéticas, o módulo elástico e o alongamento à ruptura apresentam, em geral, a potencialidade destas fibras para substituir fibras sintéticas em compostos poliméricos de engenharia (KABIR *et al.*, 2012).

2.5.2 – Componentes e Estrutura das Fibras Naturais

As fibras naturais são consideradas como um material compósito concebido pela natureza. Nas aplicações de fibras vegetais, são usados feixes ou fios de fibras em vez das fibras elementares/individuais. As chamadas “Fibras Vegetais Técnicas” são aquelas constituídas pela ligação de várias fibras elementares, formando assim um conjunto de fibras (MOHANTY, 2005).

Segundo SILVA (2006), cada fibra vegetal é denominada de fibra técnica e é constituída de várias fibras elementares fortemente ligadas entre si por um material de cementação, constituído principalmente de lignina. Esta que possui uma parede espessa formada por várias microfibrilas que formam espirais ao longo do eixo da

fibra, tendo um lúmen no centro. Cada fibra elementar é um compósito no qual as rígidas microfibrilas de celulose estão envolvidas por uma matriz de lignina e hemicelulose. A lignina atua como o material de cementação, unindo as microfibrilas e a hemicelulose como interface entre a microfibrila de celulose e a lignina (FRIEDRICH, 2005).

Nos estudos de DOAN (2006), as plantas baseadas em fibras naturais são lignocelulósicas e são compostas de celulose, hemicelulose, lignina, pectina e substâncias cerosas. Basicamente, as fibras elementares são constituídas por várias paredes celulares, com comprimentos entre 1 e 50 mm e diâmetros tipicamente entre 10 e 50 μm . A sua estrutura física assemelha-se a um tubo microscópico onde as paredes celulares cercam o lúmen central.

As paredes da fibra são formadas por microfibrilas de celulose rígidas e semicristalinas, embebidas numa matriz amorfa que pode ser constituída por lignina ou hemicelulose. As microfibrilas possuem diâmetros tipicamente entre 10 e 30 nm e são constituídas por cerca de 30 a 100 moléculas de celulose ligadas entre si em cadeia, providenciando assim a resistência mecânica, rigidez e estabilidade estrutural às fibras (KABIR *et al.*, 2012).

Para COUTTS (1986), as fibras podem ser bem definidas pelo conjunto de filamentos individuais, formados por fibrilas e unidas por espécies químicas orgânicas não cristalinas (lignina e hemicelulose). As fibrilas são compostas por moléculas de celulose e estão orientadas em ângulos distintos formando as diversas camadas que compõe a macrofibra. Assim, de forma simplificada a denominação de macrofibra é dada ao conjunto de filamentos compostos preferencialmente por moléculas de celulose unidas por lignina e hemicelulose.

De acordo com LEONARD (2002), o principal constituinte da estrutura das fibras vegetais é a celulose. Esta é a principal responsável pelas propriedades mecânicas das fibras e pode ser descrita como um polímero linear com uma estrutura de cadeia uniforme e constituída de unidades de anidro-D-glicose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), que unidas formam uma cadeia molecular. Cada unidade de anidro-D-glicose contém três grupos hidroxila (-OH) que formam ligações de hidrogênio dentro da molécula (intramolecular) e entre moléculas de celulose (intermolecular). A cristalinidade da celulose deve-se principalmente às ligações de hidrogênio intermoleculares.

De uma forma geral, as fibras vegetais lignocelulósicas naturais são compostas por lignina, hemicelulose e celulose. Além dos três principais constituintes, algumas fibras vegetais podem ser compostas pelas substâncias pectina, ceras e gorduras. A Figura 5 representa a organização estrutural destes três principais constituintes de uma fibra (KABIR *et al.*, 2012).

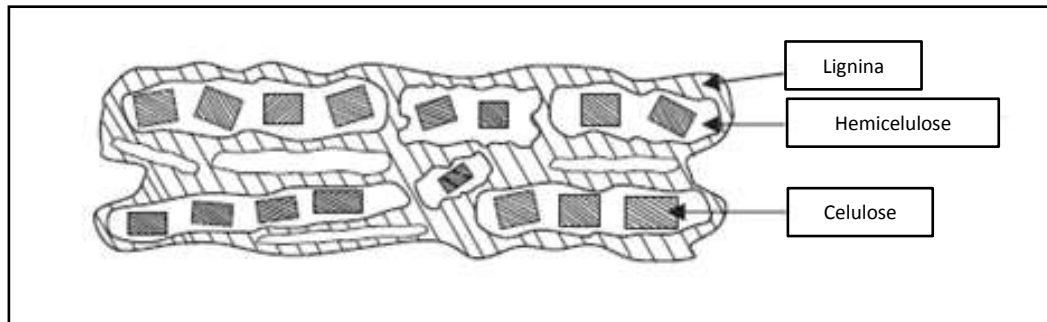


Figura 5 – Representação organização estrutural dos três principais constituintes de uma fibra em seção transversal. Adaptado (KABIR *et al.*, 2012).

A lignina é resistente a ácidos e pouco resistente a soluções alcalinas, esta é a responsável pela rigidez e sustentação das plantas. Além disso, a lignina apresenta uma estrutura amorfa, aromática e hidrofóbica impregnada principalmente nas camadas próximas à superfície (SAHEB e JOG, 1999).

A hemicelulose ocorre principalmente na parede celular primária e tem polímeros ramificados de estrutura química variada. A forma como os principais constituintes das fibras se unem assemelha-se, de certa forma, aos materiais compósitos produzidos pelo homem (SAHEB e JOG, 1999).

As microfibrilas de celulose ligam-se às moléculas de hemicelulose da parede celular através de ligações de hidrogênio formando assim uma rede. Nesta rede, a hemicelulose atua como uma matriz que orienta as microfibrilas em determinadas direções (KABIR *et al.*, 2012).

As microfibrilas são compostas por micelas as quais são cristais de moléculas de celulose na ordem de angströms, ordenadas paralelamente em diferentes estruturas alotrópicas. Uma única fibra para os vários tipos de plantas consistem em varias células que são formadas pelas microfibrilas cristalinas de celulose e são conectadas a uma camada de lignina e hemicelulose. A Figura 6 esquematiza o feixe de microfibrilas, micelas e uma estrutura cristalina de celulose (BLEDZKI e GASSAN,1999).

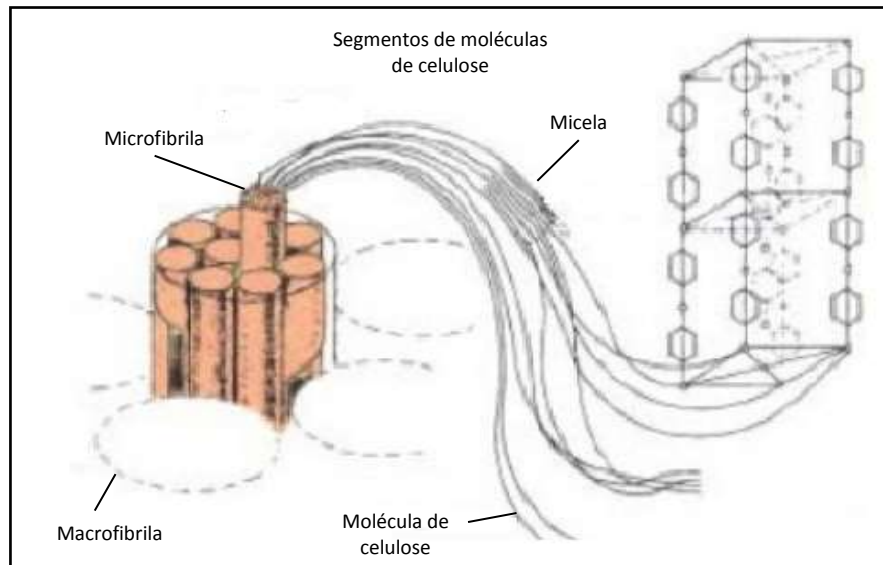


Figura 6 – Microfibrilas constituídas de porções cristalinas, micelas e moléculas de celulose ordenadas. Adaptado: (BLEDZKI e GASSAN,1999).

Os diferentes teores e os diferentes arranjos que o conjunto formado por celulose, hemicelulose e lignina pode assumir, permitem fazer a distinção entre as várias paredes celulares. Assim, as paredes celulares são constituídas de camadas formadas por feixes de microfibrilas que crescem no vegetal em forma de espiral, com diferentes orientações angulares e dividem-se em duas secções: a parede celular primária e parede celular secundária (BLEDZKI e GASSAN,1999).

A parede celular primária é constituída por uma rede irregular de microfibrilas de celulose embebidas em uma matriz de hemicelulose. Além disso, a parede celular primária é porosa e é a responsável por algumas propriedades indesejáveis, como por exemplo uma fraca capacidade de resistir a água (KABIR *et al.*, 2012).

A parede celular secundária subdivide-se em três camadas (S1, S2 e S3), sendo a camada S2 a mais importante e a que determina as propriedades das fibras. Nesta, as microfibrilas encontram-se aproximadamente paralelas entre si e, inclinadas ao eixo longitudinal da fibra. Este ângulo de orientação varia de planta para planta. A Figura 7 mostra esquematicamente as paredes celulares bem como a orientação das microfibrilas numa fibra vegetal (KABIR *et al.*, 2012).

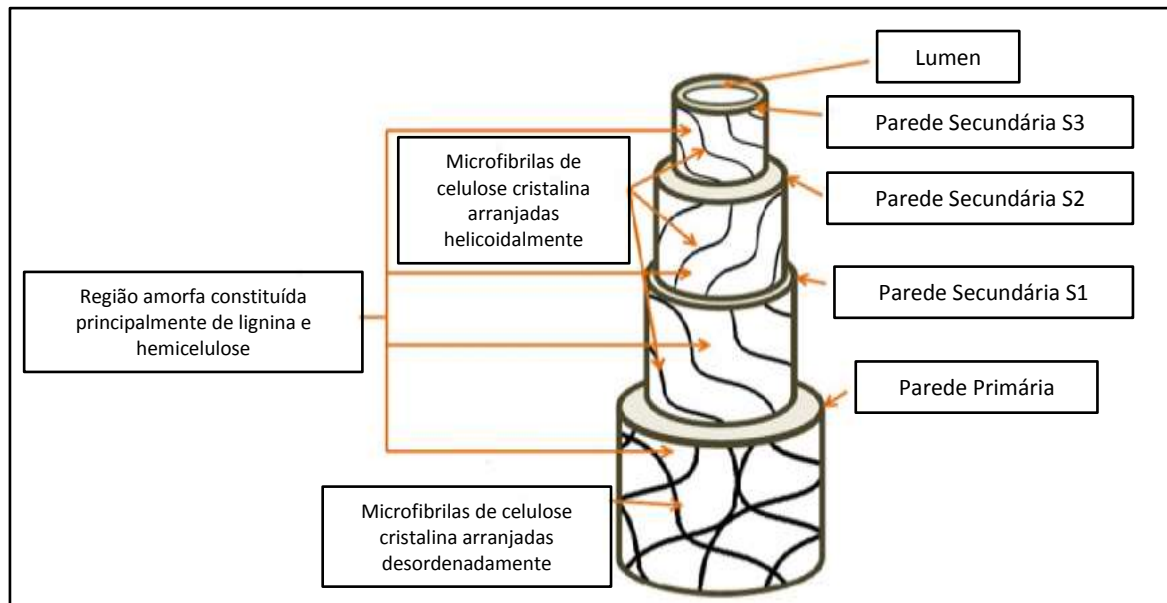


Figura 7 – Componentes estruturais das paredes celulares e orientação das microfibrilas numa fibra vegetal. Adaptado (AZWA *et al.*, 2013).

Na maioria das aplicações atuais de compósitos reforçados por fibras naturais, utilizam-se, preferencialmente as fibras vegetais técnicas ou fios de fibras em vez das fibras elementares/individuais. Contudo, um conhecimento aprofundado sobre as fibras vegetais elementares, possibilita uma maior compreensão das especificidades e das características gerais que este tipo de reforço apresenta (AZWA *et al.*, 2013).

As propriedades mecânicas das fibras estão intrinsecamente ligadas à quantidade de celulose e à orientação das microfibrilas de celulose. Em geral, a resistência à tração e o módulo de elasticidade das fibras aumenta com o aumento da quantidade de celulose e o ângulo de orientação das microfibrilas em relação ao eixo longitudinal determina a rigidez das fibras (THOMAS e JOHN, 2008).

As fibras vegetais são mais dúcteis quanto maior for o ângulo de orientação das microfibrilas. Por outro lado, as fibras possuem maior rigidez e apresentam elevada resistência à tração quando as microfibrilas estão orientadas quase paralelamente ao eixo longitudinal da fibra e o aumento da resistência das fibras está relacionado com o aumento do teor de celulose e diminuição do ângulo espiral em relação ao eixo da fibra. (THOMAS e JOHN, 2008).

O ângulo de orientação das microfibrilas pode sofrer alterações quando as fibras absorvem água e a resistência à tração de alguns tipos de fibras aumenta

quando estas se encontram molhadas, uma vez que a dilatação promove um decréscimo do ângulo de orientação das microfibrilas (THOMAS e JOHN, 2008).

2.6 – Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é considerada como uma das matérias-primas mais importantes da atualidade, principalmente pela diversidade de materiais produzidos a partir dela, como exemplo, o etanol, o açúcar, energia, cachaça, caldo-de-cana, rapadura, além de seus subprodutos. A vinhaça, é um importante sub-produto, destinada a adubação e fertirrigação por apresentar grande concentração de nutrientes que são capazes de potencializar o crescimento e brotação, além de sua utilização para produção de biogás por conter grandes quantidades de matéria orgânica em sua composição (COSTA e BOCCHI, 2012).

O bagaço proveniente da produção do açúcar e do etanol possui diversas aplicações, tais como na produção de compósitos, na cogeração de energia elétrica, para produção papel e bioplástico, substrato na produção de milho hidropônico que devido a sua alta concentração de nutrientes é utilizado para a alimentação animal, especialmente para ruminantes, pois além da grande quantidade produzida a sua disponibilidade ocorre exatamente no período de escassez de forragem (COSTA e BOCCHI, 2012).

Segundo SILVA (2006), o bagaço de cana tem sido produzido em grandes quantidades devido ao aumento da área plantada e da industrialização da cana-de-açúcar, proveniente principalmente de investimentos privados e públicos na produção sucro-alcooleira. A melhoria do balanço energético das antigas usinas e a ativação de um número cada vez maior de destilarias autônomas elevou consideravelmente a porcentagem de resíduos de bagaço. (SILVA, 2006).

A fibra do bagaço da cana-de-açúcar é um subproduto da indústria de açúcar sendo um dos recursos renováveis com maior potencial energético. No Brasil, são mais de trezentas usinas de açúcar e álcool que processam quase 400 milhões de toneladas de cana por ano. Cada tonelada de cana produz em média 140 kg de bagaço, dos quais 90% são usados para produzir energia térmica e elétrica na usina durante o processo produtivo (UNICA, 2017). Na Figura 8 é apresentada a cana-de-açúcar (a) e o seu bagaço (b).

(a)



(b)



Figura 8 – (a) Cana-de-açúcar (b) bagaço *in-natura*. Fonte: LOH *et al.* (2013).

O bagaço *in-natura* é composto, aproximadamente, por 44,5% de fibras lignocelulósicas, 50% de umidade, 2,5% de sólidos solúveis em água e 3% de teor de cinza sendo constituída basicamente por α -celulose (54,3-55,2%), hemicelulose (16,8-29,7%), lignina (25,3-24,3%), cinzas (1,1%) e outros extratos (0,7-3,5%) (THOMAS e JOHN, 2008).

Nos estudos de RODRIGUES *et al.* (1997), os autores avaliaram mais de 10 variedades de cana-de-açúcar e observaram a existência de uma variação de 72,7 a 88,4% na proporção de massa dos colmos em relação a planta inteira. A estrutura da cana-de-açúcar é composta por um colmo e folhas dispostas ao seu redor, Figura 9. Em geral, a massa do colmo corresponde a 80% da massa total da planta.

A composição química dos colmos é variável em função de diversos fatores como: idade fisiológica, condições climáticas, variedade da cultura durante o desenvolvimento e maturação, propriedades químicas, físicas e microbiológicas do solo, tipo de cultivo, entre outros fatores (HASSUANI, 2009).

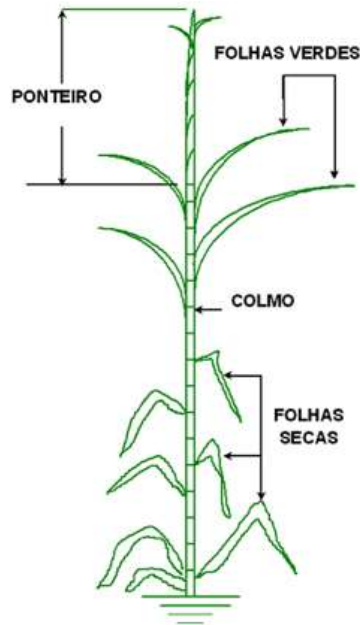


Figura 9 – Representação esquemática da estrutura da Cana-de-Açúcar (HASSUANI, 2009).

O bagaço e a palha da cana são resíduos da agroindústria que geralmente são queimados nas usinas de açúcar e etanol para produzir calor e energia. O desenvolvimento de novas alternativas de reaproveitamento amplia as opções de agregação de valor, contribuindo para a redução dos impactos negativos gerados ao ambiente (VALLEJOS *et al.*, 2015).

Tem sido relatado o uso do bagaço de cana nas indústrias como matéria prima para o desenvolvimento de diversos processos, dos quais incluem a geração de energia, produção de celulose e papel. Uma nova opção está sendo indicada para o uso desses resíduos, o processamento de novos materiais compósitos devido as suas características ecológicas e renovável (CHERIAN *et al.*, 2010).

Com relação às propriedades mecânicas, é desejável que as fibras apresentem excelente resistência à tração, alta durabilidade, baixa densidade e boa aderência à matriz (KALIA *et al.*, 2011).

A fibra de bagaço de cana-de-açúcar apresenta módulo de elasticidade igual 27,1 GPa e resistência à tração de 222 Mpa. As propriedades mecânicas das fibras podem ser entendidas quando são analisados outros parâmetros estruturais, como por exemplo, a presença de poros e defeitos ao longo da fibra (FILHO e BAHR, 2004).

2.7 – Compósitos de Matriz Polimérica Reforçados com Fibras Naturais

A crescente demanda de polímeros no início do século XIX deu início a uma nova era de pesquisa com uma nova opção de uso das fibras naturais em campos mais diversificados. Ao mesmo tempo, o interesse em fibras sintéticas devido à sua superior estabilidade dimensional e propriedades mecânicas ganhou popularidade, substituindo lentamente as fibras naturais em diferentes aplicações (KALIA *et al.*, 2009).

No entanto, com a mudança na matéria-prima, a produção de compósitos sintéticos exigiu uma quantidade maior de energia e a qualidade do ambiente ficava comprometida devido à poluição gerada durante a produção e reciclagem destes materiais sintéticos. Deste modo, mais uma vez a atenção para as fibras naturais retomou o interesse, resultando em um grande número de modificações para que pudessem ser novamente utilizadas. Devido a essas mudanças na qualidade das fibras naturais, estas estão emergindo rapidamente como um material de reforço em compósitos (KALIA *et al.*, 2009).

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais ganham destaque, pois as fibras utilizadas como reforço são materiais que apresentam vantagens tais como, baixo custo, são originados da própria natureza, podem apresentar elevado desempenho, baixa densidade, provenientes de fonte renovável, baixa abrasividade aos equipamentos de processamento e não são tóxicas (MOKHOTHU e JOHN, 2015).

Comparado os compósitos à base de fibras sintéticas, apesar da utilidade em serviço, estes são difíceis de serem reciclados após o término da sua vida útil. Entretanto, compósitos à base de fibras naturais são favoráveis ao ambiente em grande medida. Embora o caráter hidrofílico de fibras naturais conduza à compósitos com uma interface fraca, o pré-tratamento das fibras naturais visa melhorar a adesão entre as fibras e a matriz. No pré-tratamento, o grupos hidroxila são ativados ou são adicionados em novas porções a fim de que possam interligar-se eficazmente com a matriz (KALIA *et al.*, 2009).

Os compósitos com fibras podem ser considerados materiais multifásicos de modo a combinar de forma criteriosa as melhores propriedades de dois ou mais

materiais distintos onde a fase dispersa atua como um reforço dentro de uma segunda fase, denominada matriz. A fase dispersa ou reforço, caracterizada pelas fibras, são adicionadas a segunda fase (matriz polimérica) a fim de melhorar as suas propriedades mecânicas (MOKHOTHU e JOHN, 2015).

A aplicação tecnológica de um material submetido a algum esforço mecânico depende de um estudo prévio e detalhado de suas propriedades mecânicas para que essa aplicação alcance o êxito desejado. O desempenho dos compósitos é fortemente influenciado pelas propriedades de seus materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação entre eles (KABIR *et al.*, 2012).

As propriedades dos compósitos fibrosos são também dependentes das características dos processos de fabricação a serem utilizados, sobretudo dos materiais brutos e dos tratamentos adicionais, como a inclusão de proteção contra a oxidação e a modificação da superfície das fibras. Consideráveis mudanças nas propriedades podem ser alcançadas variando certos parâmetros tais como calor, frio, umidade, entre outros (ADEKUNLE, 2010).

2.7.1 – Interface fibra/matriz

Nos compósitos, a região de interação entre os componentes é denominada de interface. A estrutura e a natureza da interface fibra-matriz desempenha um importante papel nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos reforçados por fibras naturais, pois é por meio desta interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra (SHALWAN e YOUSIF, 2013).

Segundo AZWA *et al.* (2013), a adesão ou interação fibra-matriz nos materiais compósitos pode advir por encaixe mecânico das cadeias da matriz polimérica em rugosidades existentes na superfície da fibra, por atração eletrostática, por forças de Van der Waals ou a formação de ligações químicas mais fortes.

Para ALBINANTE *et al.* (2013), a chave do sucesso da aplicabilidade em termos de desempenho das propriedades finais dos compósitos são dependentes fortemente da adesão, do tipo de matriz e da interface entre fibra-matriz. A adesão de um material a outro está associada ao estabelecimento de interações que podem ser dos tipos: ligações covalentes, forças de Van der Waals, ligações do tipo

hidrogênio e interação eletrostáticas. A natureza destas interações está associada à afinidade química da matriz com a fase dispersa.

Uma forte ligação na interface fibra-matriz é importante para uma eficiente transferência da carga aplicada sobre a matriz e as fibras, o que acarreta em um aumento da resistência do material compósito (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

O comprimento da fibra é outro fator determinante nas propriedades do compósito. Normalmente as fibras apresentam um comprimento crítico que contribui para um aumento efetivo na resistência e na rigidez do compósito. Este comprimento é dependente do diâmetro da fibra, do limite de resistência à tração e da resistência da ligação fibra-matriz (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Segundo MALLICK (2007), além do comprimento da fibra, a distribuição das mesmas é outro fator determinante nas propriedades finais do compósito, assim como as propriedades intrínsecas da fibra e da matriz. A influência do comprimento da fibra, afeta de forma direta na resistência final do compósito, pois a carga aplicada ao mesmo é transferida para as fibras através da interface fibra-matriz.

O efeito da interação fibra-matriz com aplicação de carga está ilustrado na Figura 10.

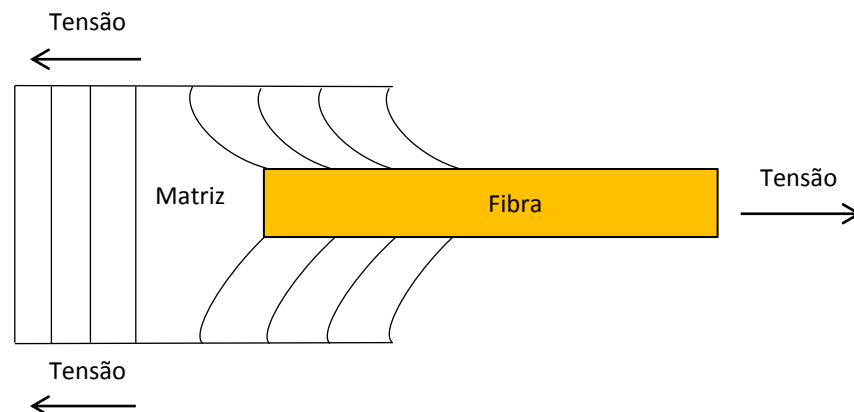


Figura 10 – Deformação ao redor de uma fibra sujeita a tensão. (Adaptado de CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

As fibras contínuas apresentam comprimento maior que o comprimento crítico e as fibras descontínuas apresentam comprimento menor que o comprimento crítico. Estas últimas, quando submetidas a uma solicitação mecânica, em geral não fornecem a matriz um aumento efetivo na resistência, mas apenas um pequeno reforço permitindo que a matriz seja deformada ao redor da fibra, não havendo transferência de tensão da matriz para a fibra (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Segundo JACOB *et al.* (2004), as propriedades dos compósitos com fibras curtas são diferentes das propriedades dos compósitos de fibras contínuas assim como o processo de fabricação, que é mais lento frente ao processo de fibras curtas.

Devido à transferência de carga ocorrer através da interface fibra/matriz, a adesão e energia interfacial é um fator de extrema importância. Quanto maior a adesão entre fibra-matriz, maior será o reforço do compósito e, conseqüentemente, um aumento da sua resistência. Em alguns casos, aplicam-se tratamentos químicos superficiais às fibras tendo como objetivo melhorar a adesão fibra-matriz (WAMBUA *et al.*, 2003).

Para os compósitos reforçados com fibras a análise e a caracterização da face de ruptura que ocorre no material é de grande importância para engenharia. Quando uma carga é aplicada é esperado que poucas fibras se rompam, não ocorrendo a falha abrupta, com isso as fibras remanescentes estarão sujeitas a maiores esforços (MALLICK, 2007).

Quando uma fibra no compósito se rompe, ocorre no vazio formado um concentrador de tensões, aumento da energia de cisalhamento na matriz ao redor da ruptura da fibra e, conseqüentemente, um aumento da tensão média total nas fibras adjacentes (MALLICK, 2007).

De acordo com MALLICK (2007), com esse modo de tensões (Figura 11), os modos de falhas do material podem ser do tipo:

- ✓ Parcial ou total descolamento da fibra rompida da superfície da matriz devido a elevada energia de cisalhamento na superfície de fratura da fibra. (Figura 11a);
- ✓ Iniciação de uma microtrinca na matriz devido à concentração de tensões no vazio deixado pela fibra. (Figura 11b);
- ✓ Deformação plástica na matriz;
- ✓ Falha das outras fibras na proximidade, devido ao aumento da tensão média total e da concentração de tensão local. (Figura 11c);

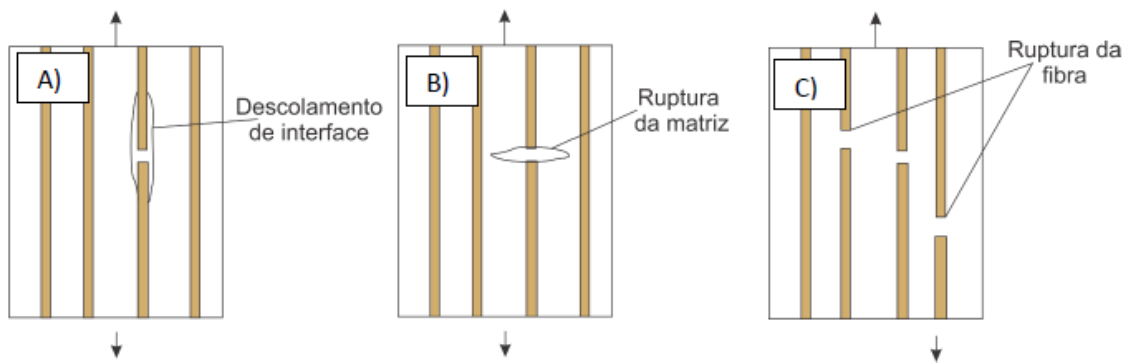


Figura 11 – Deslocamento da fibra rompida (a), Iniciação de microtrinca na matriz (b) e Falha de outras fibras (c) (MALLICK, 2007).

Além disso, pode ocorrer o desprendimento ou arrancamento das fibras (pullout) que é o escorregamento para fora da matriz, evitando que a mesma tenha uma falha abrupta devido à concentração de tensões quando as fibras se rompem. Este fenômeno ocorre na maioria das vezes quando fibras frágeis reforçam matrizes de elevada resistência (MALLICK, 2007). Os modos de falha são mostrados na Figura 12.

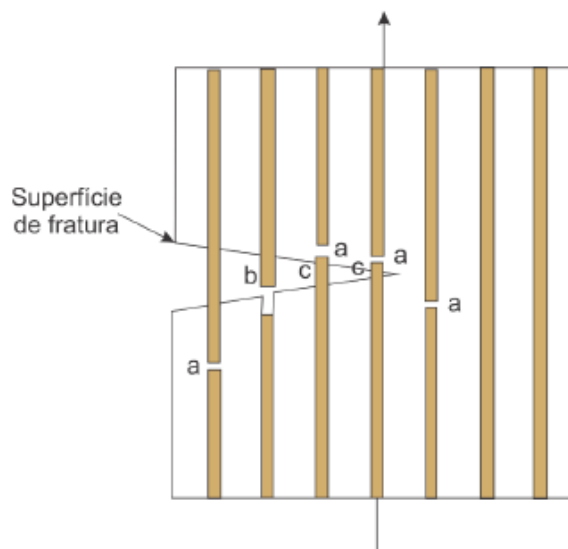


Figura 12 – Modos de falha de material compósito reforçado por fibras. (a) Rompimento da fibra; (b) Pullout; (c) trinca de matriz. (Fonte: MALLICK, 2007).

Desta forma, a incorporação de fibras naturais pode contribuir para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos. No entanto, a baixa adesão da fibra à matriz devido ao seu caráter higroscópico pode influenciar de maneira negativa nas

propriedades do material, assim, tratamentos superficiais nas fibras são utilizados a fim de proporcionar uma melhor adesão e melhorar os valores de resistência mecânica.

2.8 – Tratamento de Fibras Naturais

As fibras naturais são materiais ricos em celulose, hemiceluloses, pectinas e lignina, que são grupos hidroxílicos, isto é, as fibras naturais apresentam a tendência de serem materiais polares e hidrofílicos fortes, enquanto que os polímeros exibem hidrofobicidade significativa. Em outras palavras, existem problemas significativos de compatibilidade entre a fibra e a matriz, o que enfraquece a área de interface entre as fibras naturais e as matrizes poliméricas (SHALWAN e YOUSIF, 2013).

Nos estudos de ALBINANTE *et al.* (2013), a fase dispersa (fibra) apresenta uma natureza hidrofílica enquanto que a matriz polimérica tem uma natureza hidrofóbica. A compatibilidade destas duas fases pode ser melhorada por meio de modificação química da superfície de um dos componentes. A modificação da superfície pode ser feita por um agente, em geral de natureza química, que incorpora grupos na superfície que são capazes de interagir com a matriz.

Como exemplos de agentes de reforços mais utilizados para fibras vegetais, temos a esterificação, a acetilação e a mercerização (tratamento com NaOH), tratamento com ácido sulfúrico, além de reações com agentes de acoplamentos como os silanos.

Alguns tratamentos superficiais, não muito comuns, são utilizados no tratamento de fibras naturais que aqui serão mencionados. A Benzoílação (C_6H_5COCl), que consiste em pré-tratar as fibras com uma solução alcalina de hidróxido de sódio e posteriormente em uma solução de cloreto de benzoíla. O tratamento com sulfito de sódio (Na_2SO_3) que se dá pela embebição em uma solução de sulfito de sódio a 2% (Na_2SO_3). A Acrilação, que consiste basicamente em misturar as fibras com uma solução de hidróxido de sódio por um tempo determinado, para a não degradação das fibras e em seguida tratada com uma solução de ácido acrílico a várias concentrações.

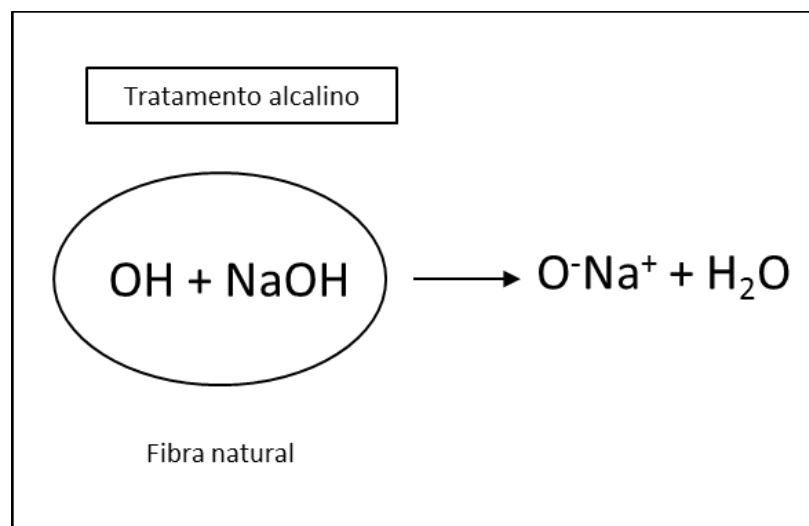
Estes tratamentos químicos são processos de limpeza da superfície das fibras, que por sua vez, aumentam a rugosidade da superfície da fibra criando uma

barreira que interrompe a absorção de humidade através da remoção do revestimento de grupos OH na fibra (SHALWAN e YOUSIF, 2013).

Segundo BRÍGIDA *et al.* (2010), os tratamentos químicos superficiais são conduzidos com o objetivo de melhorar as condições de adesão fibra-matriz ou ainda alterar as características como a hidrofiliicidade e rugosidade superficial. Sabe-se que as fibras naturais possuem muitos grupos hidroxila ao longo de suas cadeias, conferindo uma grande hidrofiliicidade à fibra.

A modificação das fibras por meio de tratamento superficial baseia-se em técnicas químicas e físicas, focadas principalmente em grupos químicos de enxerto que são capazes de melhorar as interações interfaciais entre a fibra e a matriz polimérica, diminuindo assim o caráter hidrofílico das mesmas.

O mais comum dentre os tratamentos superficiais é o processo de mercerização, também chamado de alcalinização. Este consiste em tratar as fibras com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), como representado na Figura 13, limpando a superfície da fibra e removendo parcialmente os constituintes amorfos solúveis em meio alcalino. Desta forma, diminui o grau de agregação das fibras tornando a superfície mais rugosa (SHALWAN e YOUSIF, 2013).



Reação do tratamento alcalino:

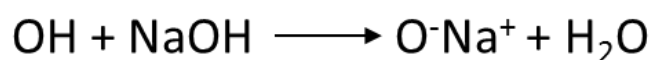


Figura 13 – Representação esquemática da reação do tratamento da superfície da fibra com NaOH. Adaptado (SHALWAN e YOUSIF, 2013).

O tratamento de mercerização pode reduzir o diâmetro da fibra e, assim, aumentar a relação (comprimento / diâmetro) favorecendo a um aumento na área efetiva da superfície da fibra para uma boa adesão com a matriz. Os comportamentos mecânicos e térmicos do compósito também são melhorados significativamente por este tratamento. No entanto, dependendo da concentração pode ocorrer o excesso de deslignificação da fibra, o que resulta em enfraquecimento ou danos na mesma (SHALWAN e YOUSIF, 2013).

Outro tratamento que pode ser utilizado no tratamento de fibras é o ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), onde o mesmo em solução com o álcool etílico é utilizado para modificar a superfície da fibra.

O ácido esteárico apresenta um grupo carboxílico que reage com os grupos de hidroxílicos da fibra hidrofílica e, assim, melhora as suas propriedades de resistência à água. Este tratamento promove a remoção de constituintes não cristalinos da estrutura como a pectina, óleo, cera e lignina que cobrem a superfície da fibra. A Figura 14 apresenta a reação do ácido esteárico com a fibra (KABIR *et al.*, 2012).



Figura 14 – Representação esquemática da reação do ácido esteárico com a fibra. (KABIR *et al.*, 2012).

Como resultado, as ligações das fibras são enfraquecidas e mais fibrilações surgem. A dispersão da fibra no interior da matriz facilita uma melhor ligação na interface da matriz e fornece melhores propriedades aos compósitos (KABIR *et al.*, 2012).

KALAPRASAD *et al.* (2004) utilizaram o tratamento com ácido esteárico em fibra de sisal em solução com álcool etílico e, a mesma apresentou maiores propriedades de módulo de elasticidade e resistência à tração. TORRES e UBILLAS (2005) trataram fibra de sisal com 3% de ácido esteárico e utilizaram uma matriz de polietileno, relatando compósitos com aumento de 23% nas propriedades de resistência ao cisalhamento, em comparação com os compósitos de fibras não tratadas.

Diante ao estudo dos tratamentos mencionados e dos resultados obtidos pela literatura, pode-se observar que, em ambos os casos, o tratamento superficial da fibra é um parâmetro de processamento essencial, a fim de reduzir a natureza hidrofílica da fibra, melhorar a adesão com a matriz, modificar a estrutura morfológica da superfície, assim proporcionam uma melhor resistência mecânica aos compósitos.

3 – METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos empregados na preparação das fibras de bagaço de cana-de-açúcar e os tratamentos químicos aos quais elas foram submetidas, assim como na formulação dos corpos de prova para o ensaio mecânico de *pullout*.

3.1 – Materiais

a) Fibras do Bagaço de Cana-de-Açúcar

As fibras foram fornecidas pela Usina Canabrava, localizada no município de São Francisco do Itabapoana, estado do Rio de Janeiro.

b) Polietileno de Baixa Densidade – PEBD

Fornecido pela Polietilenos União S/A.

c) Ácido Esteárico P.A. – (C₁₈H₃₆O₂)

Fornecido pela Sigma - Aldrich.
Massa Molar = 284,48 g/mol
Teor = 95%
Faixa de Fusão = 68 – 71°C

d) Álcool Etílico Absoluto P.A.

Fornecido pela Anidrol Produtos para Laboratórios LTDA.
Massa Molar = 46,07 g/mol
Teor = 99,5%

e) Dibutil Dilaurato de Estanho P.A.

Fornecido pela Sigma - Aldrich.
Massa Molar = 631,56 g/mol
Teor = 95%

f) Hidróxido de Sódio P.A.

Fornecido pela Sigma - Aldrich.
Massa Molar = 40 g/mol
Teor = 99%

3.2 – Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar

3.2.1 – Beneficiamento das Fibras

Na primeira etapa do tratamento, as fibras de bagaço de cana-de-açúcar foram lavadas com água potável em recipientes apropriados para a retirada do excesso de sacarose residual, resíduos de terra e cinzas. O processo de lavagem foi realizado durante 8 dias sendo a água substituída a cada 12 horas, a fim de evitar o processo de fermentação.

Em seguida, as mesmas foram acondicionadas em estufa do fabricante Cole-Parmer modelo 05053-20, localizada no CCT/LAMAV/UENF para secagem conforme Figura 15, à temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 24h. Finalizada a secagem, as fibras foram armazenadas em sacos plásticos e guardadas em local arejado para serem utilizadas na condução dos experimentos.



Figura 15 – Secagem em estufa das fibras do bagaço de cana-de-açúcar.

As fibras do bagaço de cana-de-açúcar lavadas passaram por um processo de seleção manual para a remoção de palha seca e casca. A Figura 16 apresenta as fibras de bagaço de cana-de-açúcar após seleção.



Figura 16 – Fibras de bagaço de cana-de-açúcar selecionadas.

3.2.2 – Determinação Dimensional do Diâmetro Médio das Fibras Vegetais

A determinação dos diâmetros médios foi realizada em duas etapas. A primeira envolveu a seleção manual e de forma aleatória de uma parcela de 100 fibras *in-natura*, e como segunda etapa, selecionado também de forma aleatória, mais uma parcela de 100 fibras, estas, após terem sido tratadas quimicamente.

Selecionada as fibras *in natura* e tratadas, suas medidas foram obtidas com o uso de um projetor de perfil da Pantec, mostrado na Figura 17, localizado no CCT/LAMAV/UENF.

As fibras vegetais possuem espessuras variáveis e diâmetro inconstante, não apresentando uma forma cilíndrica perfeita ao longo de seu comprimento e tendo uma seção transversal em uma forma mais elíptica, sendo essa uma característica da variabilidade destas fibras.

A medição para a determinação do diâmetro médio foi realizada em 5 diferentes pontos ao longo do comprimento da fibra. Cada fibra, individualmente teve o seu diâmetro medido com o auxílio de um projetor de perfil (Figura 17) em duas posições distintas rotacionando a fibra em 90° para obter as dimensões mais grossas e as mais finas.



Figura 17 – Projetor de Perfil utilizado para a medição do diâmetro das fibras.

3.2.3 – Modificação Superficial das fibras

O tratamento das fibras foi realizado em duas etapas. Na primeira, as fibras de cana-de-açúcar foram cortadas com comprimento entre 3 a 5 mm e, na segunda, após definido o melhor dos tratamentos realizados, um lote de fibras foi selecionada e cortado com comprimento de 70 mm para serem utilizadas na preparação dos corpos de prova para o ensaio de *pullout*.

3.2.3.1 – Reação de esterificação

As fibras de cana-de-açúcar com comprimento de 3 a 5 mm, inicialmente foram lavadas com água destilada, à temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, sob vigorosa agitação, por 1 hora para retirada do excesso de açúcar residual e impureza

superficial, a Figura 18 mostra a montagem experimental. Estudos realizados por SANTOS *et al.* (2009), mostraram que este procedimento não afeta as propriedades superficiais das fibras.



Figura 18 – Lavagem das fibras de bagaço de cana-de-açúcar com água destilada à temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 1 hora.

Após o processo de lavagem as fibras foram secas em estufa da marca Nova Ética, localizada no LAMAV/CCT/UENF, durante 24 horas à temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, Figura 19 (a), sendo posteriormente armazenadas em placa de vidro e revestida com plástico filme e guardadas em local arejado, Figura 19 (b).

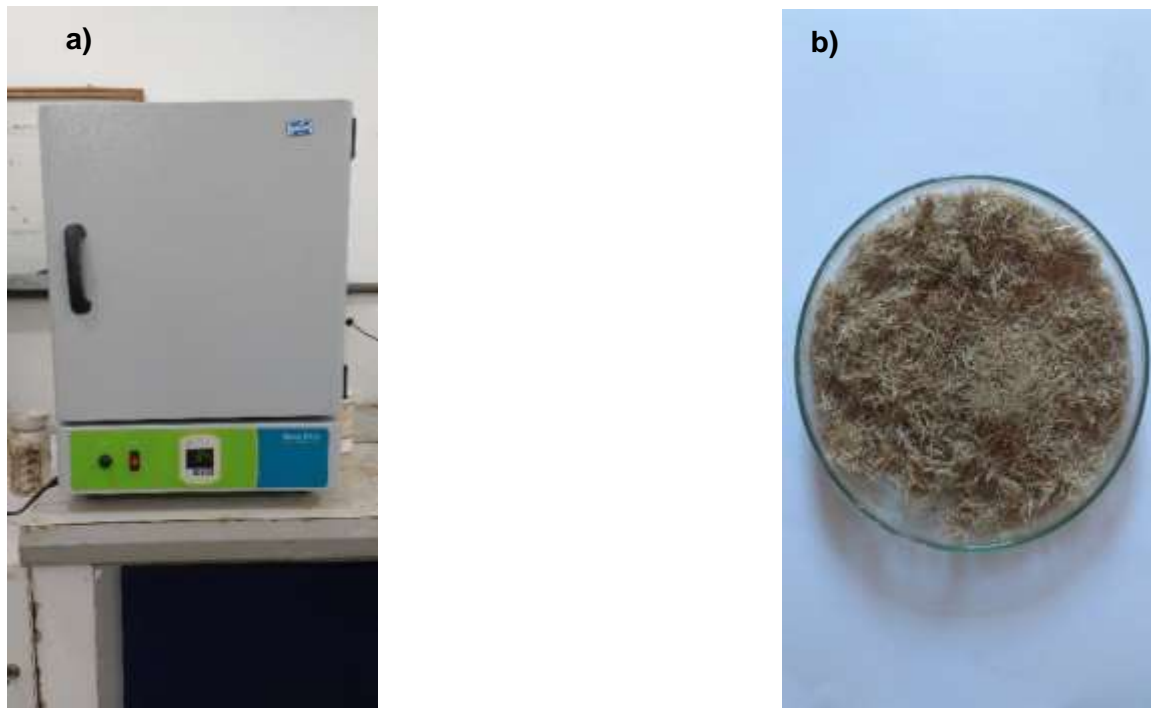


Figura 19 – Estufa utilizada para a secagem das fibras (a). Fibras armazenadas na placa de vidro (b).

As reações de esterificação foram realizadas em solução de álcool etílico utilizando a proporção em massa de 4 e 8 % de ácido esteárico em relação à massa das fibras nas condições relacionadas na Tabela 2. As reações foram catalisadas com 1000ppm de dibutil dilaurato de estanho, que age como um agente ativador dos grupos carboxílicos do ácido esteárico e hidroxílicos das fibras (MIRACEMA, 2018).

Tabela 2 – Concentração da solução, tempo e temperatura para o tratamento superficial das fibras de bagaço de cana-de-açúcar.

Concentração de ácido esteárico (%)	Tempo de reação (min)	Temperatura da reação (°C)	Temperatura de Secagem (°C)	Tempo de secagem (h)
4	30	40 ± 2	60 ± 2	18
	60			
	90			
8	30	40 ± 2	60 ± 2	18
	60			
	90			

As reações de esterificação foram realizadas sob vigorosa agitação com agitador magnético em sistema de refluxo. Ao término das reações foi adicionado água destilada para interromper o processo reacional. Em sequência, as fibras foram novamente lavadas com água destilada a $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ de temperatura durante 40 minutos sendo substituída e, finalizando a etapa de lavagem com álcool etílico por 30 minutos a $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ de temperatura para a remoção de resíduos da reação.

3.2.3.2 – Tratamento com Hidróxido de Sódio e Modificação com Ácido Esteárico

Amostras das fibras lavadas foram tratadas com solução de NaOH na concentração de 0,2 mol em relação ao peso de 1g de fibras e, em temperatura ambiente por 30 min sob agitação magnética, as fibras ficaram completamente submersas na solução. Após o tratamento alcalino, as fibras foram lavadas com água destilada até pH 7. Em seguida, as fibras foram submetidas à secagem em estufa por 18 horas a $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$, ver tabela 3.

A próxima etapa foi a modificação superficial com ácido esteárico com 4% e 8% em peso, em relação ao peso de fibras seguindo a mesma metodologia utilizada no item 3.2.3.1. A Tabela 3 relaciona as variáveis e metodologia utilizada nessa etapa de tratamento alcalino seguido da esterificação com ácido esteárico.

Tabela 3 – Metodologia do pré-tratamento seguida da modificação superficial com ácido esteárico.

Concentração NaOH (mol)	Concentração ácida (%)	Tempo (min)	Temperatura da reação ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de Secagem ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (h)
0,2	0	30	40 ± 2	60 ± 2	18
0,2	4	30	40 ± 2	60 ± 2	18
		60			
		90			
0,2	8	30	40 ± 2	60 ± 2	18
		60			
		90			

De acordo com a literatura (SHALWAN e YOUSIF, 2013), a reação de fibras lignocelulósicas com NaOH pode ser representada pela Equação 1.



3.3 – Caracterização das Fibras Tratadas

3.3.1 – Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A efetividade da modificação química das fibras naturais foi avaliada com o auxílio da técnica de espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIV). As análises foram realizadas em um equipamento IR PRESTIGE 21 - FTIR - SHIMADZU, localizado no LAMAV/CCT/UENF, na faixa de operação de 400 – 4000 cm^{-1} com resolução de 0,1 cm^{-1} , 20 scans.

O preparo das amostras se deu pela maceração das fibras junto ao KBr (Brometo de Potássio) em uma proporção de 0,100 g de KBr para 0,001 g de fibra. Os espectros obtidos foram tratados com correção de ar atmosférico e linha base pelo programa IR *Solution* do próprio equipamento.

Na avaliação da efetividade das reações foram realizados cálculos da relação de intensidade de acordo com a Equação 2.

$$Rel_I = \frac{I_d}{I_{c-o-c}} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, I_d é a intensidade do pico obtido do espectro na banda desejada para análise, I_{c-o-c} é a intensidade fixa para os espectros de infravermelho. O estiramento assimétrico C–O–C do anel de piranose foi escolhido para a intensidade fixa por ser um grupo característico à estrutura da celulose e que não apresenta sua característica de absorção de radiação infravermelho alterada pelas reações de modificação.

3.3.2 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) têm como objetivo determinar características superficiais das fibras *in-natura* e modificadas quimicamente, quanto ao aspecto morfológico e superficial, além de avaliar o efeito dos tratamentos químicos sobre a superfície das mesmas.

O ensaio foi realizado com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo ZEISS EVO 40, mostrado na Figura 20, localizado no CEPEL.

As amostras foram recobertas com ouro e analisadas em condições de auto vácuo, corrente de 15 kV e aumento entre 200 a 700 vezes para todas as análises.



Figura 20 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo ZEISS EVO 40.

3.4 – Preparação dos Corpos de Prova de Pullout

Os corpos de prova de *pullout* foram confeccionados utilizando-se suportes metálicos fabricados com o objetivo de proporcionar a inserção da fibra. O polietileno é recebido em forma de grânulos conforme mostrado na Figura 21 (a). Assim, para que a fibra seja inserida, o mesmo foi colocado dentro de um molde e em seguida em uma estufa a uma temperatura de $170 \pm 5^\circ\text{C}$ para que seja obtido um bloco único de dimensões 23 x 45 mm mostrado na Figura 21 (b).

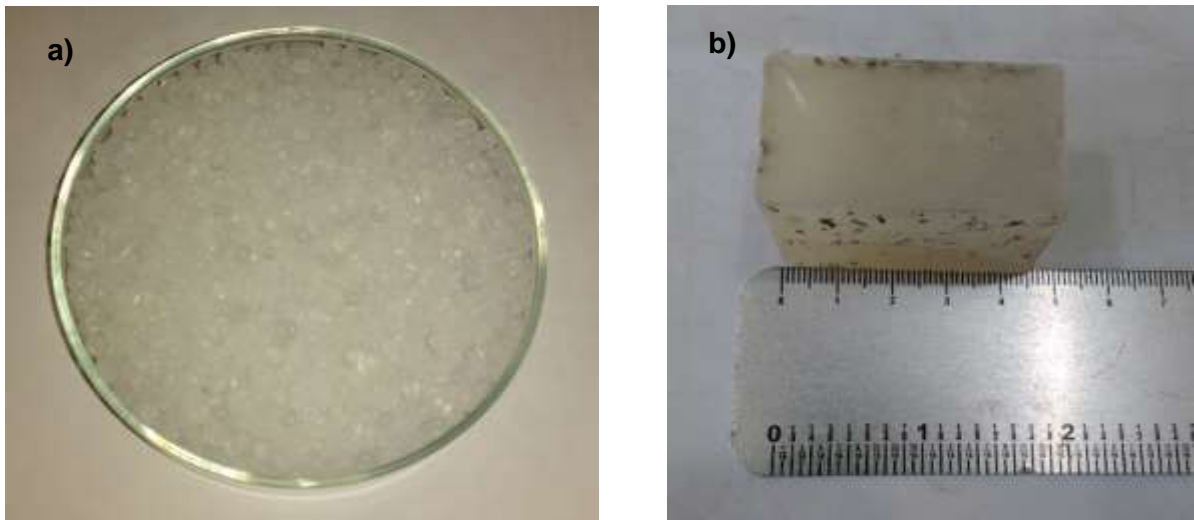


Figura 21– Grânulos de PEBD (a) e bloco de PE (b).

O bloco de PE obtido foi cortado ao longo de sua largura para obter blocos com dimensões de 9 x 23 mm conforme mostrado na Figura 22.

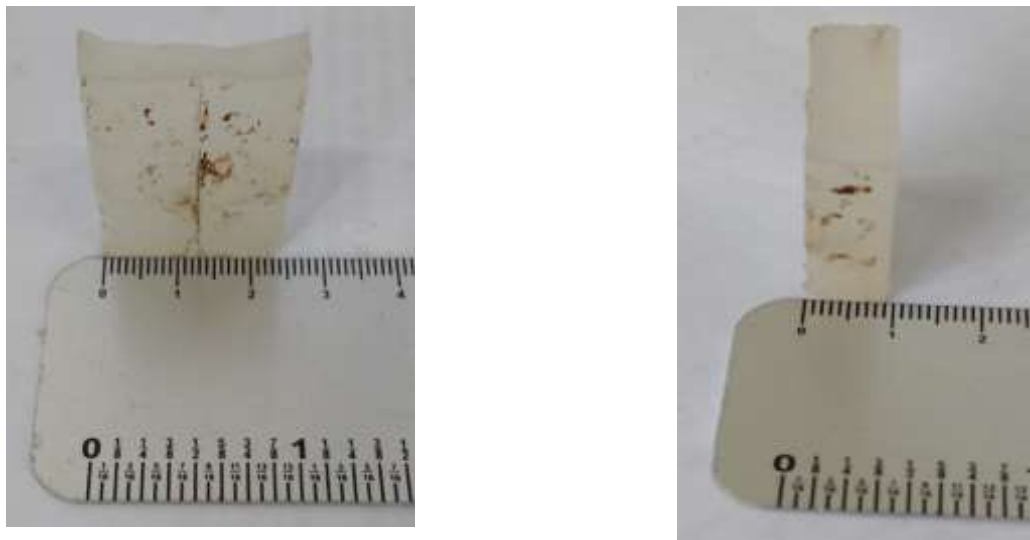


Figura 22– Bloco de PEBD para cortado.

Na sequência, cada bloco é colocado na estufa para que seja novamente fundido, e possibilitar a inserção da fibra (Figura 23), constituindo assim, o corpo de prova de pullout.

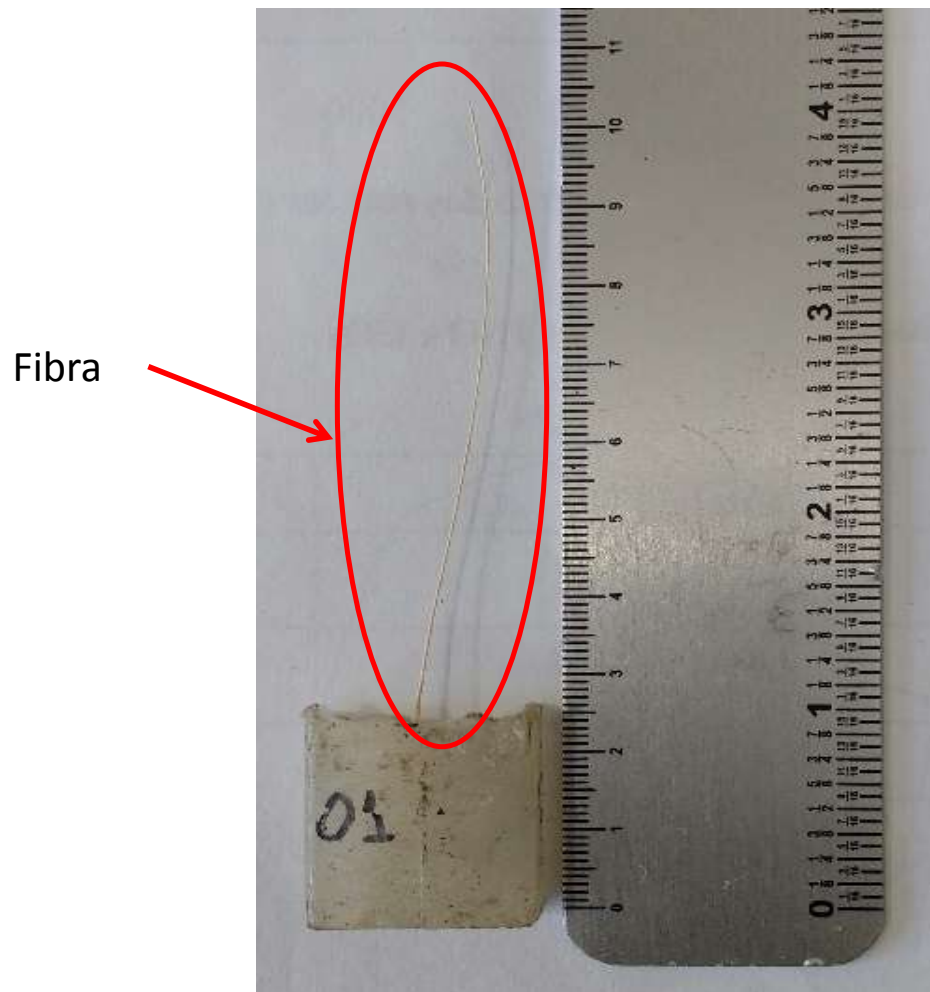


Figura 23 – Bloco de PEBD com a fibra inserida – Corpo de prova para *pullout*.

Nos estudos de AQUINO (2003), a temperatura de degradação de fibras de bagaço de cana ocorre a partir de 218 °C. Assim, as propriedades das fibras para a preparação dos corpos de prova não foram afetadas.

3.5 – Ensaio Mecânico

3.5.1 – Ensaio de Pullout

As fibras do bagaço de cana-de açúcar após os tratamentos descritos no item 3.2 foram utilizadas para a preparação de corpos de prova para serem submetidas a ensaio de *pullout*.

A realização do ensaio de *pullout* tem como objetivo identificar uma faixa mínima e máxima de tamanho para inserção da fibra do bagaço de cana-de-açúcar na matriz de polietileno e, posterior análise da interação na interface fibra-matriz.

Essa análise visa avaliar qualitativamente através do comprimento de *pullout*, a existência de uma maior interação entre a fibra modificada quimicamente e a fibra *in-natura* com a matriz polimérica.

A metodologia do teste de *pullout* seguiu o método de Kelly e Tyson (1965), representado na Figura 24.

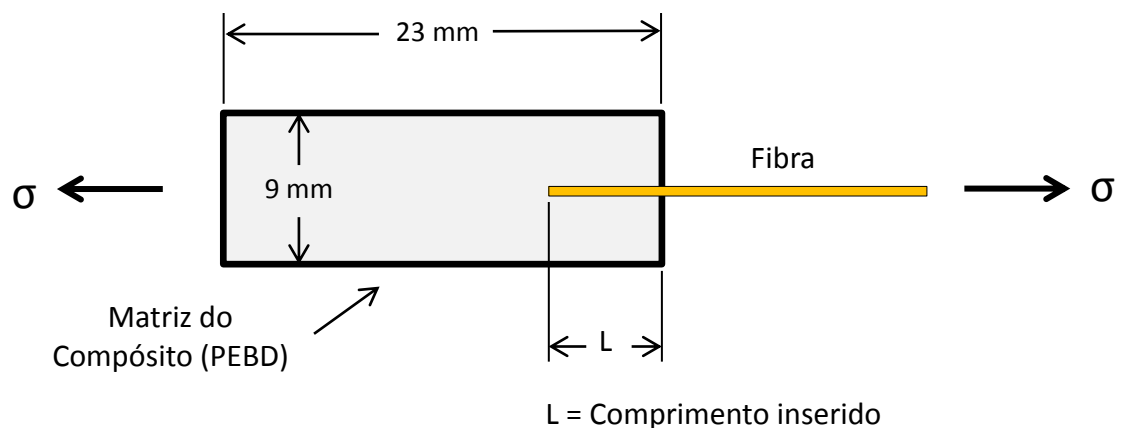


Figura 24 – Representação esquemática do teste de *pullout*.

O comprimento L incorporado ao polietileno teve a sua inserção nos corpos de prova com 2 mm e 2,5 mm, sendo estes posteriormente ensaiados sob tração a fim de gerar um valor de carga para cada comprimento de L.

Para os resultados da tensão de tração de ruptura e a tensão de escorregamento, considerou-se as Equações 3 ou Equação 4, a depender da condição da fibra pós-ensaio:

- se sofrer rompimento: $\sigma_r = \frac{F}{\frac{\pi d^2}{4}}$ Eq. 3

- se sofrer escorregamento: $\sigma_e = \frac{F}{\pi dL}$ Eq. 4

Nas Equações 3 e 4 d é o diâmetro médio para as fibras tratadas e *in-natura*, F a carga obtida diretamente do equipamento e L o comprimento embutido na matriz de PEBD.

O ensaio de pullout foi realizado em lotes conforme Tabela 4.

Tabela 4 – Lotes de corpos de prova para pullout.

Nomenclatura	Inserção da fibra na matriz de PEBD - L (mm)	Qtde (un)
FBCI*	2,0	15
	2,5	15
FBCT**	2,0	15
	2,5	15

FBCI* – Fibra de Bagaço de Cana-de-açúcar *In-Natura*

FBCT** – Fibra de Bagaço de Cana-de-açúcar Tratada Quimicamente

Os corpos de prova de *pullout* foram ensaiados no equipamento de ensaios universal INSTRON, mostrado na Figura 25, modelo 5582 do LAMAV/ CCT/UENF, equipado com uma célula de carga de 1KN e velocidade de ensaio de 1 mm/min.

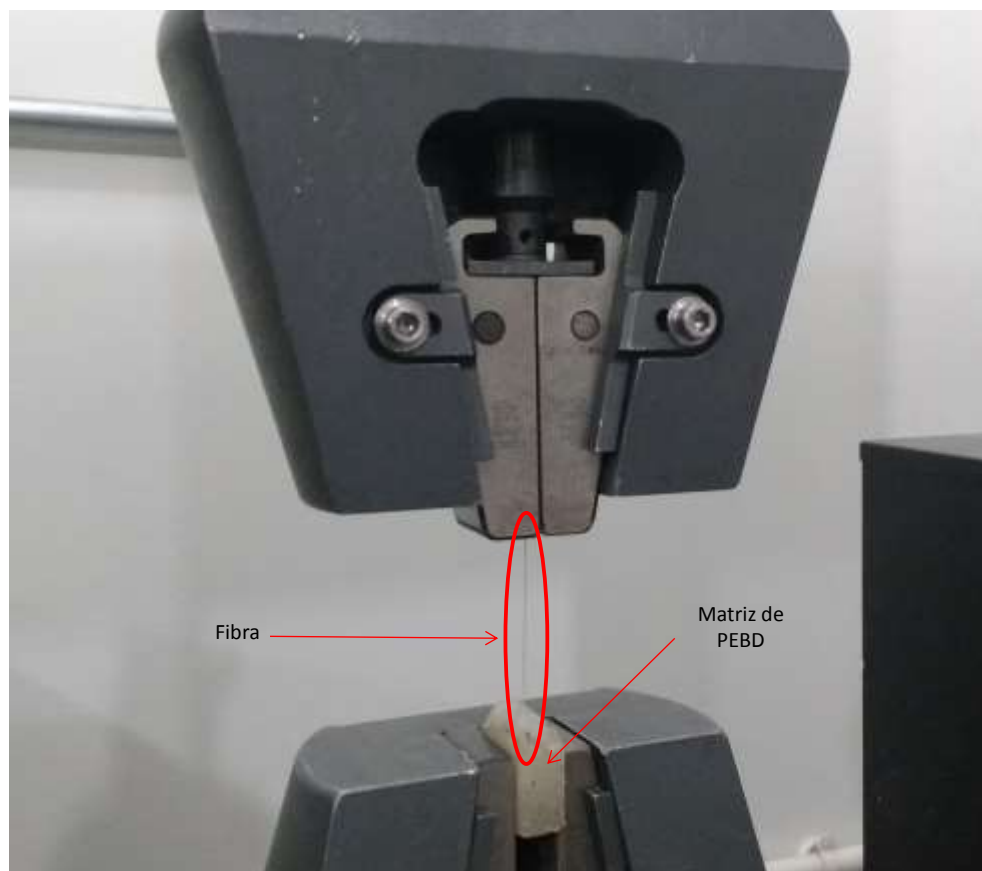


Figura 25– Ensaio de *Pullout*.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Determinação Dimensional do Diâmetro Médio das Fibras de Bagaço de Cana-de-Açúcar

A análise da distribuição do número de fibras de bagaço de cana-de-açúcar por intervalo de diâmetro foi feita a partir da medição de 100 fibras de bagaço *in-natura* e 100 fibras modificadas quimicamente com 4% ácido esteárico reagido por 30 min, ambas selecionadas de forma aleatória e individual.

Após lavagem, secagem e seleção, as fibras de bagaço de cana-de-açúcar *in-natura* apresentaram um diâmetro médio de 0,364 mm conforme Anexo I e, para as fibras com tratamento químico, a fim de proporcionar a modificação superficial, observou-se que o diâmetro médio de 0,375 mm, apresentando pequena variação nos valores médios, conforme os valores apresentados no Anexo II. Esta análise revela uma grande dispersão das dimensões das fibras que são comuns em fibras lignocelulósicas.

A Figura 26 (a) e (b) mostra, respectivamente, o padrão de distribuição diametral separado por faixa, para os lotes de 100 fibras *in-natura* e 100 fibras modificadas quimicamente.

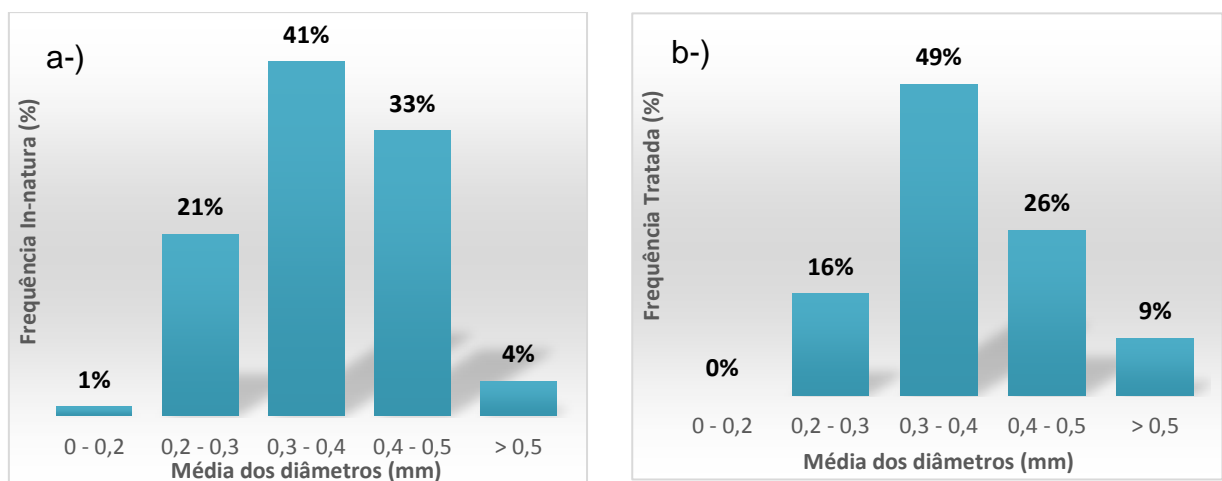


Figura 26 – Padrão de distribuição diametral de fibras (a) *in-natura* e (b) tratadas quimicamente com 4% ácido esteárico reagido por 30 min.

Observa-se que o maior número de fibras encontra-se no intervalo de 0,3 – 0,4 para ambos os gráficos, porém apresentam porcentagens que variam de 41% para as fibras *in-natura* e 49% para as fibras tratadas com 4% ácido esteárico reagido por 30 min. Tal resultado pode estar associado à ação da modificação química superficial.

4.2 – Modificação Superficial das Fibras

A modificação química superficial das fibras de bagaço de cana-de-açúcar *in-natura* foi realizada em duas etapas. A primeira etapa as fibras foram esterificadas com ácido esteárico e, a segunda, tratada em solução de NaOH e em seguida esterificada com ácido esteárico. As reações de modificação e mercerização foram realizadas com o intuito de melhorar a adesão entre a fibra e a matriz polimérica e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas dos compósitos.

Segundo MOHANTY e NAYAK (2007), a modificação química de fibras lignocelulósicas tem como objetivo aumentar a compatibilidade (adesão) entre a fibra e o polietileno, o que pode levar a otimização da interface entre a fibra e a matriz, resultando em compósitos com melhores propriedades.

Ao analisar aspectos visuais mostrados na Figura 27 é possível observar que as fibras tratadas modificaram a coloração quando comparadas às fibras não tratadas, passando de amarelo escuro, Figura 27 (a), para amarelo claro, Figura 27 (b).

Segundo BENINI (2011), a mudança da coloração acarreta em modificação na granulometria e na alteração da composição química das fibras, podendo estar relacionadas à degradação de componentes não celulósicos das fibras.

As fibras lignocelulósicas são constituídas de lignina, celulose e hemicelulose, além de ceras, extrativos e cinzas. A quantidade de cada um destes componentes presentes nas fibras varia conforme o tipo de fibra (casca do coco, bagaço de cana-de-açúcar, juta, sisal entre outras) além do tempo de maturação da planta e do solo onde foi cultivada (BENINI, 2011).

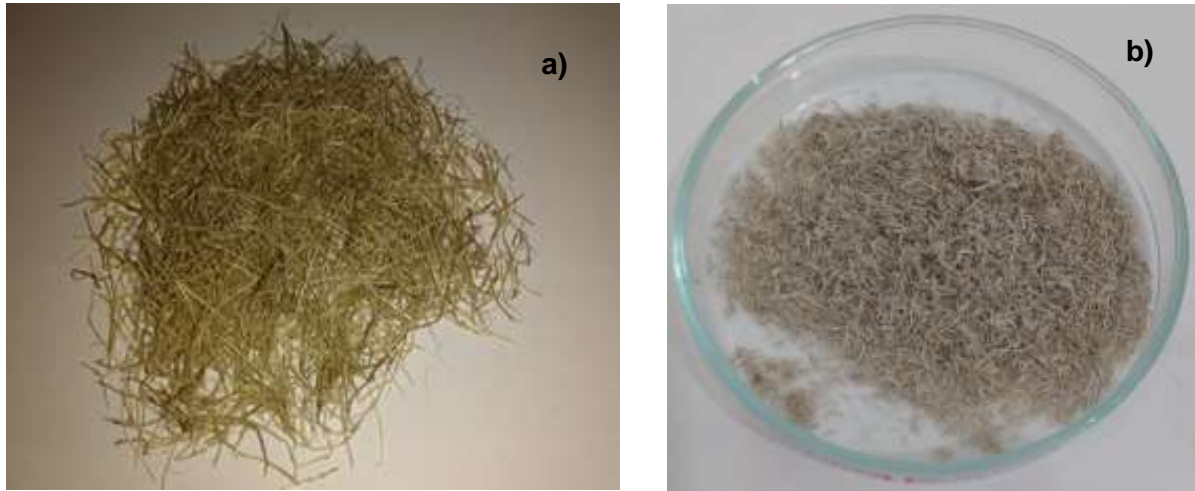


Figura 27 – Aspectos visuais das fibras do bagaço de cana-de-açúcar: (a) *in-natura* (b) Modificada quimicamente com ácido esteárico.

Para MULINARI *et al.* (2009), a mudança de cor das fibras está associada com a quebra de ligação química presente na lignina e extrativos durante o processo de tratamento. Esta mudança na tonalidade é um indicativo qualitativo de que o efeito esperado para o tratamento foi alcançado, portanto, sendo possível a remoção de parte das substâncias amorfas, tais como cera, extrativos, lignina e hemicelulose.

4.3 – Caracterização das Fibras *In-Natura* e Modificadas Quimicamente

4.3.1 – Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das fibras de bagaço de cana-de-açúcar *in-natura* e dos produtos de reação de esterificação, mercerização com solução de NaOH, mercerização com solução de NaOH seguido de esterificação com ácido esteárico, foram obtidos para avaliar os efeitos das reações em comparação às fibras *in-natura*. Foram analisadas mudanças nas bandas características à lignina, celulose e hemicelulose com o objetivo de verificar o efeito das reações sobre os elementos estruturais das fibras.

A Tabela 5 relaciona as principais bandas identificadas por FTIR em fibras de bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 5– Bandas de FTIR para fibras de bagaço de cana-de-açúcar. (YANG *et.al*, 2007, LI *et.al*, 2005).

Número de Onda (cm ⁻¹)	Banda Original
3450-3400	Ligação OH
3050-2840	Ligação C-H (alifático + aromático)
1740-1710	Ligação C=O (acetona, éster ou grupos carboxílicos)
1675-1660	Ligação C=O em grupos aromáticos
1257	Deformação de C-O-C
1085-1030	Deformação de C-H, C-O
700-400	Deformação de C-C (aromático)

A Figura 28 relaciona os espectros de infravermelho para o bagaço de cana-de-açúcar *in-natura* e os produtos de esterificação com ácido esteárico sem tratamento alcalino com NaOH.

Por meio da análise dos produtos da reação, os sinais em 1250 e 1730 cm⁻¹ nos espectros são atribuídos à presença de lignina, pectina e hemicelulose, de acordo com ABRAHAM *et al.* (2011). O sinal em torno de 1730 cm⁻¹ é associado ao estiramento vibracional do grupo C=O presente na pectina, hemicelulose e lignina, onde com o tratamento de esterificação realizado em (d), nota-se redução deste sinal, o que não é observado para os demais produtos de reação (b), (c), (e), (f) e (g). A ausência do sinal característico ao estiramento do grupo carbonila pode ser atribuído à remoção de parte dos componentes não celulósicos em comparação aos demais tratamentos. Como a fibra é heterogênea é provável que a reação de esterificação possa ter favorecido a degradação da fração não-celulósica (hemicelulose, pectina e lignina).

Segundo LI *et.al* (2005), a banda larga que aparece em torno de 3375 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento das hidroxilas (OH) presentes na estrutura da celulose. Vale ressaltar que como os espectros foram obtidos em pastilhas confeccionadas de KBr, há uma relativa adsorção de água, o que faz com que o pico torne-se largo.

Em estudos realizados por KAPULSKIS *et al.* (2005), foi observado que nas fibras lignocelulósicas *in-natura* de cana-de-açúcar, as bandas referentes as ligações O-H ocorriam entre 3200 e 3600 cm⁻¹.

Os espectros de infravermelho das amostras de bagaço de cana-de-açúcar após esterificação com ácido esteárico, com exceção do produto de reação com 8 % de ácido e tempo de reação de 30 min, não revelaram mudanças significativas que possam ser atribuídas à esterificação entre as hidroxilas do bagaço de cana-de-açúcar e o ácido carboxílico, este presente no ácido esteárico. Tal comportamento poderia ser atribuído à baixa concentração de catalisador e ao fato de que as reações devem ocorrer apenas na superfície externa da fibra, região que irá interagir com a matriz. A reação superficial visa preservar a estrutura interna da fibra intacta.

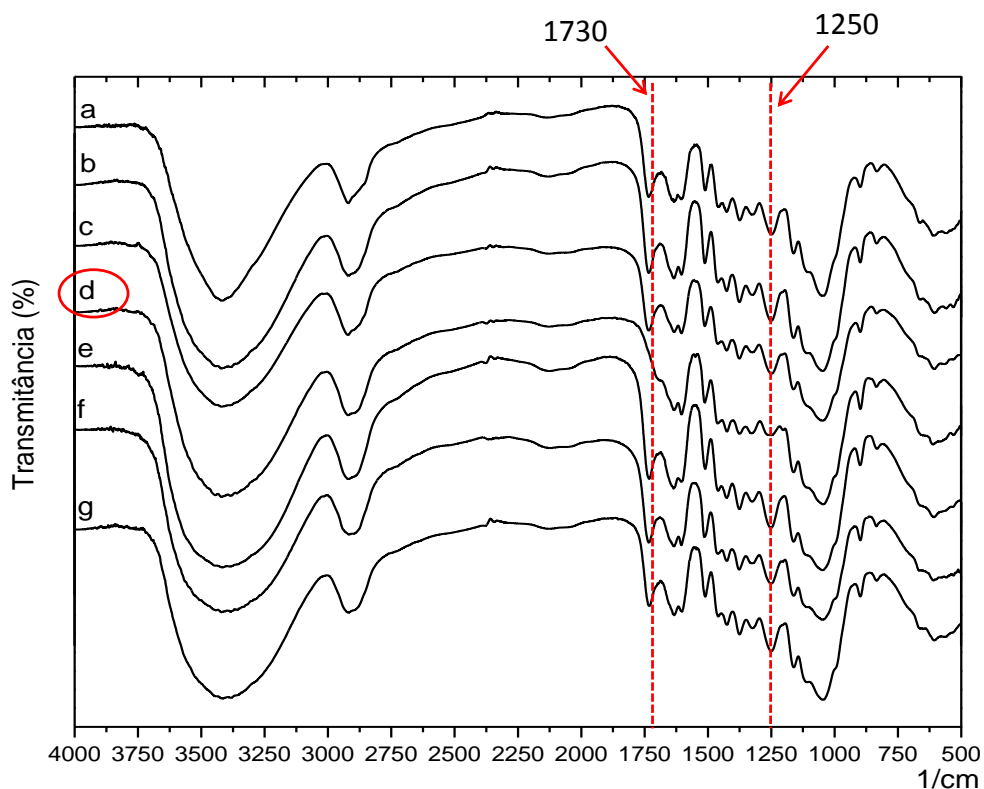


Figura 28 – Espectros de infravermelho (a) do bagaço de cana *in-natura*; do produto de esterificação com 8 % de ácido esteárico com tempo de reação de (b) 90 min, (c) 60 min, (d) 30 min; do produto da esterificação com 4 % de ácido esteárico com tempo de reação de (e) 90 min, (f) 60 min, (g) 30 min.

A Figura 29 relaciona os espectros de infravermelho para o bagaço de cana-de-açúcar *in-natura* e tratado com NaOH seguidos dos produtos de esterificação após a etapa de mercerização.

Da análise dos espectros da Figura 29 comparando com os resultados obtidos da Figura 28, nota-se que para os tratamentos realizados em (b), (c), (d), (e), (f) e (h) tem-se o desaparecimento da banda em torno de 1730 cm^{-1} , que está

associado ao estiramento vibracional do grupo C=O presente na pectina, hemicelulose e lignina. Para o produto de reação em (g) a banda característica à carbonila está presente. A mercerização tem como objetivo remover os componentes não-celulósicos da superfície das fibras e expor as hidroxilas das fibrilas celulósicas. No entanto, as condições de reação devem ser bem otimizadas a fim de evitar degradação significativa aos elementos estruturas da fibra (hemicelulose, pectina e lignina), o que acarreta em perda de propriedades mecânicas. E provável que a reação combinada de mercerização seguida da esterificação tenha favorecido à degradação dos elementos estruturais, e assim, nos espectros obtidos observou-se o desaparecimento da banda atribuída à carbonila.

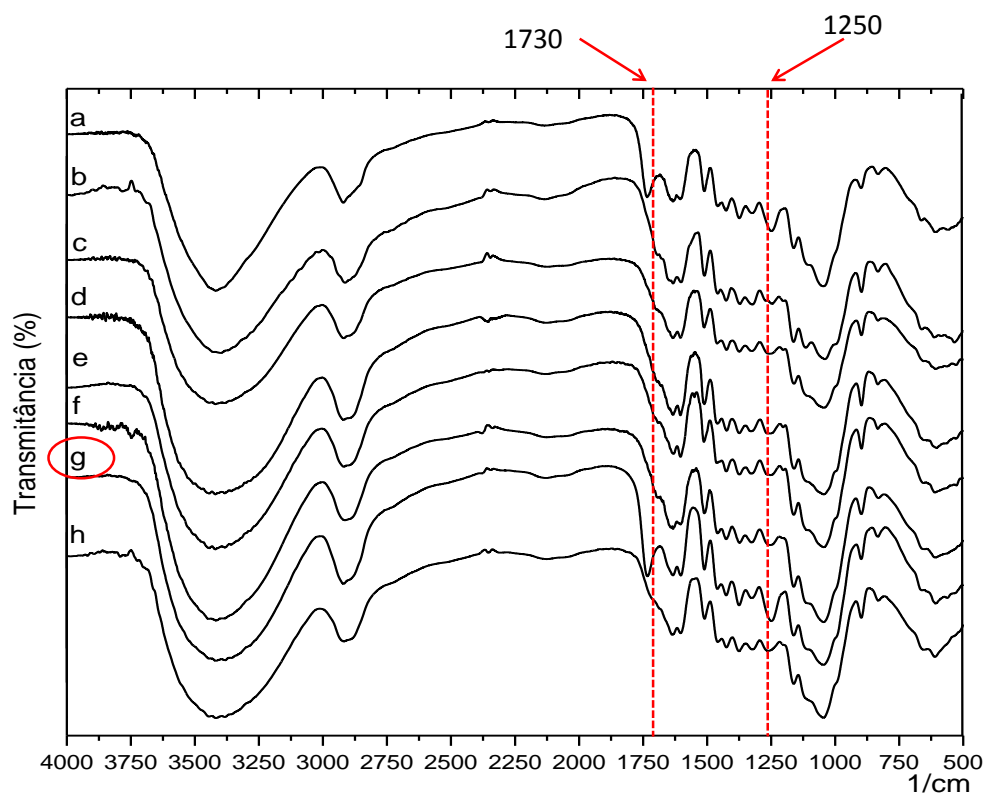


Figura 29 – Espectros de infravermelho (a) do bagaço de cana de açúcar *in-natura*; (b) do bagaço de cana-de-açúcar após reação de mercerização; do produto de reação de esterificação, após tratamento alcalino com NaOH, com 8 % de ácido esteárico com tempo de reação de (c) 90 min, (d) 60 min, (e) 30 min; com 4 % de ácido esteárico com tempo de reação de (f) 90 min; (g) 60 min; (h) 30 min;

Os resultados obtidos sugerem que a metodologia de modificação das fibras de bagaço de cana-de-açúcar através da mercerização seguida da esterificação não

sejam eficazes para promover modificação superficial da fibra mantendo a estrutura interna preservada.

4.3.2 – Determinação da Eficácia do Tratamento Superficial

Para verificar de modo qualitativo modificações estruturais que possam ser atribuídas à esterificação das fibras foi calculado a relação de intensidade entre bandas atribuídas à estrutura da celulose e à estrutura da fração não celulósica e do ácido esteárico. Nas Tabelas 6 e 7 são mostrados os cálculos de relação de intensidade entre um grupo característico da celulose, C-O-C da estrutura glicosídica, e grupos presentes no ácido esteárico, as relações de intensidade foram obtidas de acordo com a Equação 2.

A absorção de radiação infravermelha pelos grupos glicosídicos não deve ser alterada pelas reações a que foram submetidas o bagaço de cana-de-açúcar, por ser característica da fração celulósica. Assim, alterações na relação de intensidade para os grupos da carbonila e hidroxila poderiam ser atribuídos à remoção de fração não celulósica bem como de reação de esterificação.

Tabela 6 – Resultado do FTIR para as Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar *in-natura* e tratadas com Ácido Esteárico.

Características		Intensidades Obtidas do FTIR						
Vibração	Nº de Onda (cm ⁻¹)	Bagaço de cana-de-açúcar (<i>In Natura</i>)	4% Ac.Est. 30 min	4% Ac.Est. 60 min	4% Ac.Est. 90 min	8% Ac.Est. 30 min	8% Ac.Est. 60 min	8% Ac.Est. 90 min
C-O-C	1162	0,275	0,678	0,641	0,770	0,601	0,515	0,538
C-H	2920	0,2012	0,448	0,293	0,430	0,358	0,261	0,337
C=O	1730	0,203	0,426	0,326	0,430	0,0	0,245	0,330
OH	1633	0,208	0,457	0,342	0,469	0,342	0,250	0,344
Relação de Intensidade de Absorbância		% da Intensidade proveniente da reação						
C=O/C-O-C		74%	63%	51%	56%	0%	48%	61%
C-H/C-O-C		73%	66%	46%	56%	60%	51%	63%
OH/C-O-C		76%	67%	53%	61%	57%	49%	64%

Tabela 7 – Resultado do FTIR para a Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar *in-natura* e tratadas com NaOH (0,2 M) + Ácido Esteárico.

Características		Intensidades Obtidas do FTIR							
Vibração	Nº de Onda (cm ⁻¹)	Bagaço de cana-de-açúcar (<i>In Natura</i>)	NaOH	NaOH+ 4% Ac.Est. 30 min	NaOH+ 4% Ac.Est. 60 min	NaOH+ 4% Ac.Est. 90 min	NaOH+ 8% Ac.Est. 30 min	NaOH+ 8% Ac.Est. 60 min	NaOH+ 8% Ac.Est. 90 min
C-O-C	1162	0,275	0,241	0,537	0,691	0,541	0,515	0,702	0,270
C-H	2920	0,2012	0,179	0,393	0,431	0,309	0,309	0,387	0,152
C=O	1730	0,203	0	0	0,431	0,204	0	0	0
OH	1633	0,208	0,180	0,374	0,399	0,334	0,267	0,364	0,154
Relação de Intensidade de Absorbância		% da Intensidade proveniente da reação							
C=O/C-O-C		74%	0%	0%	62%	38%	0%	0%	0%
C-H/C-O-C		73%	74%	73%	62%	57%	60%	55%	56%
OH/C-O-C		76%	75%	70%	58%	62%	52%	52%	57%

Nota-se que houve redução da relação de intensidade para as reações de esterificação comparado aos valores observado para o bagaço *in-natura*, o que pode ser um indicativo de que estas reações causaram alguma degradação da fração não celulósica, haja visto a existência dos mesmos grupos do ácido esteárico na fração não celulósica. Embora possa ter havido remoção de componentes não celulósico, a reação de esterificação com 4% de ácido esteárico durante 30 min mostrou maior relação de intensidade comparado às demais reações. Tal resultado sugere a existência de maior quantidade de grupos >C=O, -OH e -CH absorvendo radiação infravermelha o que poderia ser atribuído à inserção de ácido esteárico e menor degradação da fração não celulósica.

Para os produtos de reação com ácido esteárico após o processo de mercerização com NaOH nota-se que há redução significativa da quantidade de radiação infravermelha absorvida pelos grupos >C=O, -OH e -CH. Tal observação estaria atribuída à remoção de componentes não-celulósicos durante as reações de esterificação após a mercerização com NaOH.

Os resultados sugerem que o produto de reação de esterificação com 4 % de ácido esteárico por 30 minutos tenha sofrido a esterificação na superfície das fibras de cana-de-açúcar o que implica em utilizar esta metodologia de modificação para o estudo dos ensaios de *pull-out* e comparar os ser resultados com a fibra *in-natura*.

4.3.3 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Fibras de Bagaço de Cana-de-Açúcar *In-Natura* e Modificadas

As propriedades morfológicas de uma fibra dependem de um modo geral da sua estrutura química e, cada uma tem o seu próprio aspecto quando analisada e submetida à análise por microscopia eletrônica de varredura. As fibras naturais são bastante heterogêneas, pois são dependentes do tipo de solo, das condições climáticas a que estão submetidas, dos fertilizantes utilizados no solo e durante o plantio, do tipo de colheita, das folhas, dos frutos ou do caule dos vegetais (AZWA *et al.* 2013).

Assim, dentro dessa ótica, as Figuras 30, 31, 32 e 33 comparam as micrografias das fibras de bagaço de cana *in-natura* e modificadas quimicamente com 4% de ácido esteárico a 30, 60 e 90 min de reação.

A micrografia da fibra *in-natura*, Figura 30, mostra a presença de substâncias cerosas na superfície. Comparando-a com as fibras que foram tratadas quimicamente com 4% de ácido esteárico a 30 min, Figura 31, 4% de ácido esteárico a 60 min, Figura 32, e 4% de ácido esteárico a 90 min, Figura 33, é possível avaliar que a região superficial das fibras das Figuras 31 e 32 tiveram uma diminuição de substâncias cerosas e, na fibra da Figura 33, indica que o tratamento químico suavizou a superfície que se apresenta limpa e lisa, sem detritos superficiais.

A região com uma grande remoção de cera, Figura 33, pode estar associado a um ataque mais agressivo proporcionando assim uma maior remoção da lignina. De acordo com MOHANTY (2003), essa substância cerosa contribuiu para um aumento da umidade superficial e uma interação ineficaz da fibra com a matriz.

As análises de microscopia eletrônica de varredura para as fibras após reação de esterificação corroboram com os resultados de FTIR uma vez que foi observado redução de sinais característicos à fração não celulósica. No entanto, a comparação da morfologia mostrada através das Figuras 30 e 31 nota-se menor exposição das fibrilas de celulose devido à menor remoção de componentes não-celulósicos para a fibra esterificada com 4 % de ácido esteárico. Comparando a Figura 30 com as Figuras 32 e 33 observa-se a exposição do feixe de fibrilas o que indica maior remoção dos componentes não celulósicos para as condições de reação o que foi observado por FTIR para as mesmas fibras.

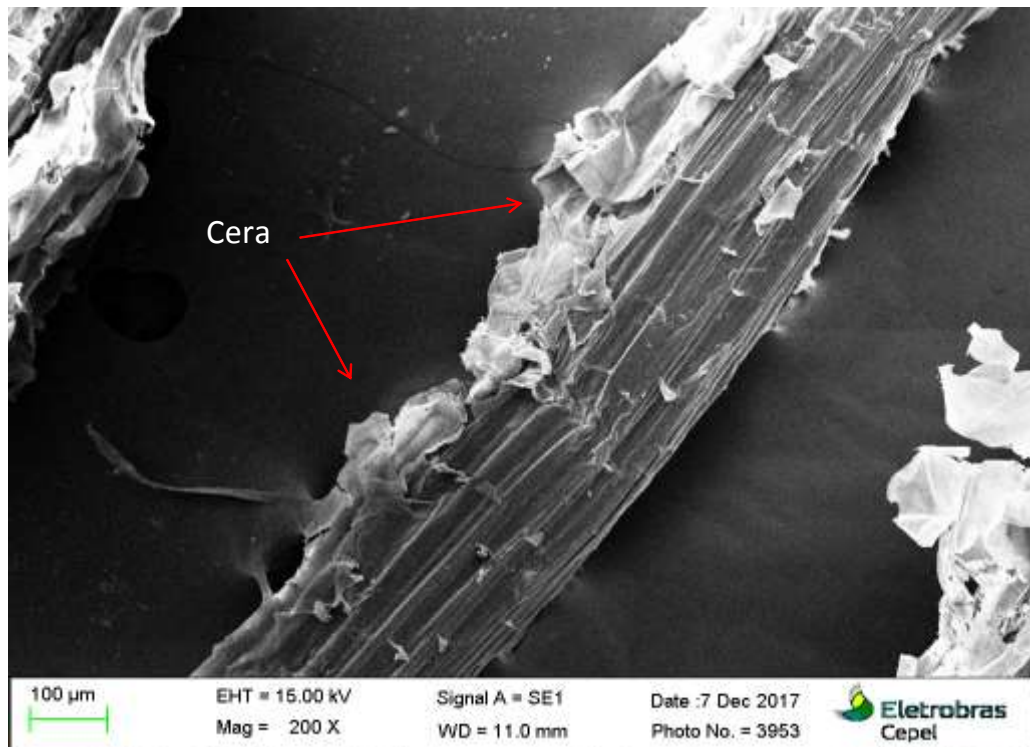


Figura 30 - Fibra de cana-de-açúcar *in-natura*. Aumento de 200x.

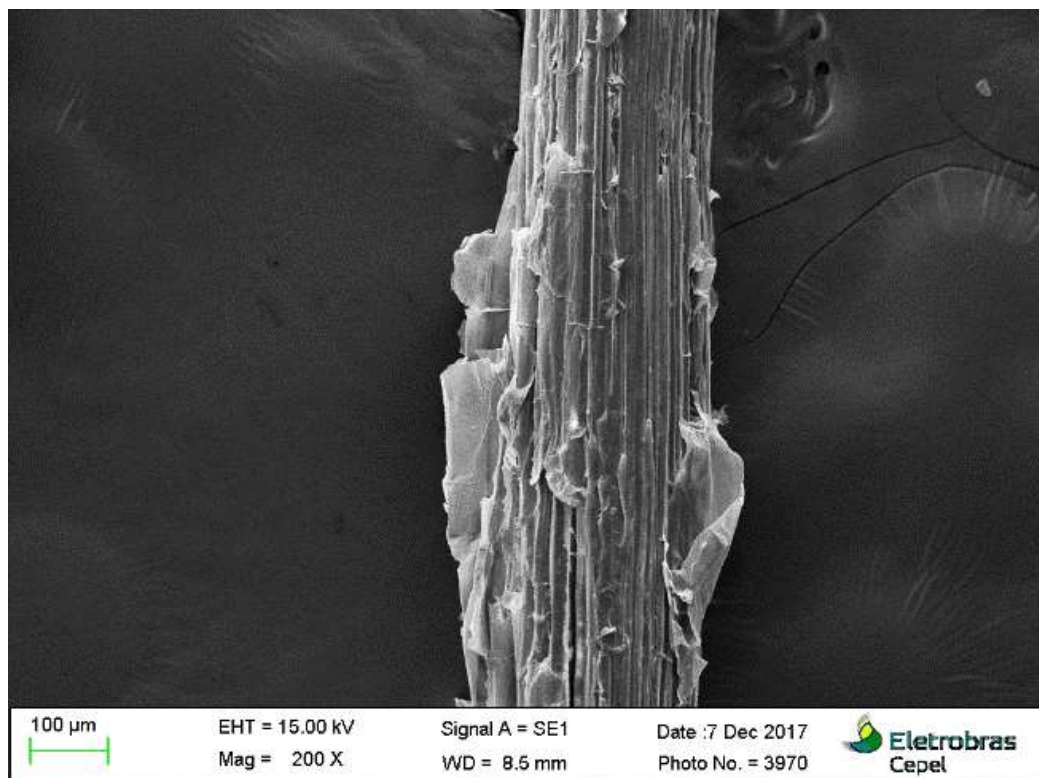


Figura 31 – Fibra tratada quimicamente com 4% de ácido esteárico por 30 min.
Aumento de 200x.

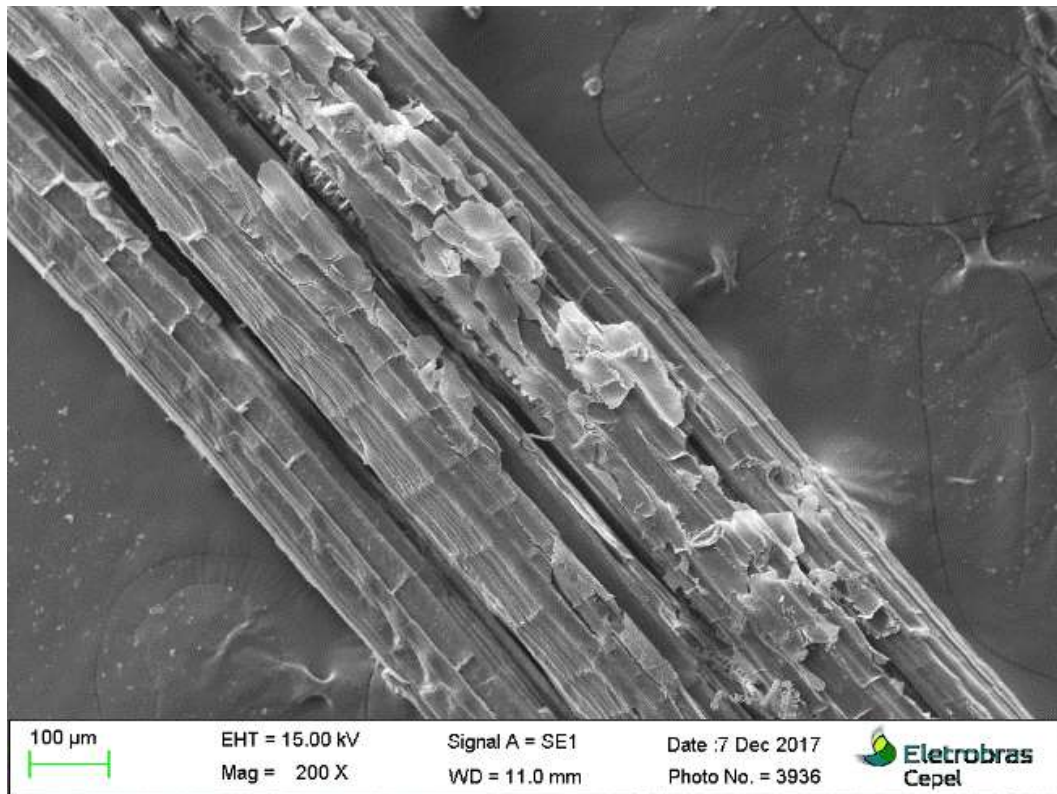


Figura 32 – Fibra tratada quimicamente com 4% Ácido esteárico a 60 min. Aumento de 200x.

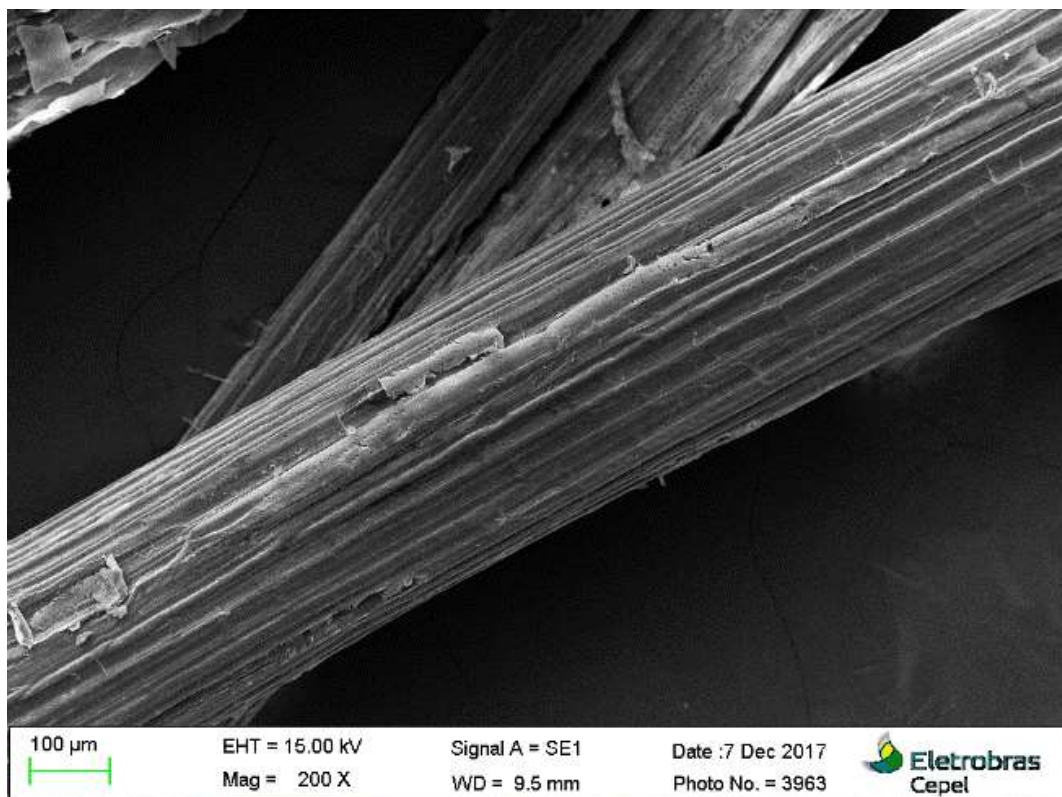


Figura 33 – Fibra tratada quimicamente com 4% Ácido esteárico a 90 min. Aumento de 200x.

As Figuras 34, 35 e 36 apresentam as micrografias das fibras de bagaço de cana modificadas quimicamente com 8% de ácido esteárico a 30 min, 60 min e 90 min, respectivamente.

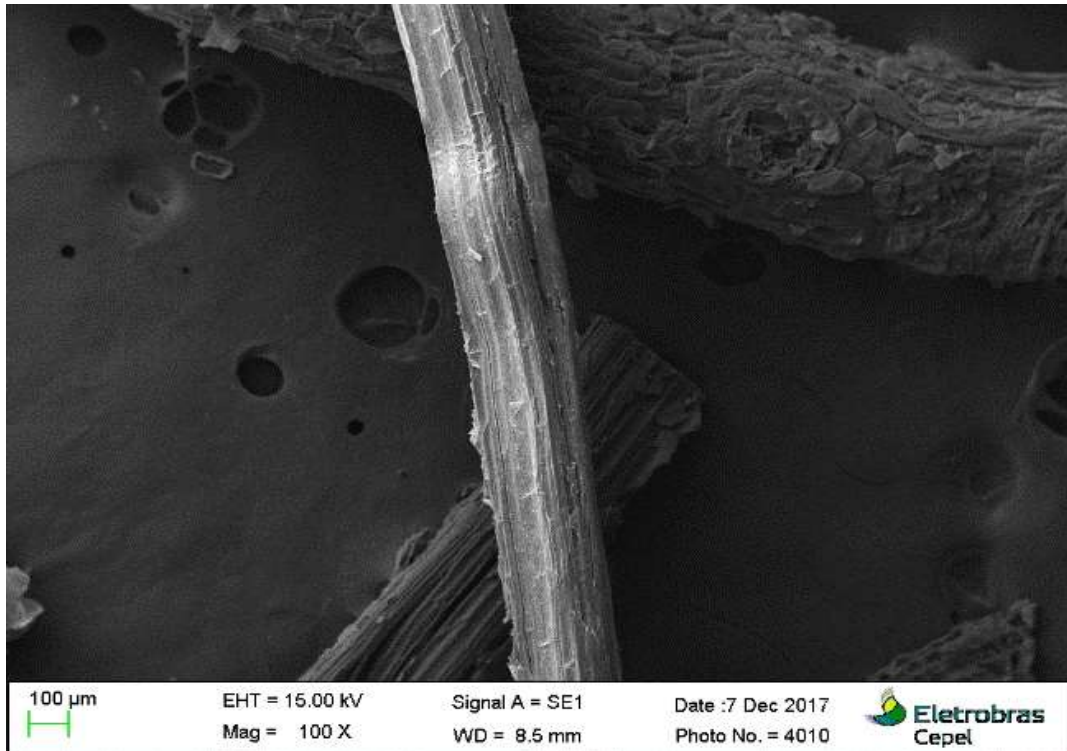


Figura 34 – Fibra tratada com 8% Ácido esteárico a 30 min. Aumento de 200x.

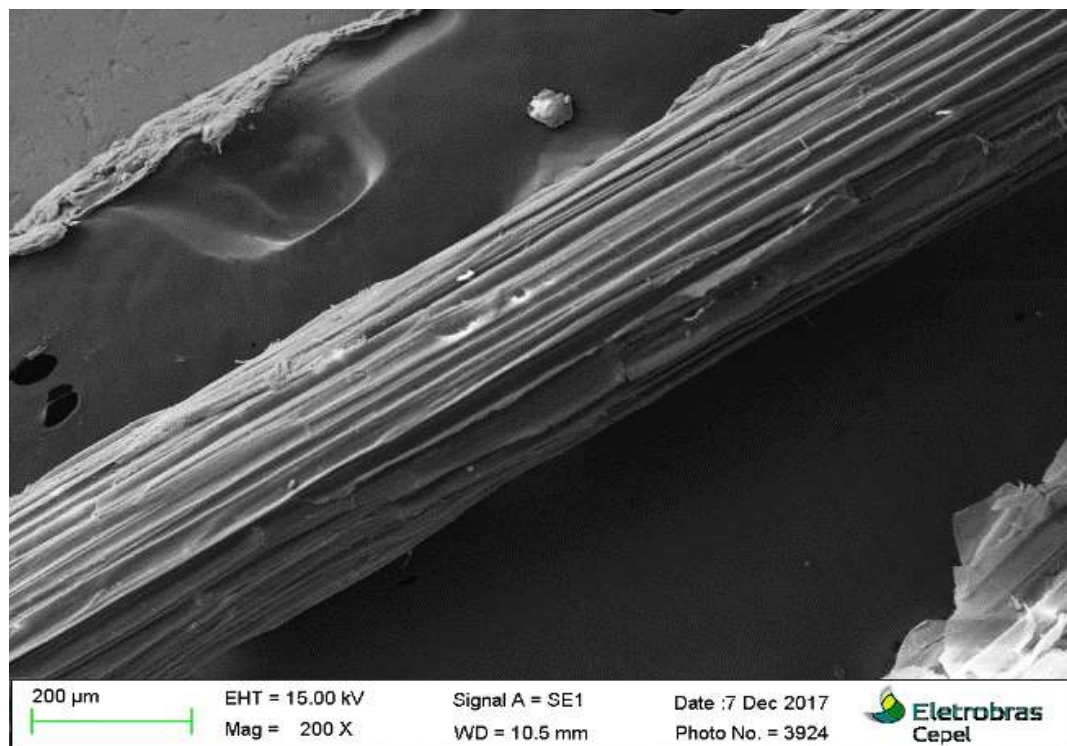


Figura 35 – Fibra tratada com 8% Ácido esteárico a 60 min. Aumento de 200x.

Assim como observado na Figura 30, identifica-se para as imagens das Figuras 33 e 35 uma elevada remoção da cera superficial tendo uma superfície suavizada e, conseqüentemente, a remoção de parte da lignina.

Observa-se que na Figura 36, apresenta uma região onde o tratamento foi mais intensivo com a remoção de grande quantidade de cera superficial e outra praticamente sem a ocorrência do tratamento, ou seja, sem modificação superficial.

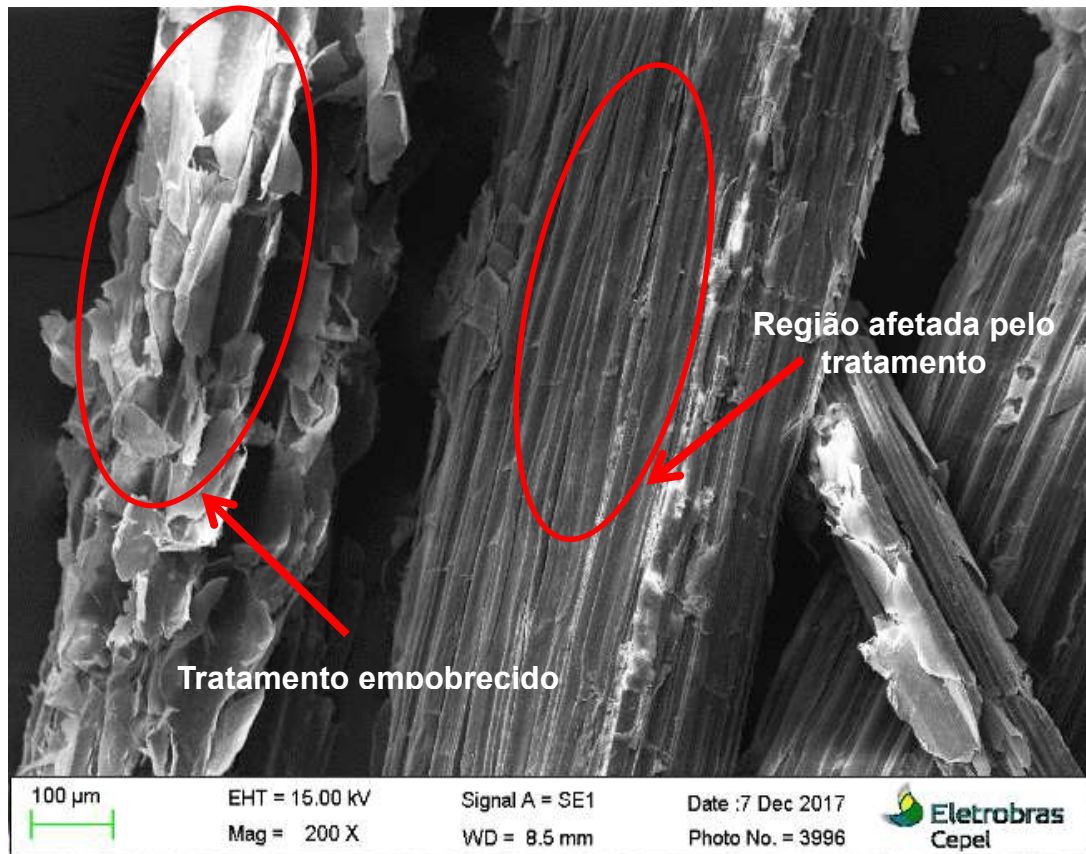


Figura 36–Fibra tratada com 8% Ácido esteárico a 90 min. Aumento de 200x.

As Figuras 37, 38, 39, 40, 41, 42 e 43 apresentam as micrografias das fibras de bagaço de cana modificadas quimicamente com NaOH e NaOH seguido de tratamento superficial com 4% a 30, 60 e 90 min e 8% de ácido esteárico a 30, 60 e 90 min, respectivamente.

As fibras de bagaço de cana-de-açúcar tratadas quimicamente nas Figuras 37 e 38, apresentam características semelhantes às apresentadas nas micrografias das Figuras 31, 32 e 33 com a desagregação do feixe das fibrilas, além da presença de grande quantidade de lignina exposta, devido, provavelmente à solubilização de compostos em meio alcalino após a modificação superficial.

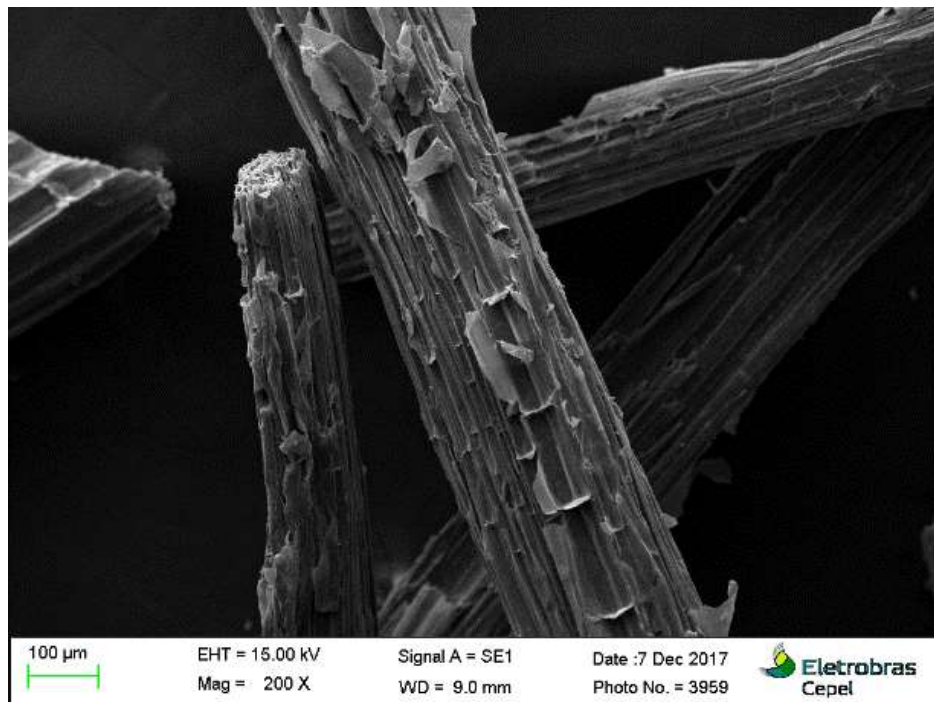


Figura 37 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol. Aumento de 200x.

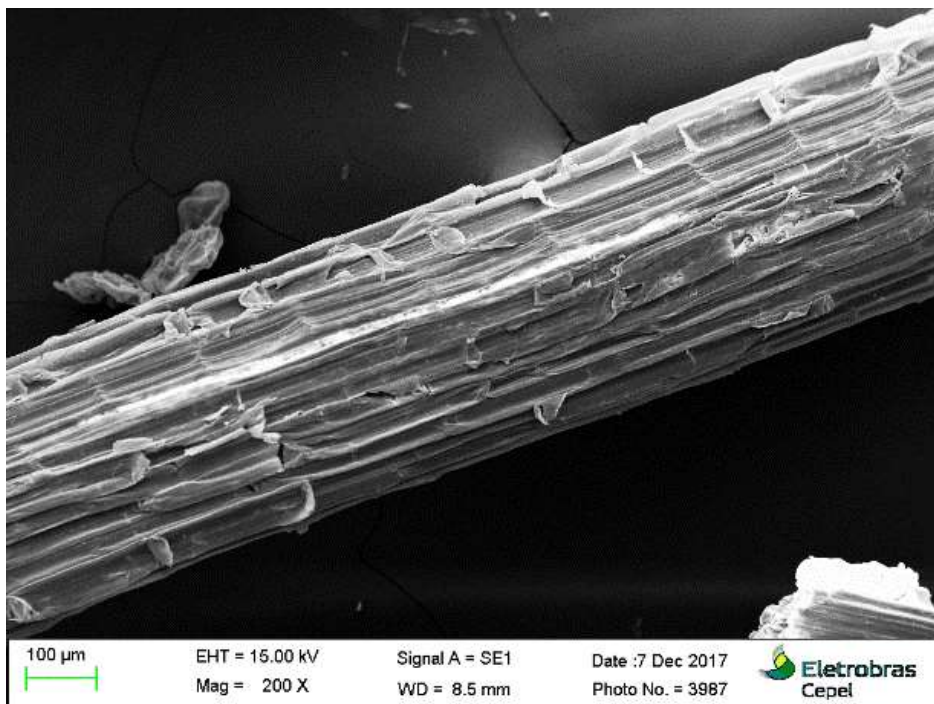


Figura 38 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 4% a 30 min.
Aumento de 200x.

A mesma característica é visualizada nas Figuras 41 e 43.

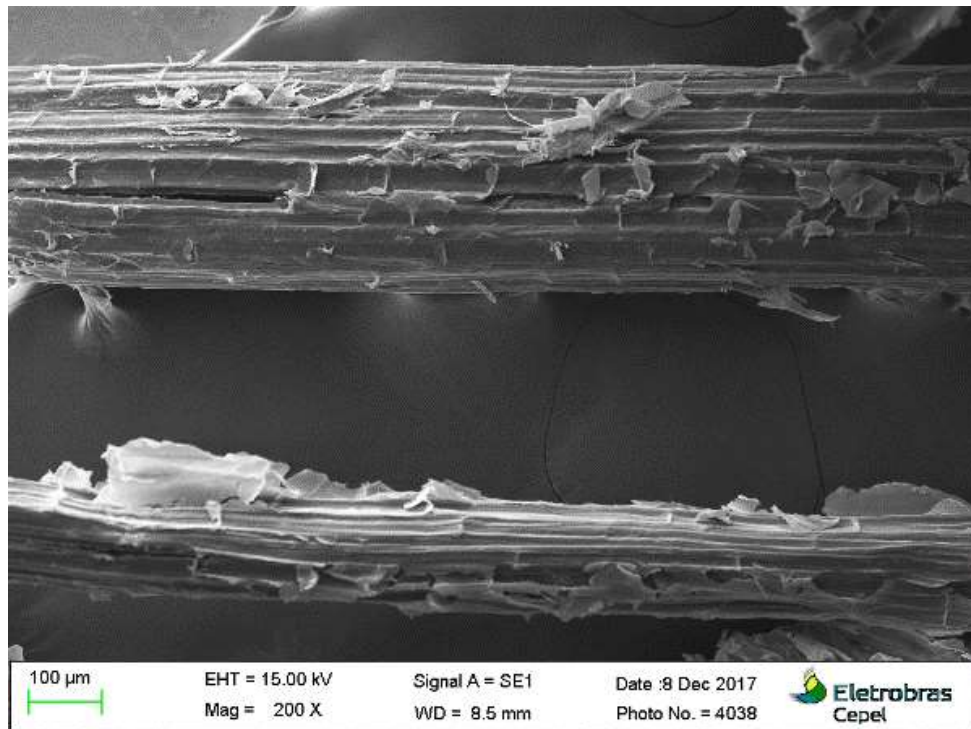


Figura 39 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 8% a 30 min.
Aumento de 200x.

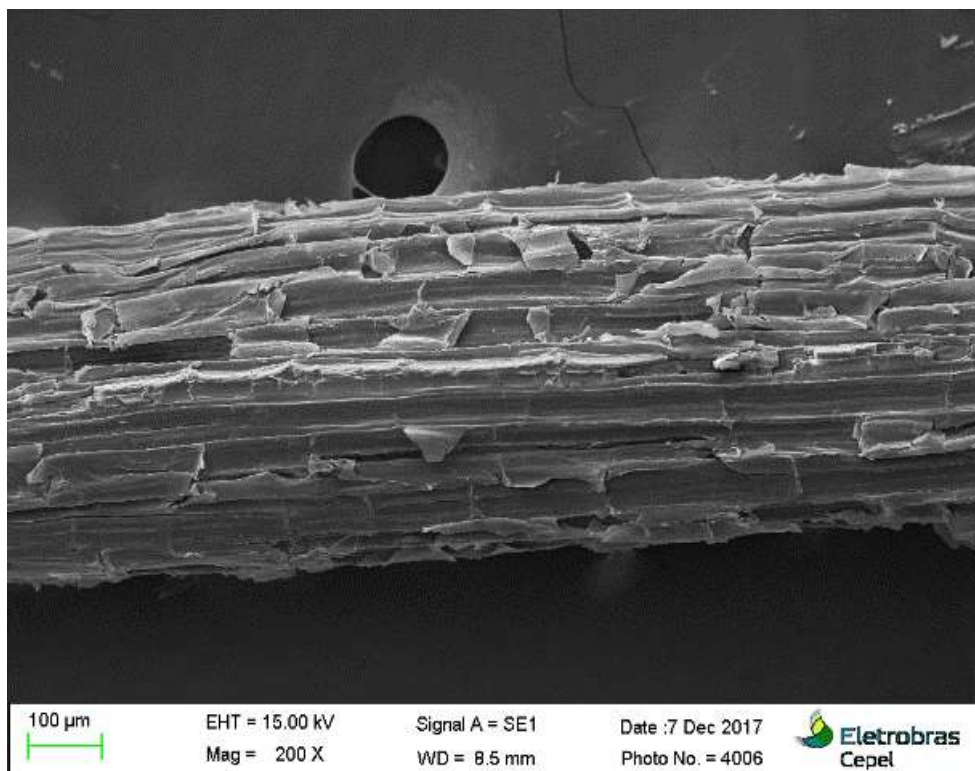


Figura 40 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 8% a 90 min.
Aumento de 200x.

O aspecto superficial apresentado na Figura 39 indica um tratamento não muito eficaz, pois analisando a imagem, nota-se uma quantidade expressiva de cera superficial.

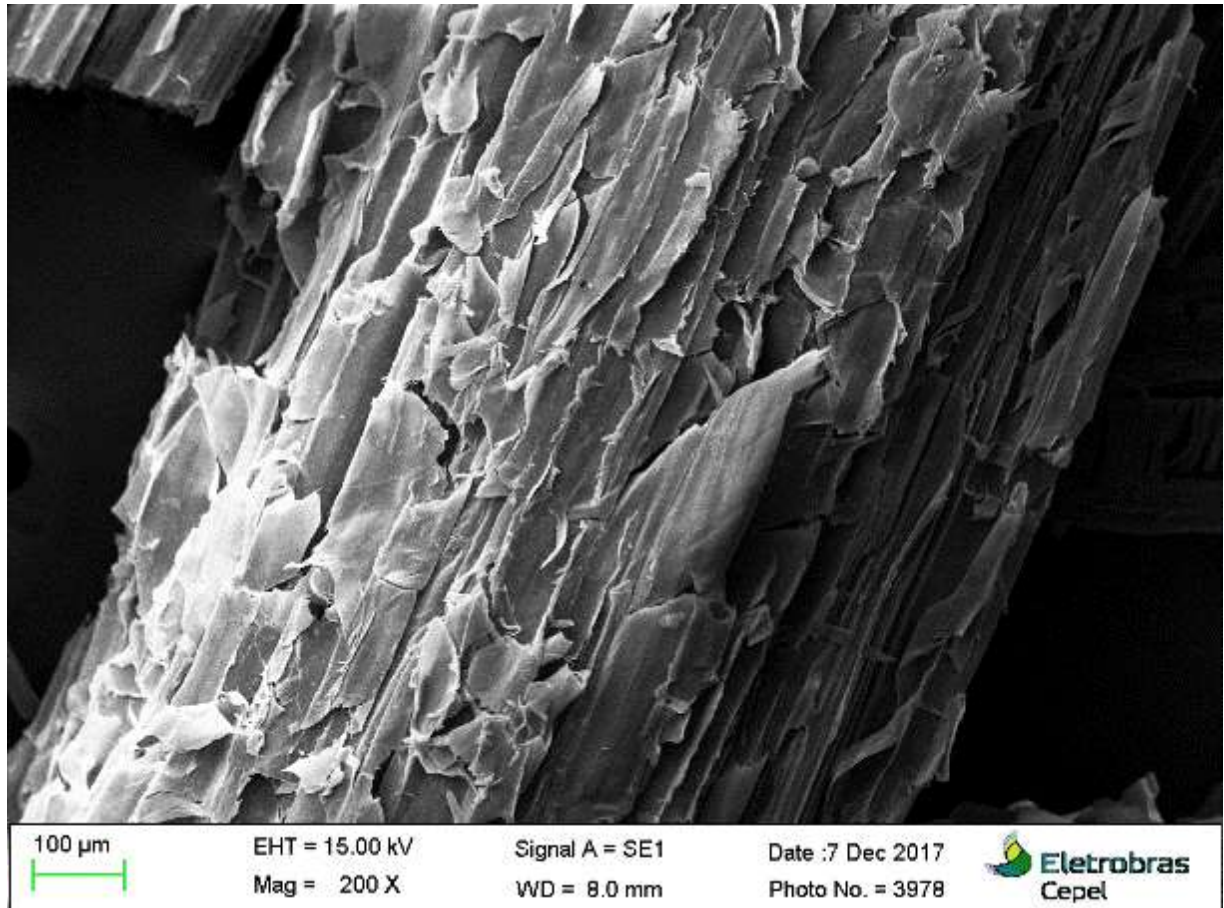


Figura 41 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 4% a 60 min.
Aumento de 200x.

No entanto, o aspecto da superfície das fibras tratadas na Figura 40 (e) e 42 (g) tem-se um indício do efeito intensivo do tratamento na remoção da lignina residual devido à superfície suavizada.

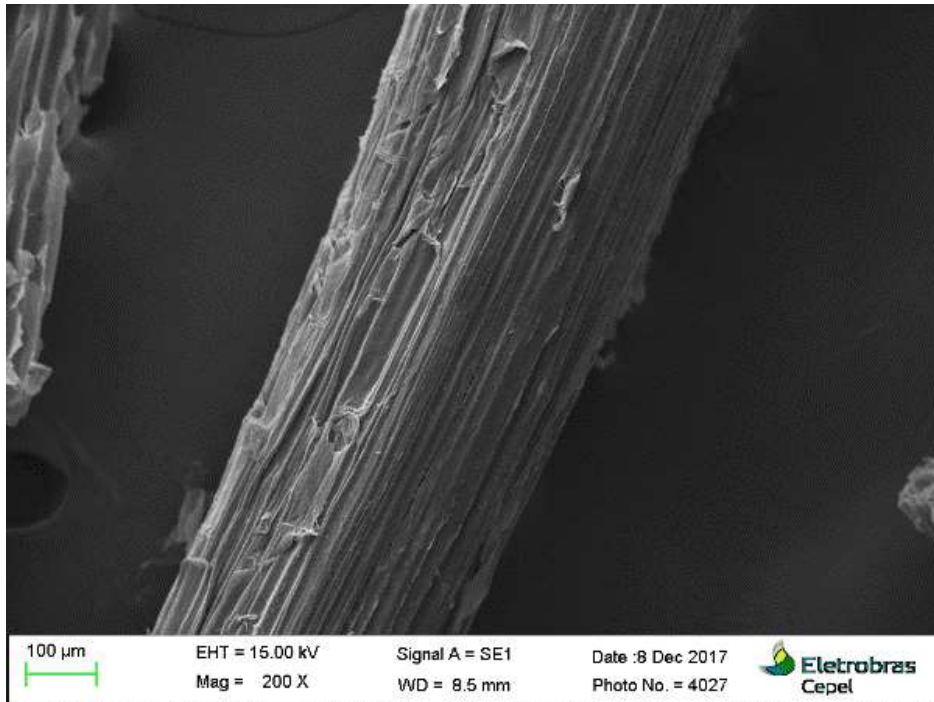


Figura 42 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 4% a 90 min.
Aumento de 200x.

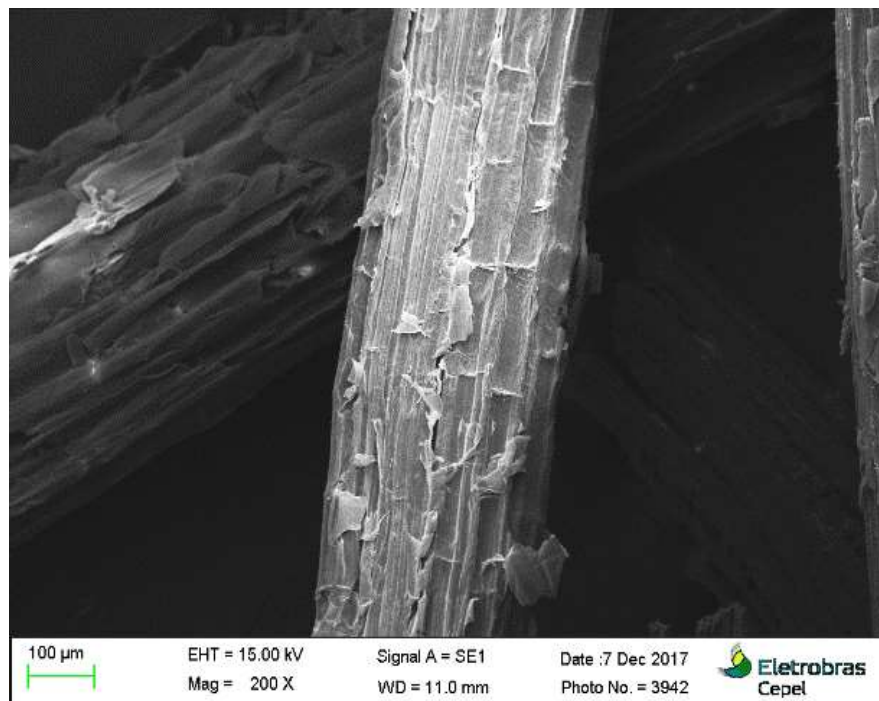


Figura 43 – Fibra tratada com NaOH 0,2 mol e Ácido esteárico 8% a 60 min.
Aumento de 200x.

Segundo CAO *et al.* (2006), as fibras *in-natura* tendem a ser “empacotadas”, mas separam-se após tratamento químico. A esse fenômeno é chamado de fibrilação, que divide o feixe de fibras não tratadas em menores, por dissolução da

hemicelulose. A fibrilação aumenta a área de superfície efetiva disponível, aumentando assim o contato com a matriz e, portanto, em uma melhora na região de interface.

A Figura 44 apresenta “pits” dispostos ao longo de toda parede celular após o tratamento com NaOH 0,2 mol. Esses servem para a manutenção da planta que é transportar água e nutrientes ao longo das várias células até as raízes e folhas e também para o seu crescimento. A presença dos “pits” auxilia na ancoragem mecânica da fibra com a matriz polimérica.

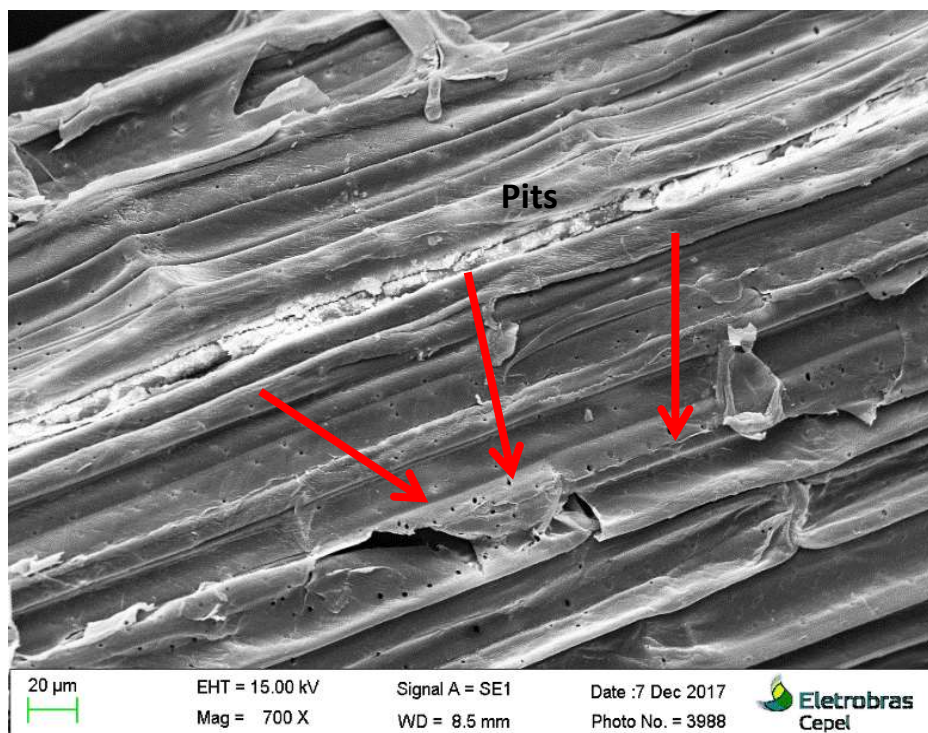


Figura 44 – Micrografia da superfície das fibras de bagaço de cana tratada com NaOH 0,2 mol com a presença de “pits”. Aumento de 700x.

Os “pits” estão presentes na maioria das fibras naturais lignocelulósicas, porém, permanecem cobertos pela camada superficial das fibras que foi retirada com o tratamento químico (REDDY e YANG, 2008).

No estudo de LUZ (2008), também foram observados a presença de “pits” nas fibras de bagaço de cana-de-açúcar que foram utilizadas em matriz de polipropileno.

Na Figura 45 (a) e (b) são apresentadas as micrografias da seção transversal de uma fibra de cana-de-açúcar onde é exibida a sua estrutura celular.

Na Figura 45 (b) é exibida uma estrutura com poros internos que são os pontos de alimentação da planta. De acordo com REDDY e YANG (2008), em geral todas as fibras naturais são multicelulares, onde um feixe de células individuais é ligada por polímeros naturais, como a lignina e pectina. A cavidade oca presente nas Figuras 45 (a) e (b) é chamada de lúmen e existe na célula unitária das biofibras, sendo que a sua presença, reduz a densidade da fibra atuando como um isolante térmico e acústico.

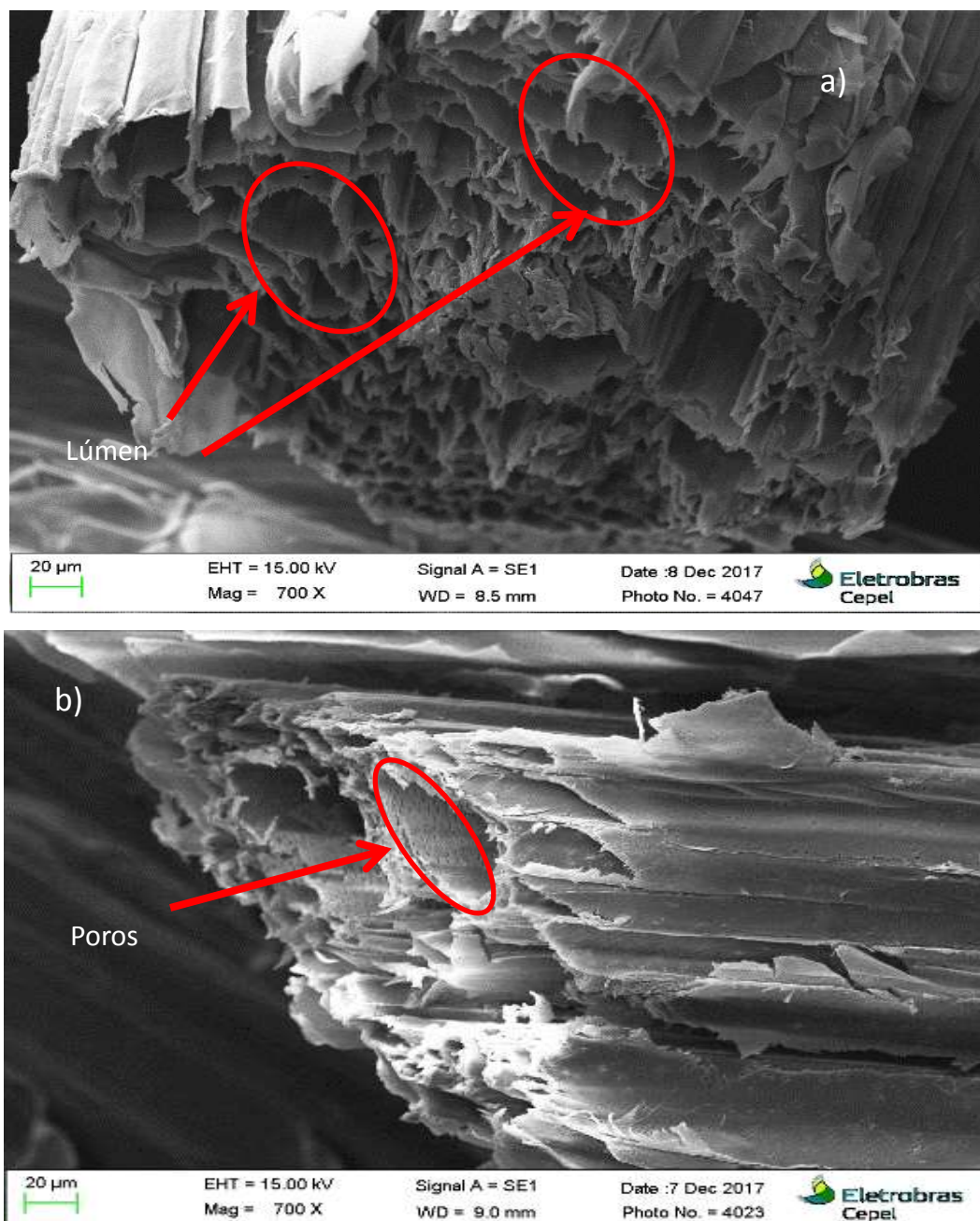


Figura 45 (a) e (b) – Micrografias da seção transversal de uma fibra de cana-de-açúcar exibindo a estrutura celular. Aumento 700x.

Conforme estudos de REDDY e YANG (2008), os autores afirmam que fibras de bagaço de cana-de-açúcar tratadas com NaOH e ácido esteárico revelam uma estrutura celular comprimida. Ou seja, esses tratamentos tendem a destruir a estrutura celular da fibra e reduzir o conteúdo de vazio.

4.4 – Ensaio Mecânico

4.4.1 – Ensaio de Pullout

As propriedades mecânicas dos compósitos estão diretamente relacionadas com a superfície da fibra. Adicionalmente, um compósito também será influenciado pelo tamanho da fibra assim como a sua orientação e fração volumétrica.

Compósitos poliméricos reforçados com fibras, em especial curtas, são interessantes devido à facilidade que podem ser produzidos. Ao contrário dos que são processados com fibras longas, estes podem ser fabricados por técnicas de produção de larga escala, sem a geração de efluente e com baixo custo (ARAÚJO, 2009).

O processamento dos compósitos é facilitado com a utilização de fibras curtas, devido ao fato de que podem ser empregados processos que são comumente utilizados para as matrizes. Quanto menor o comprimento das fibras, menores são os efeitos da redução de tamanho causados pela quebra durante o processamento. As fibras curtas também são utilizadas em estudos que visam avaliar a adesão interfacial em compósitos (DOAN, 2006).

Assim a fibra atuará como reforço ou não em função destas propriedades. Se ao aplicar uma carga no compósito, a fibra absorve parte desta carga, o compósito aumentará sua resistência em relação à matriz. Na medida em que a interface seja mais resistente e as fibras se rompam, maior será o reforço originado pelas fibras. Caso contrário, a fibra será liberada pela matriz ao aplicar a carga de tração.

Desta forma, da análise dimensional realizada, a seleção das fibras utilizadas na preparação dos corpos de prova para o ensaio de *pullout* foi baseada na faixa de 41% para as fibras *in-natura* e a faixa de 49 % para as fibras tratadas conforme o intervalo do histograma das Figuras 26 (a) e (b). Ou seja, as fibras de bagaço de cana com maior frequência de repetição do diâmetro.

A seleção das fibras, feita de modo aleatório, possibilitou a confecção de lotes de 15 corpos de prova *in-natura* e tratados quimicamente com 4% de ácido esteárico a 30 min, definido como o melhor tratamento superficial, conforme apresentados nas Tabelas 8 e 9, respectivamente. Vale frisar que devido à possibilidade de quebra das fibras quando do manuseio, foram confeccionados uma quantidade superior, nesse caso aproximadamente 20 unidades.

Tabela 8 – Denominação dos lotes de corpos de prova *in-natura*.

Corpo de prova (*FBCI)	Inserção da fibra na matriz (mm)
FBCI de 17 ao 36	2,0
FBCI de 09 ao 26	2,5

* FBCI: Fibra de Bagaço de Cana *in-natura*;

Tabela 9 – Denominação dos lotes de corpos de prova tratados quimicamente.

Corpo de prova (*FBCT)	Inserção da fibra na matriz (mm)
FBCT de 01 ao 20	2,0
FBCT de 21 ao 39	2,5

* FBCT: Fibra de Bagaço de Cana Tratada;

Nas Tabelas 10,11,12 e 13 seguem os resultados dos ensaios de *pullout* para a tensão de ruptura das fibras *in-natura* e modificadas quimicamente em função do diâmetro, considerando os valores de inserção de 2,0 e 2,5 mm embutidas no PEBD que romperam na fibra ou sofreram escorregamento.

Vale ressaltar que a medida do diâmetro médio de cada fibra pertencente a cada corpo de prova informado nas Tabelas 10,11,12 e 13 foram obtidas conforme item 4.1.

Tabela 10 – Resultados da tensão de ruptura de *pullout* em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar *in-natura* inseridas com 2,0 mm no PEBD que romperam.

CPP	Carga (N)	Diâmetro Médio (mm)	Tensão Ruptura (MPa)	Desvio Padrão do Diâmetro (mm)	Coefficiente de Variação do Diâmetro (%)
FBCI_19	7,19	0,391	59,788	0,082	21,050
FBCI_20	3,48	0,318	43,921	0,038	11,846
FBCI_21	7,98	0,316	101,996	0,040	12,587
FBCI_27	2,65	0,323	32,357	0,021	6,624
FBCI_28	5,47	0,385	47,133	0,062	16,004
FBCI_29	3,74	0,372	34,447	0,050	13,567
FBCI_31	5,64	0,329	66,296	0,038	11,509
FBCI_32	12,97	0,372	119,587	0,064	17,153
FBCI_33	5,95	0,344	64,126	0,024	6,910
	Média	0,350	63,295	0,047	13,028
		Desvio Pad. Tensão	29,821		
		C.V. (%) da Tensão	47,12		

C.V. = Coeficiente de Variação ou Desvio Padrão Relativo expresso em relação ao valor médio da tensão.

Tabela 11 – Resultados da tensão de ruptura de *pullout* em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar tratadas inseridas com 2,0 mm no PEBD que romperam.

CPP	Carga (N)	Diâmetro Médio (mm)	Tensão Ruptura (MPa)	Desvio Padrão do Diâmetro (mm)	Coefficiente de Variação do Diâmetro (%)
FBCT_02	2,8	0,316	35,7	0,072	22,883
FBCT_03	6,9	0,397	55,7	0,086	21,595
FBCT_04	2,57	0,394	21,1	0,116	29,360
FBCT_05	9,77	0,355	98,7	0,033	9,224
FBCT_06	2,8	0,328	33,1	0,066	20,011
FBCT_08	3,1	0,300	43,8	0,037	12,393
FBCT_10	7,51	0,310	99,6	0,081	26,201
FBCT_11	3,45	0,374	31,4	0,109	29,154
FBCT_13	3,09	0,357	30,9	0,040	11,267
FBCT_14	2,48	0,332	28,7	0,103	31,161
FBCT_15	2,93	0,319	36,7	0,044	13,805
FBCT_16	3,6	0,344	38,7	0,093	26,867
FBCT_17	1,76	0,331	20,4	0,119	35,879
FBCT_19	14,65	0,373	134,4	0,043	11,551
	Média	0,345	50,6	0,074	21,525
		Desv.Pad.Tensão	34,745		
		C.V.(%)	68,615		

Tabela 12– Resultados da tensão de ruptura de *pullout* em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar *in-natura* inseridas com 2,5 mm no PEBD que romperam.

CPP	Carga (N)	Diâmetro Médio (mm)	Tensão Ruptura (MPa)	Desvio Padrão do Diâmetro (mm)	Coefficiente de Variação do Diâmetro (%)
FBCI_09	4,04	0,302	56,466	0,034	11,134
FBCI_10	10,37	0,297	102,613	0,028	9,515
FBCI_11	3,26	0,301	35,988	0,065	21,755
FBCI_13	1,81	0,323	16,327	0,031	9,741
FBCI_14	2,53	0,332	27,929	0,077	23,229
FBCI_17	5,34	0,341	47,989	0,064	18,808
FBCI_18	4,32	0,342	39,259	0,034	9,955
FBCI_19	8,09	0,353	76,058	0,065	18,288
FBCI_20	5,82	0,359	54,956	0,055	15,308
FBCI_21	11,36	0,367	159,726	0,035	9,627
FBCI_22	10,71	0,368	97,071	0,025	6,926
FBCI_24	6,75	0,375	82,521	0,079	21,071
	Média	0,338	66,409	0,049	14,613
		Desv.Pad.Tensão	39,923		
		C.V.(%)	60,118		

Tabela 13– Resultados da tensão de ruptura de *pullout* em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar tratadas inseridas com 2,5 mm no PEBD que romperam.

CPP	Carga (N)	Diâmetro Médio (mm)	Tensão Ruptura (MPa)	Desvio Padrão do Diâmetro (mm)	Coefficiente de Variação do Diâmetro (%)
FBCT_22	2,43	0,369	22,7	0,060	16,322
FBCT_24	0,74	0,348	7,8	0,081	23,284
FBCT_26	5,57	0,363	53,9	0,055	15,175
FBCT_27	1,96	0,329	23,0	0,050	15,106
FBCT_28	5,62	0,370	52,2	0,084	22,755
FBCT_29	4,04	0,326	48,5	0,066	20,196
FBCT_30	5,38	0,342	58,6	0,051	14,901
FBCT_31	3,43	0,378	30,5	0,036	9,443
FBCT_32	2,85	0,359	28,2	0,104	29,126
FBCT_34	2,89	0,315	37,2	0,018	5,827
FBCT_36	1,88	0,363	18,2	0,042	11,678
	Média	0,351	34,6	0,059	16,710
		Desv.Pad.Tensão	16,7		
		C.V.(%)	48,168		

A primeira análise a se observar é a grande dispersão relativamente associado com as falhas naturais existentes nas fibras. Esta é uma consequência das características intrínsecas não-uniformes de qualquer fibra lignocelulósica (SATYANARAYANA *et al.*, 2007). Assim, não importa o tão grande seja o número de amostras que possam ser testadas para cada inserção, um grande desvio padrão de tensão seria sempre encontrado.

O diâmetro médio obtido nas fibras pertencentes aos corpos de prova com fibras *in-natura* com 2,0 mm de inserção, Tabela 10, foi de 0,350 mm, desvio padrão de 0,047, coeficiente de variação 13,028% e, para as fibras tratadas com 2,0 mm de inserção, Tabela 11, obteve-se o valor de 0,345 mm, desvio padrão de 0,074 mm e coeficiente de variação de 21,525%.

Para os corpos de prova com fibras *in-natura* com 2,5 mm, Tabela 12, o diâmetro médio obtido foi de 0,338 mm, desvio padrão de 0,049 mm, coeficiente de variação 14,613% e, para as fibras tratadas com 2,5 mm de inserção, Tabela 13, temos o valor de 0,351 mm para o diâmetro médio, desvio padrão de 0,059 mm e coeficiente de variação de 16,710%.

Analisando os valores das tensões de ruptura obtidos para todos os corpos de prova, Tabelas 10,11,12 e 13, identifica-se que os mesmos apresentaram, em alguns casos, grandes variações nos valores. Assim, associado aos baixos valores das variações dos coeficientes de variação das fibras, indicam que a própria natureza do material apresenta grande variação quanto a sua resistência mecânica.

Essa grande variação pode estar associada à origem da matéria prima, uma vez que para a produção dos derivados da cana-de-açúcar nas usinas açucareiras, a cana, muitas das vezes é proveniente de outras usinas da região, variando assim as propriedades das fibras lignocelulósicas que dependem da variedade da fibra, da região de cultivo, a idade da planta, fertilizantes utilizados, frutos, caule, folhas e, assim como o método de preparação utilizado no processo de moagem.

Os resultados da tensão de escorregamento, na qual é essencial à interação fibra-matriz, para as fibras *in-natura* e modificadas, ambos com 2,0 mm e 2,5 mm de inserção, são apresentados, respectivamente, nas Tabelas 14,15,16 e 17.

Tabela 14 – Resultados da tensão de escorregamento de pullout em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar *in-natura* inseridas com 2,0 mm no PEBD que escorregaram.

CPP	Carga (N)	Diâmetro Médio (mm)	Tensão de Escorregamento (Mpa)	Desvio Padrão do Diâmetro (mm)	Coefficiente de Variação do Diâmetro (%)
FBCI_17	8,800	0,389	3,600	0,080	20,511
FBCI_23	0,580	0,302	0,306	0,096	31,703
FBCI_24	4,940	0,302	2,603	0,065	21,387
FBCI_26	4,860	0,331	2,337	0,029	8,665
	Média	0,331	2,212	0,067	20,567
		Desv.Pad.Tensão	1,382		
		C.V.(%)	62,494		

Tabela 15– Resultado da tensão de escorregamento de pullout em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar tratadas inseridas com 2,0 mm no PEBD que escorregaram.

CPP	Carga (N)	Diâmetro Médio (mm)	Tensão Escorregamento (MPa)	Desvio Padrão do Diâmetro (mm)	Coefficiente de Variação do Diâmetro (%)
FBCT_18	6,42	0,324	3,151	0,049	15,208

Tabela 16 – Resultados da tensão de escorregamento de pullout em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar *in-natura* inseridas com 2,5 mm no PEBD que escorregaram.

CPP	Carga (N)	Diâmetro Médio (mm)	Tensão de Escorregamento (Mpa)	Desvio Padrão do Diâmetro (mm)	Coefficiente de Variação do Diâmetro (%)
FBCI_12	6,610	0,342	2,461	0,042	12,281
FBCI_15	1,220	0,340	0,457	0,066	19,317
FBCI_16	6,190	0,340	2,318	0,051	15,146
FBCI_23	9,530	0,297	4,086	0,034	11,478
FBCI_25	3,910	0,332	1,500	0,060	18,106
FBCI_26	6,250	0,302	2,635	0,042	13,834
	Média	0,326	2,243	0,049	15,027
		Desv.Pad.Tensão	1,212		
		C.V.(%)	54,043		

Tabela 17 – Resultados da tensão de escorregamento de pullout em função do diâmetro das fibras de cana-de-açúcar tratadas inseridas com 2,5 mm no PEBD que escorregaram.

CPP	Carga (N)	Diâmetro Médio (mm)	Tensão de Escorregamento (Mpa)	Desvio Padrão do Diâmetro (mm)	Coefficiente de Variação do Diâmetro (%)
FBCT_23	4,47	0,338	1,683	0,061	17,960

Nestas, identifica-se que para as fibras modificadas com 2,0 mm e 2,5 mm de inserção, ocorreram um único caso de tensão de escorregamento, ambas com valores de 3,151 MPa, Tabela 15, e 1,683 MPa, Tabela 17. Estes resultados correspondem a um valor aproximadamente entre 1,3 a 2 vezes maior que o obtido para a tensão de escorregamento das fibras *in-natura* com 2,0 mm, Tabela 14, e 2,5 mm de inserção, Tabela 16.

Analisando o comprimento de pullout verdadeiro associado a tensão de escorregamento, nota-se, através dos dados obtidos nos anexo III e IV que o mesmo varia entre os valores de 2,0 mm a 2,5 mm.

Para os corpos de prova com fibras *in-natura* com valor de 2,5 mm de inserção foram constatados 6/18 casos de escorregamentos e para o caso de 2,0 mm foram encontrados 3/15 casos. Já para os corpos de prova com fibras tratadas de 2,5 mm de inserção 1/19 casos de escorregou e para a condição de 2,0 mm foram encontrados 1/20 casos.

Observa-se que os números de casos de escorregamento reduziram quando do tratamento das fibras. Esses resultados leva a concluir que houve modificação superficial, tendo como resultado a diminuição da hidroflicidade das fibras e a elevação da rugosidade superficial, expressando assim que o tratamento com 4% de ácido esteárico a 30 min, gerou uma melhoria na interação entre a fibra e a matriz polimérica de PEBD.

5 – CONCLUSÕES

- ✓ Após a medida do diâmetro das fibras de bagaço *in-natura* e as modificadas quimicamente com 4% de ácido esteárico a 30 min, a variação diametral encontrada foi relativamente pequena. Tal comportamento pode ser um indicativo de que as reações não afetam significativamente o diâmetro das fibras.
- ✓ A eficiência da esterificação, através dos espectros de infravermelho, apresentaram pequena variação na intensidade de bandas características ao ácido esteárico o que pode estar associado ao baixo rendimento das reações.
- ✓ Os produtos de esterificação após tratamento alcalino em solução de NaOH apresentaram-se mais agressivos para as fibras conforme observado através das análises de MEV e, pelos dos espectros de infravermelho, observa-se baixa eficiência da esterificação das fibras de bagaço de cana-de-açúcar utilizando esta metodologia.
- ✓ Através da análise das micrografias de MEV, identifica-se que não ocorreu uma modificação química homogênea, uma vez que algumas amostras mostraram a presença de cera superficial após os tratamentos.
- ✓ Identificou-se grande dispersão de valores para as tensões de rupturas e os coeficientes de variação, estando estes valores associados a origem da matéria prima. Ou seja, o tipo de solo, região de cultivo, idade da planta, fertilizantes utilizados, frutos, caule, folhas e, o método de preparação utilizado no processo de moagem.
- ✓ Analisando o comprimento de *pullout* verdadeiro associado à tensão de escorregamento, pode-se confirmar que o mesmo varia entre os valores de 2,0 mm a 2,5 mm.
- ✓ O ensaio de *pullout* foi de grande valia para confirmar o aumento da interação fibra-matriz e, conseqüentemente uma melhora na interação, mesmo com um tratamento de baixa eficiência.

6 – SUGESTÕES

Com base nesse estudo, algumas sugestões para a continuidade deste trabalho podem ser levantadas, tais como:

- ✓ Avaliar a concentração do catalizador dibutil dilaurato de estanho no meio reacional sobre o rendimento das reações de esterificação das fibras.

- ✓ Utilizar valores de inserções de 1 em 1 mm tanto para fibras *in-natura* e tratadas quimicamente em matriz de polietileno de baixa densidade dentro de um intervalo de 2,0 mm a 2,5 mm analisando assim o comportamento de *pullout*.

- ✓ Utilizar matrizes poliméricas de polímeros pós-consumo visando reforçar a consciência da sustentabilidade ambiental.

- ✓ Verificar o efeito da redução da concentração de NaOH e tempo de reação no tratamento alcalino a fim de promover um tratamento superficial menos agressivo às fibras naturais.

- ✓ Confeccionar compósitos poliméricos com mais de um tratamento em fibras de bagaço de cana-de-açúcar e avaliar seu comportamento mecânico e caracterização morfológica.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, ed. 4, pp. 1468–1475.

ADEKUNLE, K.; AKESSON, D.; SKRIFVARS, M. (2010). Biobased composites prepared by compression molding with a novel thermoset resin from soybean oil and a natural-fiber reinforcement. *J Appl Polym Sci*, 116(3), pp.1759–65.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. (2013). Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Química Nova*, vol. 36, n. 1, pp. 114-122.

ALMEIDA, A.; CALADO, V.; BARRETO, D.; ALMEIDA, J. R. (2005). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, pp. 15, 59.

AQUINO, R.C.M.P., MONTEIRO S.N., D'ALMEIDA J.R.M. (2003). Evaluation of the Critical Fiber Length of Piassava (*Attalea funifera*) Fibers using the Pullout Test, *J. Mater. Sci. Letters*, v. 22, pp. 1495-1497.

ARAÚJO, C. R. (2003). “Cinética de Decomposição Térmica de Compósitos Poliméricos com Fibras de Curauá”, Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

ARAÚJO, J.R. (2009). Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de curauá obtidos por extrusão e injeção. 133 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade Estadual de Campinas.

ARRUDA, C., SALUM, F., RENNÓ L. (2012). Caso de Inovação, Fiat Automóveis – Estratégia de Inovação. Casos FDC - Nova Lima - CF1203.

ASKELAND, D. R. (2010). The Science and Engineering of Materials, Cap 17 – Composites: Teamwork and Synergy in Materials Resins, 6th edition, Cengage Learning Engineering.

ASTM D – 4976, (2012). Standard Specification for Polyethylene Plastics Molding and Extrusion Materials.

AZWA, Z.N., YOUSIF B.F., MANALO,A.C., KARUNASENA, W.(2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres, Materials and Design 47, pp.424–442.

BANK, L.C. (2006). Composites for Construction: Structural Design with FRP Materials, Wiley.

BENINI, K. C. C. C. (2011). Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista.

BLEDZKI, A.K. & GASSAN, J. (1999). Composites Reinforced With Cellulose-Based Fibers. Prog. Polym. Sci,v. 4, pp. 221-274.

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Disponível em: www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/.../gs4_05.pdf. Acessado em: Janeiro de 2017.

BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V.; M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A.Z.(2010). Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. Carbohydrate Polymers, v.79, pp.832-838.

CALLISTER, Jr. W.D e RETHWISCH, D.G. (2012). Ciência e engenharia de materiais, 8ª edição, LTC, pp. 534 à 568.

CANEVAROLO, SEBASTIÃO V. (2006). Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Ed. Artliber, São Paulo-SP.

CANTWELL, W. J. e MORTON, J.(1991). The impact Resistance of Composites Materials – a Review – Composites; vol. 22, n.5.

CAO Y., SHIBATA S., FUKUMOTO I.(2006). Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fiber before and after alkali treatments. Composites Part A ;37:pp. 423–9.

CARVALHO, L. H.& CAVALCANTI, W. S.(2006). Polímeros, 16, p.33 (2006).

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F. de; THOMAS, S.; POTHAN, L. A.; KOTTAISAMY, M. (2010). Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. Carbohydrate Polymers, vol. 81, pp. 720–725.

CHUNG, D.D.L. (2003). Composite Materials: Functional Materials for Modern Technologies. Springer.

COLLYER, A. A.; CLEGG, D. W.(1995). An introduction to fiber reinforced thermoplastics,Sheffield City Polytechnic, Sheffield, UK.

COSTA, W. L. S & BOCCHI, M. L. M. (2012). Marc applications of sugar cane bagasse used in the present, Fatec, São Paulo.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I,L.; DE SANTA MARIA, L.C. (2003). Polietileno: Principais tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: ciência e tecnologia. V.13, n. 1, pp. 1-13.

COUTTS, R.S.P. (1986). High yeld woods pulps as reinforcement for cement products. Appita, 39, p.1.

DOAK, K. W. "Ethylene Polymers". Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. (1986). "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John-Wiley & Sons, New York , Volume 6.

DOAN, T.T.L; GAO, S.L.; MADER, E. (2006). Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Compos Sci Technol*;66(7–8): pp. 952–63.

ELMAJDOUBI, M.; VU-KHANH, T. (2003). Effect of cooling rate on fracture behaviour of polypropylene , Elsevier Science, Canada.

FERREIRA, J. A.; COSTA J. D.; REIS P. N. B. (1999). Static and fatigue behaviour of glassfibre-reinforced polypropilene composites, Elsevier Science, Portugal.

FILHO, P.A & BAHR, O. (2004). Biomass resources for energy in North-Eastern Brazil. *Appl Energy*. 77, (1), pp 51–67.

FRIEDRICH, K.; FAKIROV, S. and ZHANG, Z. (2005). *Polymer Composites: From Nano- to Macro-Scale*. Springer, p. 189-212.

HADJICHRISTIDIS, N.; LOHSE, D.J.; MENDELSON, R.A. (2000). *Macromolecules*, 33, p.2424.

HASSUANI, S. J. (2009). Desafios da gaseificação na geração de energia no setor sucroenergético. Apresentação Bioenergia: Desafios e Oportunidades de Negócios. Centro de Tecnologia Canavieira – CTC. São Paulo.

HOA, S.V. (2009). *Principles of the Manufacturing of Composite Materials*: DEStech Publications.

JACOB, M.; THOMAS, J.; VARUGHESE, K.T.(2004). Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber natural rubber composites. *Composite Science and Technology*, v.64,pp.955-965.

JAYAPRABHA, J. S., BRAHMAKUMAR, M., MANILAL, V. B. (2011). Banana pseudostem characterization and its fiber property evaluation on physical and bioextraction. *Journal of Natural Fiber*, vol. 8, pp. 149–160.

KABIR, M.M.; WANG, H.; LAU, K.T.; CARDONA, F.(2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites: Part B* 43, pp. 2883–2892.

KALAPRASAD, G.; FRANCIS, B.; THOMAS, S.; KUMAR, C.R.; PAVITHRAN, C.; GROENINCKX, G.; *et al.*(2004). Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites. *Polym Int* 53 (11): pp. 1624–38.

KALIA, S.; KAITH B.S.; KAUR, I.(2009). Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites—A Review. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*.

KALIA, S.; KAITH, B.S.; KAURS, I.(2011). Livro: Cellulose Fibers: Bio and Nano-Polymer Composites. New York: Springer.

KAPULSKIS T.A.; JESUS, R.C. de; MEI, L.H.I. (2005). VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas.

KASLIWAL, S. G.; JONES, J. W. (2005). Misturadores contínuos realizam boa formulação de termoplásticos com fibras naturais. *Revista Plástico Industrial*, São Paulo, n.83, pp. 110- 121, jul. 2005.

KHALID, M.; RATNAM, C.T.; CHUACH, T.G.; ALI, S.; CHOONG, T. S.Y. (2008). Comparative study of polypropylene composites reinforced with oil palm empty fruit fiber and oil palm derived cellulose. *Materials and Design*, v. 29, pp. 173-178.

KHALIL, H. P. S. A; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, pp. 963–979.

LEONARD, Y.M.& MARTIN, P.A.(2002). Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibres by alkalisation. *Apply Polymer, Scielo*; 84(12):pp.2222–34.

LEVY, L. C.; PARDINI, F. (2006). *Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia*. 1 ed. São Paulo: Edgar Blucher Editora., p. 311.

LI, Y.; HU, C.; YU, Y.(2008). Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. *Composites: Part A*, v.39, pp.570-579.

LOH, Y.R., SUJAN, D., RAHMAN, M.E., DAS, C.A. (2013). Sugarcane bagasse – The future composite material: A literature review: *Resources, Conservation and Recycling* 75, pp.14 – 22.

LUZ, S. M.; DELTO TIO, J.; RCHA, G. J. R.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO, A. P. (2008). Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites: Part A*, v.39, pp.1362–1369.

MALLICK, C.K. (2007). *Fiber-reinforced Composites - Materials, Manufacturing and Design*, LLC, Boca Raton - FL.

MANNAN, K. M.; TALUKDER, M. A. I. (1997). Characterization of raw, delignified and bleached jute fibres by study of absorption of moisture and some mechanical properties. *Polymer*, vol. 38, ed. 10, pp. 2493–2500.

MANO, B.; ARAÚJO, JR.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M-A. (2010). Polyolefin composites with curaua fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. *Composites Science and Technology*, v.70, pp. 29–35.

MANO, Eloísa Biasotto. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo-SP: Edgard Blucher, 2000.

MARCOVICH, N. E.; ARANGUREN, M. I.; REBOREDO, M. M. (2001). *Polymer*, 42, p.815.

MARTINS, G. A. S. (1999). “Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos” – Boletim Técnico nº14 – OPP Petroquímica S.A. – Agosto de 1999.

MILES, D. C. & BRISTON, J. H. (1965). “Polymer Technology”, Temple Press Book, London.

MIRACEMA – Disponível em: http://www.miracema-nuodex.com.br/produtos.php?cat_prod=Resinas%20poliuret%20nicas%20e%20poli%20steres. Acessado em: Janeiro de 2018.

MOHANTY AK, MISHRA S, DRZAL LT, MISRA M, PARIJA S, NAYAK SK, TRIPATHY SS. (2003). Studies on the mechanical performance of biofiber/glass reinforced polyester hybrid composites. *Compos Sci Technol* 63:pp.1377–85.

MOHANTY, A.K.; MISRA, M. and DRZAL, L.T.(2005). *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Taylor & Francis.

MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. (2007). Dynamic and steady state viscoelastic behavior and morphology of Mapp treated PP/Sisal composites. *Materials Science & Engineering*, v.443, pp.202-208.

MOKHOTHU, T.H. & JOHN, M.J.(2015). Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites, *Carbohydrate Polymers* 131, pp.337–354.

MORASSI, O. J.(1994) — Fibras Naturais – Aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística, In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais CBCIMAT, 12, Anais, pp. 1259-1262.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J.C.; CIOFFI, M. O. H.; SILVA, M. L. C. P. (2009). Preparation and Properties of HDPE/Sugarcane Bagasse Cellulose

Composites Obtained for Thermokinetic Mixer. *Carbohydrate Polymer*, 75, pp. 317-321.

NETO, J. R. A., CARVALHO, L. H., ARAÚJO, E. M.(2007). “Influência da Adição de uma Carga Nanoparticulada no Desempenho de Compósitos Poliuretano/Fibra de Juta”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 1, pp. 10-15.

NEVES, C. J. A.(1999). “Resistência Química de PE’s a Vários Reagentes Químicos” – *Boletim Técnico nº13 – OPP Petroquímica S.A. – Agosto de 1999.*

O GLOBO. Site: <http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,EMI239026-18281,00->

PRODUTOS+NATURAIS+PEGAM+CARONA+NA+INDUSTRIA+DE+AUTOMOVEIS .html. Acessado em 29 de maio de 2018.

PADILHA, N. F. (2000). *Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedade*. Curitiba: Hemuns livraria, distribuidora e editora S.A..

PEREIRA. A.C (2015). *Comportamento em tração e flexão de compósitos com matriz poliéster reforçados com fibras de sisal*, Monografia, UENF - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos - RJ, pp. 5-15.

REDDY, N.; YANG, Y. (2005). *Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications*. *Trend Biotechnol*; 23(1).

RODRIGUES, A. A.; PRIMAVESI, O.; ESTEVES, S. N. (1997). *Efeito da qualidade de variedades de cana-de-açúcar sobre seu valor como alimento para bovinos*. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, vol. 32, pp. 1333–1338.

ROSATO, D. V.(1982). *An Overview of Composites*, capítulo 1 em G. Lubin, *Handbook of Composites*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, p. 1.

SAHEB, D.N. & JOG, J.P. (1999). *Natural fibre polymer composites: a review*. *Advantage Polymer Technology*, 18(4): pp.351–63.

SANTANA, L. C. (2014). Obtenção e caracterização de compósito de polipropileno reforçado com fibra de palmeira. Monografia do Curso de Graduação de Engenharia Química. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

SANTOS, P. A.; SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; PAOLI, M. A.(2009). Efeito da Forma de Processamento e do Tratamento da Fibra de Curauá nas Propriedades de Compósitos com Poliamida-6. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.19, nº 1, pp. 31–39.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. (2007). Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, pp.1694–1709.

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, pp.14–24.

SILVA, J.F.(2006). Estudo de Estruturas Compósitas Termoplásticas produzidas por enrolamento filamentar, Universidade do Porto.

SOARES, L. C. S. R.(2012). Destoxificação biológica do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar para utilização em processos fermentativos. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Microbiologia Aplicada) –Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena.

THOMAS, S. & JOHN, M. J. (2008). Review Biofibers and biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 71, pp.343-364.

THOMAS, S. & POTHAN,L.A. (2009). Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: From Macro to Nanoscale. Éd. des Archives contemporaines.

TORRES, F.G. e UBILLAS, M.L. (2005). Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene. *Polym Test* 24(6), pp. 694–8.

UNICA – União das indústrias de cana-de-açúcar. Disponível em: www.unica.com.br. Acessado em: Janeiro de 2017.

VALLEJOS, M. E.; FELISSIA, F. E.; KRUYENISKI, J.; AREA, C. M. (2015). Kinetic study of the extraction of hemicellulosic carbohydrates from sugarcane bagasse by hot water treatment. *Industrial Crops and Products*, vol. 67, pp. 1–6.

WAMBUA, P.; IVENS, I.; VERPOEST, I. (2003). Natural fibers: can they replace glass and fiber reinforced plastics. *Composites Science and Technology*, v.63, pp. 1259-1264.

WIEBECK, H., HARADA, J. (2005). *Plásticos de Engenharia Tecnologia e Aplicações*. Ed. Artliber, São Paulo-SP.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; HO LEE, D.; ZHENG, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, pp. 1781–1788.

ZHENG, Y.; CAO, D.; WANG, D.; CHEN, J. (2007). Study on the interface modification of bagasse fibre and the mechanical properties of its composite with PVC. *Composites: Part A*, v.38, pp.20.25.

ANEXO – I

Diâmetros médios medidos em 100 fibras *in-natura*.

Fibra	Lado 1					Lado 2					Média dos Øs (mm)	Desvio Padrão dos Øs (mm)	Coef.Var. (%)
	Medições do Ø L1 (mm)					Medições do Ø L2 (mm)							
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
01	0,299	0,114	0,315	0,306	0,307	0,311	0,331	0,285	0,311	0,309	0,289	0,063	21,643
02	0,260	0,234	0,199	0,266	0,239	0,246	0,250	0,228	0,242	0,225	0,239	0,019	8,004
03	0,224	0,290	0,238	0,360	0,332	0,380	0,329	0,217	0,269	0,263	0,290	0,058	19,843
04	0,429	0,367	0,363	0,371	0,316	0,373	0,540	0,338	0,289	0,504	0,389	0,080	20,511
05	0,149	0,197	0,190	0,232	0,236	0,161	0,166	0,124	0,162	0,185	0,180	0,035	19,604
06	0,342	0,362	0,367	0,357	0,472	0,334	0,348	0,391	0,372	0,300	0,365	0,045	12,355
07	0,484	0,375	0,426	0,558	0,441	0,461	0,403	0,362	0,358	0,312	0,418	0,072	17,186
08	0,338	0,288	0,388	0,314	0,497	0,536	0,326	0,362	0,412	0,453	0,391	0,082	21,028
09	0,366	0,412	0,473	0,355	0,463	0,688	0,579	0,478	0,484	0,509	0,481	0,099	20,513
10	0,307	0,377	0,406	0,305	0,366	0,555	0,362	0,377	0,515	0,454	0,402	0,083	20,539
11	0,354	0,371	0,338	0,339	0,313	0,238	0,289	0,299	0,308	0,328	0,318	0,038	11,857
12	0,302	0,253	0,298	0,270	0,273	0,150	0,135	0,175	0,224	0,242	0,232	0,060	25,827
13	0,238	0,328	0,281	0,273	0,321	0,260	0,299	0,315	0,227	0,257	0,280	0,035	12,560
14	0,311	0,392	0,309	0,298	0,363	0,331	0,277	0,257	0,293	0,326	0,316	0,040	12,599
15	0,430	0,348	0,298	0,284	0,417	0,425	0,615	0,562	0,518	0,566	0,446	0,116	25,969
16	0,432	0,361	0,374	0,549	0,357	0,292	0,296	0,291	0,356	0,287	0,360	0,082	22,700
17	0,276	0,306	0,308	0,296	0,267	0,254	0,182	0,208	0,187	0,189	0,247	0,051	20,708
18	0,240	0,191	0,189	0,307	0,394	0,233	0,216	0,217	0,193	0,160	0,234	0,069	29,405
19	0,333	0,157	0,242	0,287	0,228	0,507	0,380	0,338	0,265	0,281	0,302	0,096	31,724
20	0,394	0,266	0,254	0,772	0,349	0,455	0,261	0,324	0,702	0,340	0,412	0,183	44,483
21	0,645	0,515	0,527	0,549	0,475	0,539	0,495	0,546	0,548	0,557	0,540	0,045	8,411
22	0,543	0,670	0,537	0,517	0,540	0,641	0,673	0,675	0,575	0,494	0,587	0,071	12,094
23	0,335	0,359	0,385	0,371	0,357	0,250	0,227	0,231	0,261	0,243	0,302	0,065	21,394
24	0,371	0,205	0,212	0,224	0,242	0,235	0,229	0,223	0,293	0,222	0,246	0,050	20,442
25	0,160	0,144	0,153	0,155	0,141	0,251	0,328	0,387	0,258	0,288	0,227	0,089	39,073
26	0,547	0,381	0,397	0,379	0,388	0,435	0,374	0,545	0,442	0,521	0,441	0,071	16,068
27	0,451	0,420	0,416	0,425	0,462	0,488	0,477	0,449	0,450	0,446	0,448	0,024	5,251
28	0,356	0,395	0,358	0,429	0,281	0,338	0,328	0,349	0,325	0,347	0,351	0,040	11,404
29	0,322	0,298	0,302	0,313	0,301	0,336	0,352	0,383	0,349	0,357	0,331	0,029	8,658
30	0,330	0,300	0,288	0,307	0,322	0,339	0,334	0,324	0,322	0,364	0,323	0,021	6,624
31	0,312	0,320	0,385	0,423	0,488	0,473	0,382	0,352	0,324	0,386	0,385	0,062	16,025
32	0,208	0,249	0,271	0,232	0,229	0,192	0,205	0,214	0,201	0,193	0,219	0,026	11,712
33	0,489	0,357	0,382	0,405	0,401	0,325	0,319	0,346	0,341	0,354	0,372	0,050	13,570
34	0,397	0,465	0,432	0,379	0,319	0,313	0,297	0,304	0,311	0,342	0,356	0,059	16,620
35	0,299	0,314	0,334	0,348	0,303	0,287	0,303	0,319	0,400	0,385	0,329	0,038	11,502
36	0,252	0,306	0,281	0,292	0,273	0,281	0,257	0,247	0,260	0,238	0,269	0,021	8,001
37	0,542	0,337	0,468	0,600	0,410	0,540	0,358	0,474	0,412	0,432	0,457	0,084	18,445

38	0,408	0,407	0,421	0,431	0,391	0,355	0,406	0,421	0,471	0,468	0,418	0,034	8,196
39	0,487	0,394	0,413	0,400	0,424	0,346	0,353	0,293	0,327	0,280	0,372	0,064	17,167
40	0,353	0,316	0,335	0,323	0,335	0,275	0,270	0,277	0,268	0,267	0,302	0,034	11,137
41	0,366	0,356	0,403	0,368	0,361	0,315	0,379	0,385	0,320	0,335	0,359	0,028	7,876
42	0,456	0,543	0,584	0,567	0,558	0,306	0,297	0,331	0,396	0,391	0,443	0,114	25,654
43	0,301	0,327	0,314	0,233	0,266	0,185	0,222	0,224	0,257	0,255	0,258	0,045	17,415
44	0,410	0,388	0,462	0,495	0,466	0,426	0,513	0,507	0,479	0,412	0,456	0,044	9,705
45	0,409	0,458	0,370	0,251	0,308	0,266	0,315	0,341	0,295	0,384	0,340	0,065	19,277
46	0,412	0,426	0,436	0,406	0,430	0,486	0,462	0,518	0,560	0,617	0,475	0,070	14,745
47	0,419	0,400	0,331	0,356	0,311	0,346	0,310	0,351	0,300	0,295	0,342	0,042	12,202
48	0,356	0,361	0,384	0,363	0,356	0,392	0,437	0,405	0,381	0,323	0,376	0,031	8,372
49	0,465	0,28	0,251	0,304	0,452	0,362	0,408	0,278	0,29	0,307	0,340	0,077	22,702
50	0,532	0,460	0,464	0,477	0,459	0,472	0,425	0,469	0,450	0,477	0,469	0,027	5,783
51	0,536	0,338	0,344	0,321	0,329	0,309	0,347	0,338	0,351	0,318	0,353	0,066	18,600
52	0,451	0,335	0,364	0,343	0,284	0,353	0,253	0,339	0,348	0,338	0,341	0,051	15,111
53	0,381	0,417	0,373	0,385	0,428	0,307	0,276	0,301	0,420	0,477	0,377	0,064	17,035
54	0,531	0,432	0,501	0,481	0,564	0,621	0,471	0,476	0,532	0,432	0,504	0,059	11,751
55	0,162	0,261	0,211	0,244	0,252	0,264	0,261	0,271	0,278	0,262	0,247	0,035	14,175
56	0,338	0,375	0,381	0,336	0,33	0,394	0,385	0,439	0,403	0,363	0,374	0,034	9,094
57	0,507	0,436	0,377	0,327	0,456	0,434	0,445	0,432	0,401	0,383	0,420	0,050	11,861
58	0,470	0,518	0,468	0,478	0,516	0,509	0,439	0,459	0,399	0,363	0,462	0,050	10,927
59	0,260	0,25	0,252	0,261	0,243	0,288	0,291	0,286	0,302	0,341	0,277	0,030	10,863
60	0,288	0,209	0,239	0,202	0,262	0,193	0,209	0,202	0,204	0,219	0,223	0,031	13,842
61	0,404	0,492	0,458	0,482	0,479	0,456	0,42	0,359	0,393	0,352	0,430	0,051	11,942
62	0,417	0,453	0,432	0,436	0,394	0,283	0,299	0,315	0,317	0,335	0,368	0,065	17,538
63	0,465	0,395	0,449	0,354	0,340	0,367	0,359	0,301	0,304	0,339	0,367	0,055	14,962
64	0,300	0,313	0,304	0,321	0,370	0,31	0,302	0,282	0,277	0,231	0,301	0,035	11,738
65	0,590	0,559	0,491	0,412	0,527	0,486	0,496	0,466	0,404	0,365	0,480	0,071	14,708
66	0,645	0,675	0,631	0,472	0,491	0,438	0,390	0,329	0,370	0,320	0,476	0,133	27,869
67	0,444	0,398	0,408	0,432	0,384	0,399	0,395	0,427	0,367	0,36	0,401	0,027	6,802
68	0,338	0,270	0,317	0,287	0,275	0,226	0,267	0,257	0,230	0,268	0,274	0,035	12,632
69	0,403	0,404	0,391	0,334	0,405	0,361	0,383	0,352	0,361	0,355	0,375	0,025	6,799
70	0,311	0,335	0,347	0,354	0,340	0,288	0,224	0,231	0,228	0,257	0,292	0,053	18,103
71	0,562	0,386	0,350	0,421	0,389	0,492	0,394	0,406	0,378	0,418	0,420	0,062	14,863
72	0,356	0,337	0,386	0,41	0,395	0,269	0,178	0,205	0,195	0,207	0,294	0,093	31,521
73	0,478	0,427	0,451	0,520	0,502	0,549	0,478	0,504	0,480	0,506	0,490	0,035	7,094
74	0,641	0,561	0,539	0,542	0,489	0,526	0,450	0,397	0,495	0,550	0,519	0,066	12,798
75	0,214	0,241	0,244	0,363	0,239	0,221	0,261	0,260	0,266	0,286	0,260	0,042	16,255
76	0,340	0,337	0,314	0,264	0,281	0,291	0,251	0,255	0,301	0,335	0,297	0,034	11,482
77	0,392	0,365	0,422	0,369	0,389	0,427	0,399	0,408	0,405	0,386	0,396	0,020	5,135
78	0,284	0,248	0,275	0,253	0,284	0,433	0,428	0,238	0,405	0,380	0,323	0,079	24,479
79	0,524	0,484	0,463	0,438	0,427	0,437	0,478	0,493	0,443	0,447	0,463	0,031	6,647
80	0,394	0,355	0,327	0,423	0,324	0,399	0,248	0,255	0,291	0,307	0,332	0,060	18,090
81	0,368	0,418	0,424	0,398	0,355	0,403	0,465	0,443	0,424	0,360	0,406	0,036	8,951
82	0,487	0,430	0,447	0,434	0,444	0,477	0,380	0,376	0,400	0,389	0,426	0,039	9,192

83	0,320	0,333	0,361	0,383	0,321	0,340	0,347	0,324	0,328	0,381	0,344	0,024	6,914	
84	0,285	0,268	0,266	0,279	0,287	0,356	0,403	0,370	0,336	0,287	0,314	0,049	15,489	
85	0,350	0,372	0,306	0,326	0,323	0,299	0,248	0,282	0,244	0,274	0,302	0,042	13,815	
86	0,597	0,602	0,435	0,434	0,512	0,404	0,392	0,347	0,337	0,335	0,440	0,100	22,755	
87	0,449	0,409	0,382	0,443	0,392	0,404	0,407	0,456	0,407	0,396	0,415	0,026	6,168	
88	0,527	0,497	0,551	0,454	0,411	0,390	0,395	0,460	0,408	0,383	0,448	0,060	13,487	
89	0,586	0,276	0,303	0,292	0,306	0,266	0,338	0,243	0,262	0,293	0,317	0,098	31,082	
90	0,375	0,374	0,367	0,310	0,306	0,365	0,329	0,360	0,405	0,353	0,354	0,031	8,739	
91	0,231	0,251	0,262	0,315	0,282	0,268	0,296	0,221	0,291	0,206	0,262	0,035	13,413	
92	0,377	0,283	0,332	0,335	0,367	0,331	0,341	0,296	0,284	0,290	0,324	0,034	10,505	
93	0,260	0,332	0,340	0,357	0,366	0,374	0,349	0,350	0,387	0,415	0,353	0,041	11,530	
94	0,534	0,460	0,498	0,385	0,378	0,506	0,391	0,409	0,415	0,387	0,436	0,058	13,339	
95	0,377	0,384	0,382	0,390	0,435	0,401	0,383	0,441	0,460	0,416	0,407	0,029	7,228	
96	0,593	0,622	0,571	0,564	0,534	0,536	0,461	0,443	0,402	0,457	0,518	0,073	14,090	
97	0,437	0,510	0,402	0,422	0,385	0,385	0,374	0,371	0,375	0,309	0,397	0,052	13,207	
98	0,278	0,318	0,309	0,376	0,377	0,350	0,325	0,324	0,359	0,267	0,328	0,038	11,512	
99	0,599	0,605	0,501	0,414	0,400	0,344	0,364	0,347	0,376	0,443	0,439	0,098	22,283	
100	0,308	0,332	0,312	0,294	0,302	0,263	0,288	0,253	0,301	0,287	0,294	0,023	7,858	
											Média	0,364	0,055	15,309

ANEXO – II

Diâmetros médios medidos em 100 fibras tratadas quimicamente.

Fibra	Lado 1					Lado 2					Média dos \varnothing s (mm)	Desvio Padrão dos \varnothing s (mm)	Coef. Var.(%)
	Medições do \varnothing L1 (mm)					Medições do \varnothing L2 (mm)							
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
01	0,436	0,322	0,312	0,307	0,356	0,386	0,359	0,278	0,357	0,369	0,348	0,045	13,002
02	0,344	0,439	0,432	0,410	0,463	0,322	0,607	0,483	0,716	0,315	0,453	0,127	27,961
03	0,472	0,294	0,284	0,292	0,345	0,406	0,241	0,307	0,265	0,257	0,316	0,072	22,883
04	0,337	0,500	0,416	0,319	0,627	0,497	0,586	0,554	0,234	0,338	0,441	0,131	29,751
05	0,275	0,182	0,133	0,213	0,231	0,227	0,203	0,170	0,185	0,223	0,204	0,039	19,165
06	0,611	0,479	0,581	0,549	0,522	0,458	0,421	0,514	0,518	0,494	0,515	0,056	10,954
07	0,359	0,357	0,380	0,501	0,338	0,358	0,350	0,316	0,424	0,591	0,397	0,086	21,595
08	0,264	0,239	0,314	0,320	0,234	0,229	0,364	0,286	0,292	0,249	0,279	0,044	15,844
09	0,214	0,229	0,253	0,205	0,222	0,180	0,227	0,156	0,242	0,207	0,214	0,029	13,440
10	0,558	0,286	0,653	0,602	0,556	0,446	0,442	0,372	0,217	0,712	0,484	0,160	33,100
11	0,599	0,504	0,461	0,353	0,380	0,290	0,184	0,380	0,442	0,345	0,394	0,116	29,360
12	0,429	0,520	0,490	0,413	0,369	0,496	0,314	0,452	0,358	0,411	0,425	0,066	15,545
13	0,465	0,547	0,608	0,444	0,405	0,560	0,576	0,469	0,528	0,434	0,504	0,069	13,663
14	0,292	0,252	0,259	0,278	0,255	0,311	0,276	0,247	0,243	0,247	0,266	0,023	8,464
15	0,367	0,571	0,416	0,373	0,479	0,389	0,372	0,441	0,424	0,419	0,425	0,062	14,623
16	0,299	0,369	0,391	0,357	0,298	0,345	0,380	0,385	0,362	0,365	0,355	0,033	9,224
17	0,348	0,303	0,416	0,384	0,332	0,273	0,402	0,250	0,353	0,220	0,328	0,066	20,011
18	0,415	0,244	0,242	0,346	0,321	0,349	0,433	0,294	0,317	0,420	0,338	0,069	20,344
19	0,386	0,396	0,384	0,353	0,782	0,654	0,485	0,293	0,565	0,695	0,499	0,166	33,208
20	0,306	0,340	0,339	0,307	0,309	0,341	0,287	0,234	0,293	0,246	0,300	0,037	12,393
21	0,338	0,524	0,424	0,359	0,342	0,305	0,391	0,462	0,377	0,344	0,387	0,066	17,171
22	0,269	0,280	0,200	0,252	0,251	0,444	0,348	0,403	0,258	0,394	0,310	0,081	26,201
23	0,355	0,389	0,324	0,465	0,511	0,479	0,311	0,553	0,427	0,334	0,415	0,085	20,477
24	0,207	0,232	0,420	0,499	0,371	0,505	0,313	0,472	0,434	0,289	0,374	0,109	29,154
25	0,286	0,323	0,458	0,322	0,486	0,472	0,560	0,407	0,468	0,303	0,409	0,094	23,067
26	0,563	0,703	0,557	0,380	0,259	0,289	0,282	0,395	0,403	0,465	0,430	0,143	33,378
27	0,378	0,318	0,404	0,506	0,456	0,352	0,516	0,492	0,410	0,289	0,412	0,079	19,274
28	0,483	0,540	0,370	0,189	0,380	0,448	0,343	0,335	0,299	0,297	0,368	0,102	27,580
29	0,361	0,309	0,262	0,310	0,245	0,253	0,248	0,258	0,260	0,264	0,277	0,037	13,537
30	0,329	0,481	0,363	0,289	0,564	0,590	0,366	0,412	0,282	0,440	0,412	0,107	26,087
31	0,281	0,275	0,280	0,212	0,224	0,257	0,228	0,225	0,270	0,309	0,256	0,032	12,534
32	0,421	0,374	0,309	0,354	0,348	0,405	0,343	0,344	0,290	0,382	0,357	0,040	11,267
33	0,767	0,692	0,405	0,398	0,419	0,348	0,377	0,353	0,432	0,493	0,468	0,145	30,911
34	0,306	0,315	0,478	0,551	0,220	0,322	0,319	0,241	0,289	0,277	0,332	0,103	31,161
35	0,468	0,508	0,477	0,338	0,440	0,559	0,328	0,212	0,300	0,395	0,403	0,107	26,634
36	0,258	0,300	0,280	0,262	0,231	0,247	0,263	0,272	0,276	0,235	0,262	0,021	8,029

37	0,325	0,332	0,306	0,295	0,357	0,334	0,270	0,372	0,232	0,364	0,319	0,044	13,805
38	0,255	0,306	0,282	0,311	0,268	0,264	0,235	0,273	0,233	0,242	0,267	0,027	10,205
39	0,265	0,267	0,253	0,328	0,288	0,470	0,339	0,537	0,352	0,345	0,344	0,093	26,867
40	0,423	0,415	0,382	0,397	0,573	0,489	0,371	0,394	0,464	0,499	0,441	0,064	14,578
41	0,242	0,296	0,310	0,384	0,620	0,224	0,233	0,366	0,384	0,253	0,331	0,119	35,879
42	0,433	0,494	0,508	0,447	0,541	0,344	0,401	0,306	0,375	0,418	0,427	0,074	17,375
43	0,386	0,279	0,305	0,273	0,271	0,327	0,372	0,276	0,380	0,374	0,324	0,049	15,208
44	0,330	0,385	0,393	0,425	0,402	0,443	0,345	0,338	0,316	0,349	0,373	0,043	11,551
45	0,396	0,489	0,371	0,436	0,473	0,451	0,266	0,27	0,237	0,276	0,367	0,096	26,294
46	0,436	0,467	0,387	0,38	0,412	0,294	0,284	0,37	0,302	0,427	0,376	0,064	16,968
47	0,328	0,320	0,395	0,416	0,462	0,369	0,263	0,324	0,387	0,428	0,369	0,060	16,322
48	0,465	0,382	0,448	0,395	0,4	0,601	0,329	0,399	0,353	0,364	0,414	0,077	18,724
49	0,366	0,332	0,272	0,398	0,26	0,336	0,343	0,465	0,303	0,307	0,338	0,061	17,960
50	0,307	0,209	0,28	0,412	0,32	0,333	0,334	0,421	0,498	0,361	0,348	0,081	23,284
51	0,255	0,211	0,224	0,255	0,238	0,366	0,257	0,226	0,276	0,241	0,255	0,043	17,045
52	0,352	0,308	0,469	0,498	0,341	0,32	0,384	0,42	0,41	0,44	0,394	0,064	16,273
53	0,372	0,392	0,391	0,392	0,433	0,353	0,27	0,419	0,285	0,32	0,363	0,055	15,175
54	0,334	0,3	0,324	0,275	0,312	0,4	0,253	0,413	0,344	0,337	0,329	0,050	15,106
55	0,34	0,292	0,302	0,557	0,398	0,465	0,377	0,337	0,336	0,298	0,370	0,084	22,755
56	0,607	0,547	0,572	0,462	0,351	0,493	0,339	0,303	0,419	0,305	0,440	0,113	25,771
57	0,371	0,329	0,448	0,391	0,358	0,27	0,249	0,257	0,308	0,275	0,326	0,066	20,196
58	0,542	0,548	0,431	0,473	0,332	0,314	0,331	0,43	0,448	0,539	0,439	0,090	20,470
59	0,346	0,312	0,438	0,414	0,34	0,296	0,289	0,287	0,35	0,347	0,342	0,051	14,901
60	0,309	0,269	0,283	0,292	0,367	0,276	0,271	0,265	0,245	0,26	0,284	0,034	12,036
61	0,687	0,339	0,459	0,359	0,376	0,401	0,35	0,418	0,427	0,414	0,423	0,100	23,678
62	0,324	0,354	0,376	0,369	0,405	0,362	0,458	0,36	0,39	0,386	0,378	0,036	9,443
63	0,675	0,588	0,576	0,401	0,438	0,353	0,462	0,436	0,564	0,618	0,511	0,106	20,801
64	0,319	0,221	0,301	0,386	0,365	0,5	0,521	0,45	0,273	0,251	0,359	0,104	29,126
65	0,555	0,476	0,494	0,424	0,455	0,514	0,453	0,429	0,451	0,553	0,480	0,047	9,874
66	0,23	0,318	0,319	0,367	0,279	0,416	0,403	0,53	0,428	0,499	0,379	0,095	25,071
67	0,3	0,317	0,302	0,292	0,306	0,323	0,335	0,353	0,312	0,305	0,315	0,018	5,827
68	0,506	0,366	0,364	0,291	0,406	0,475	0,508	0,399	0,397	0,338	0,405	0,072	17,748
69	0,284	0,236	0,252	0,23	0,374	0,3	0,394	0,334	0,247	0,268	0,292	0,058	19,845
70	0,289	0,333	0,314	0,349	0,343	0,23	0,248	0,217	0,238	0,276	0,284	0,049	17,392
71	0,281	0,269	0,232	0,262	0,297	0,278	0,301	0,241	0,321	0,334	0,282	0,033	11,584
72	0,416	0,388	0,365	0,443	0,436	0,36	0,255	0,224	0,36	0,346	0,359	0,072	19,967
73	0,52	0,473	0,461	0,501	0,455	0,366	0,463	0,379	0,292	0,48	0,439	0,071	16,124
74	0,35	0,339	0,432	0,342	0,316	0,384	0,432	0,31	0,364	0,361	0,363	0,042	11,678
75	0,411	0,423	0,342	0,335	0,326	0,356	0,43	0,398	0,407	0,321	0,375	0,043	11,437
76	0,312	0,303	0,201	0,288	0,265	0,428	0,379	0,333	0,305	0,363	0,318	0,063	19,879
77	0,396	0,362	0,39	0,339	0,38	0,322	0,306	0,279	0,311	0,293	0,338	0,042	12,452
78	0,457	0,404	0,576	0,56	0,462	0,683	0,66	0,561	0,379	0,366	0,511	0,114	22,238
79	0,343	0,423	0,362	0,39	0,415	0,375	0,422	0,413	0,39	0,387	0,392	0,027	6,831
80	0,397	0,407	0,423	0,537	0,532	0,55	0,684	0,592	0,51	0,579	0,521	0,091	17,435
81	0,267	0,239	0,242	0,287	0,277	0,286	0,314	0,25	0,239	0,279	0,268	0,025	9,379

82	0,287	0,252	0,29	0,272	0,35	0,314	0,353	0,267	0,281	0,297	0,296	0,034	11,353
83	0,292	0,03	0,339	0,353	0,285	0,286	0,376	0,318	0,336	0,356	0,297	0,099	33,313
84	0,47	0,412	0,431	0,408	0,522	0,607	0,54	0,422	0,345	0,323	0,448	0,088	19,658
85	0,634	0,462	0,485	0,457	0,458	0,557	0,625	0,334	0,544	0,638	0,519	0,098	18,917
86	0,429	0,355	0,376	0,379	0,365	0,389	0,416	0,318	0,328	0,320	0,368	0,038	10,433
87	0,461	0,428	0,437	0,305	0,311	0,384	0,367	0,358	0,331	0,384	0,377	0,053	14,126
88	0,470	0,424	0,413	0,432	0,372	0,381	0,375	0,394	0,376	0,461	0,410	0,036	8,840
89	0,480	0,522	0,542	0,511	0,495	0,574	0,542	0,543	0,589	0,650	0,545	0,050	9,123
90	0,356	0,319	0,285	0,402	0,278	0,352	0,348	0,295	0,231	0,250	0,312	0,053	17,102
91	0,318	0,301	0,357	0,359	0,422	0,301	0,320	0,284	0,311	0,281	0,325	0,043	13,209
92	0,455	0,464	0,432	0,333	0,441	0,309	0,393	0,351	0,383	0,327	0,389	0,057	14,703
93	0,350	0,312	0,285	0,312	0,306	0,275	0,266	0,243	0,233	0,260	0,284	0,036	12,671
94	0,241	0,229	0,330	0,264	0,265	0,242	0,258	0,254	0,246	0,252	0,258	0,028	10,690
95	0,572	0,628	0,673	0,614	0,676	0,465	0,568	0,573	0,511	0,616	0,590	0,067	11,299
96	0,674	0,679	0,477	0,472	0,442	0,431	0,441	0,482	0,409	0,565	0,507	0,099	19,446
97	0,323	0,320	0,328	0,309	0,317	0,308	0,303	0,334	0,319	0,315	0,318	0,009	2,969
98	0,407	0,362	0,341	0,322	0,349	0,307	0,250	0,350	0,327	0,376	0,339	0,042	12,482
99	0,690	0,494	0,610	0,638	0,664	0,518	0,499	0,590	0,515	0,517	0,574	0,074	12,878
100	0,336	0,391	0,378	0,504	0,363	0,484	0,438	0,373	0,352	0,437	0,406	0,057	14,100
										Média	0,375	0,068	17,909

ANEXO – III

Fibras *in-natura* com 2,0 e 2,5 mm. de inserção no PEBD.

Análise Qualitativa dos Corpos de Prova Pullout				
Nomenclatura				
FBCI (Fibra de Bagaço de Cana <i>In Natura</i>)				
Parâmetros do teste				
Velocidade do Ensaio: 1mm/min				
Célula de Carga: 1 KN				
Fibra selecionada	Corpo de prova (FBCI)	Inserção da fibra na matriz (mm)	Situação da fibra	Carga (N)
4	FBCI_17	2	ESCORREGOU	8,80
6	FBCI_18	2	ROMPEU NA INTERFACE	5,55
8	FBCI_19	2	ROMPEU NA FIBRA	7,19
11	FBCI_20	2	ROMPEU NA FIBRA	3,48
14	FBCI_21	2	ROMPEU NA FIBRA	7,98
16	FBCI_22	2	Quebrou. Eliminado.	0
19	FBCI_23	2	ESCORREGOU	0,58
23	FBCI_24	2	ROMPEU NA FIBRA	4,94
28	FBCI_25	2	Quebrou. Eliminado.	0
29	FBCI_26	2	ESCORREGOU	4,86
30	FBCI_27	2	ROMPEU NA FIBRA	2,65
31	FBCI_28	2	ROMPEU NA FIBRA	5,47
33	FBCI_29	2	ROMPEU NA FIBRA	3,74
34	FBCI_30	2	ROMPEU NA INTERFACE	2,04
35	FBCI_31	2	ROMPEU NA FIBRA	5,64
39	FBCI_32	2	ROMPEU NA FIBRA	12,97
83	FBCI_33	2	ROMPEU NA FIBRA	5,95
84	FBCI_34	2	Quebrou. Eliminado.	0
40	FBCI_09	2,5	ROMPEU NA FIBRA	4,04
41	FBCI_10	2,5	ROMPEU NA FIBRA	10,37
45	FBCI_11	2,5	ROMPEU NA FIBRA	3,26
47	FBCI_12	2,5	ESCORREGOU	6,61
48	FBCI_13	2,5	ROMPEU NA FIBRA	1,81
49	FBCI_14	2,5	ROMPEU NA FIBRA	2,53
51	FBCI_15	2,5	ESCORREGOU	1,22
52	FBCI_16	2,5	ESCORREGOU	6,19
53	FBCI_17	2,5	ROMPEU NA FIBRA	5,34
56	FBCI_18	2,5	ROMPEU NA FIBRA	4,32
62	FBCI_19	2,5	ROMPEU NA FIBRA	8,09
63	FBCI_20	2,5	ROMPEU NA FIBRA	5,82
64	FBCI_21	2,5	ROMPEU NA FIBRA	11,36

69	FBCI_22	2,5	ROMPEU NA FIBRA	10,71
76	FBCI_23	2,5	ESCORREGOU	9,53
78	FBCI_24	2,5	ROMPEU NA FIBRA	6,75
80	FBCI_25	2,5	ESCORREGOU	3,91
85	FBCI_26	2,5	ESCORREGOU	6,25

ANEXO – IV

Fibras tratadas com 2,0 e 2,5 mm de inserção no PEBD.

Análise Qualitativa dos Corpos de Prova Pullout				
Nomenclatura				
FBCT (Fibra de Bagaço de Cana <i>Tratada</i>)_4% Ácido Esteárico				
Parâmetros do teste				
Velocidade do Ensaio: 1mm/min				
Célula de Carga: 1 KN				
Fibra selecionada	Corpo de prova (FBCI)	Inserção da fibra na matriz (mm)	Situação da fibra	Carga (N)
1	FBCT_01	2	Quebrou. Eliminado.	0
3	FBCT_02	2	ROMPEU NA FIBRA	2,8
7	FBCT_03	2	ROMPEU NA FIBRA	6,9
11	FBCT_04	2	ROMPEU NA FIBRA	2,57
16	FBCT_05	2	ROMPEU NA FIBRA	9,77
17	FBCT_06	2	ROMPEU NA FIBRA	2,8
18	FBCT_07	2	Quebrou. Eliminado.	0
20	FBCT_08	2	ROMPEU NA FIBRA	3,1
21	FBCT_09	2	Quebrou. Eliminado.	0
22	FBCT_10	2	ROMPEU NA FIBRA	7,51
24	FBCT_11	2	ROMPEU NA FIBRA	3,45
28	FBCT_12	2	ROMPEU NA INTERFACE	5,15
32	FBCT_13	2	ROMPEU NA FIBRA	3,09
34	FBCT_14	2	ROMPEU NA FIBRA	2,48
37	FBCT_15	2	ROMPEU NA FIBRA	2,93
39	FBCT_16	2	ROMPEU NA FIBRA	3,6
41	FBCT_17	2	ROMPEU NA FIBRA	1,76
43	FBCT_18	2	ESCORREGOU	6,42
44	FBCT_19	2	ROMPEU NA FIBRA	14,65
45	FBCT_20	2	ROMPEU NA INTERFACE	3,53
46	FBCT_21	2,5	ROMPEU NA INTERFACE	1,23
47	FBCT_22	2,5	ROMPEU NA FIBRA	2,43

49	FBCT_23	2,5	ESCORREGOU	4,47
50	FBCT_24	2,5	ROMPEU NA FIBRA	0,74
52	FBCT_25	2,5	Quebrou. Eliminado.	0
53	FBCT_26	2,5	ROMPEU NA FIBRA	5,57
54	FBCT_27	2,5	ROMPEU NA FIBRA	1,96
55	FBCT_28	2,5	ROMPEU NA FIBRA	5,62
57	FBCT_29	2,5	ROMPEU NA FIBRA	4,04
59	FBCT_30	2,5	ROMPEU NA FIBRA	5,38
62	FBCT_31	2,5	ROMPEU NA FIBRA	3,43
64	FBCT_32	2,5	ROMPEU NA FIBRA	2,85
66	FBCT_33	2,5	ROMPEU NA INTERFACE	2,21
67	FBCT_34	2,5	ROMPEU NA FIBRA	2,89
72	FBCT_35	2,5	ROMPEU NA INTERFACE	7,21
74	FBCT_36	2,5	ROMPEU NA FIBRA	1,88
75	FBCT_37	2,5	ROMPEU NA INTERFACE	1,43
76	FBCT_38	2,5	ROMPEU NA INTERFACE	2,07
77	FBCT_39	2,5	ROMPEU NA INTERFACE	3,85