
**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE PIAÇAVA
DA ESPÉCIE *ATTALEA FUNIFERA MART* E MATRIZ DE RESINA
POLIÉSTER**

REGINA COELI MARTINS PAES AQUINO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

**CAMPOS DOS GOITACAZES - RJ
AGOSTO / 2003**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE PIAÇAVA
DA ESPÉCIE *ATTALEA FUNIFERA MART* E MATRIZ DE RESINA
POLIÉSTER**

REGINA COELI MARTINS PAES AQUINO

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de Título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

**ORIENTADOR : PROF. SÉRGIO NEVES MONTEIRO
CO-ORIENTADOR: PROF. JOSÉ ROBERTO MORAES d'ALMEIDA**

**CAMPOS DOS GOITACAZES - RJ
AGOSTO - 2003**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE PIAÇAVA
DA ESPÉCIE *ATTALEA FUNIFERA MART* E MATRIZ DE RESINA
POLIÉSTER**

REGINA COELI MARTINS PAES AQUINO

**Tese apresentada ao Centro de Ciência e
Tecnologia da Universidade Estadual do
Norte Fluminense, como parte das
exigências para obtenção de Título de
Doutor em Engenharia e Ciência dos
Materiais.**

Aprovada em 16 de agosto de 2003

Comissão Examinadora

Profa. Regina Célia Reis Nunes (Doutora, Engenharia Química)-IMA/UFRJ.

Prof. José Roberto M. d'Almeida (Doutor, Engenharia de Materiais) PUC/RJ.

Prof. Rubén Jesus Sánchez Rodrigues (Doutor, Ciências Químicas) - UENF.

**Prof. Sérgio Neves Monteiro (Ph. D., Engenharia de Materiais) – UENF.
(Orientador)**

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

27/2005

Aquino, Regina Coeli Martins Paes
Desenvolvimento de compósitos de fibras de piaçava da espécie
Attalea funifera Mart e matriz de resina poliéster / Regina Coeli
Martins Paes Aquino. – Campos dos Goytacazes, 2003.
xix, 150 f. : il.
Orientador: Sergio Neves Monteiro
Co-orientador: José Roberto Moraes d' Almeida
Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) --
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais
Avançados. Campos dos Goytacazes, 2003.
Área de concentração: Materiais e meio ambiente
Bibliografia: f. 139-150
1. Compósitos poliméricos 2. Piaçava 3. Propriedades 1.
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai, **WILSON DA SILVA PAES**, que sempre acreditou em mim, me ensinando a transformar as dificuldades em oportunidades de aprender.

Agradecimentos:

- A **Deus**, que sempre esteve presente, indicando os melhores caminhos a serem tomados.
- A meu esposo **Arlindo Aquino Filho**, pelo incentivo, apoio, paciência, compreensão e amor.
- A meus filhos: **Mariana Paes Aquino e Arlindo Aquino Neto** pela paciência nos momentos de ausência e pelo carinho nos momentos de cansaço.
- A minha mãe **Marly Martins Paes** por ter acreditado e investido na minha educação.
- Ao professor **Sérgio Neves Monteiro** meu eterno reconhecimento pelo estímulo, orientação, perseverança e apoio incondicional, sem os quais essa tese não teria sido concluída.
- Ao professor **José Roberto Moraes d'Almeida**, pela indicação do tema, pelo apoio, amizade, estímulo e conhecimentos transmitidos.
- Ao professor **Rubén Sánchez Rodrigues** pela ajuda nas análises térmicas, pelas valiosas discussões e apoio durante a elaboração desta tese.
- Ao professor **Eduardo Atem** pelo apoio e orientação durante os ensaios mecânicos.
- A professora **Ana Lúcia Skury** pela ajuda em todos os momentos e pelas contribuições tão significativas para elaboração desta tese.
- A professora **Teresa Eligio**, pelo incentivo e ajuda na execução das análises térmicas.
- A **Hércules Skury** pela ajuda na confecção dos corpos de prova.

-
- A **Cláudio Galeno Aquino Barbosa** pelo apoio e colaboração durante os ensaios mecânicos.
 - A **Cláudio Teixeira Lombardi**, CCTA – UENF, pelas análises químicas durante a caracterização das fibras.
 - Ao **CEFET – Campos** pelo apoio em todos os momentos e por ter sempre acreditado em mim.
 - Ao Colégio **Pró Uni** pelo apoio e compreensão
 - A professora **Regina Célia Reis Nunes** – IMA – UFRJ, pelo apoio e colaboração durante os ensaios mecânicos.
 - A **Maria de Fátima Lopes**, *in memoriam* – PUC – RJ, pela ajuda durante análise microestrutural.
 - A todos os **colegas da UENF**, que através da troca de experiências confirmaram que o aprimoramento é necessidade básica para nossa evolução.

ÍNDICE

Lista de Tabelas

Lista de Figuras

Capítulo I	Introdução	1
I.1	Considerações Iniciais	1
I.2	Objetivos	6
I.2.1	Objetivo Geral	6
I.2.2	Objetivos Específicos	7
I.3	Justificativas	7
I.4	Apresentação da Tese	8
Capítulo II	Revisão Bibliográfica	9
II.1	Compósitos	9
II.1.1	Definições	9
II.1.2	Classificação	13
II.2	Compósitos Poliméricos	14
II.3	Fibras Naturais Vegetais	16
II.3.1	Classificação Científica das Fibras Vegetais	18
II.3.1.1	Monocotiledôneas	20
II.3.1.2	Dicotiledôneas	21
II.3.2	Utilização de Fibras Vegetais	22
II.3.2.1	Fibras Vegetais Mais Utilizadas na Prática	23
II.3.2.1.1	Sisal	23
II.3.2.1.2	Coco	25
II.3.2.1.3	Algodão	26
II.3.2.1.4	Celulose	26
II.3.2.1.5	Rami	27
II.3.2.1.6	Banana	29
II.3.3	Caracterização das Fibras	30
II.4	Piaçava: Uma Fibra com Grande Potencial de Utilização	32
II.5	Materiais Poliméricos para Matriz de Compósitos	35
II.6	Considerações sobre Compósitos de Piaçava	37

Capítulo III	Metodologia	39
III.1	Matérias-Primas	39
III.1.1	Piaçava	39
III.1.1.1	Caracterização Físico-Química	40
III.1.1.1.1	Determinação da Densidade	40
III.1.1.1.2	Análise Química	40
III.1.1.1.2.1	Difração de Raios-X	40
III.1.1.1.2.2	Espectrofotometria de Absorção Atômica	41
III.1.1.1.2.3	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	41
III.1.1.1.2.4	EDS	42
III.1.1.1.2.5	Determinação do Teor de Celulose	42
III.1.1.1.3	Análise Térmica: TGA – DTA	43
III.1.1.2	Caracterização Mecânica	44
III.1.1.2.1	Ensaio de Tração	44
III.1.1.2.1.1	Correção da Contribuição Elástica da Máquina de Ensaio	45
III.1.1.2.1.2	Análise Estatística de Weibull das Propriedades Obtidas através do Ensaio de Tração	46
III.1.1.2.2	Ensaio de Pull-Out	51
III.1.1.3	Caracterização Morfológica	52
III.1.2	Resinas	53
III.2	Preparação de Compósitos	54
III.2.1	Mistura e Homogeneização	54
III.2.2	Preparação dos Corpos de Prova	54
III.2.3	Caracterização dos Corpos de Prova	55
III.2.3.1	Caracterização Mecânica	55
III.2.3.1.1	Ensaio de Flexão Estática	55
III.2.3.1.2	Ensaio de DMA	56
III.2.3.2	Caracterização Física	57
III.2.3.3	Caracterização Morfológica	57
Capítulo IV	Resultados e Discussão	58
IV.1	Caracterização da Piaçava	58
IV.1.1	Caracterização Físico-Química	59

IV.1.1.1	Determinação da Densidade	59
IV.1.1.2	Análise Química	60
IV.1.1.2.1	Difração de Raios-X	60
IV.1.1.2.2	Espectrofotometria de Absorção Atômica	61
IV.1.1.2.3	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	61
IV.1.1.2.4	EDS	62
IV.1.1.2.5	Determinação do Teor de Celulose	65
IV.1.1.3	Análise Térmica: TGA-DTA	66
IV.1.2	Caracterização Mecânica	71
IV.1.2.1	Resultados do Ensaio de Tração	71
IV.1.2.2	Resultados Obtidos na Correção da Contribuição Elástica da Máquina de Ensaio	75
IV.1.2.3	Análise das Propriedades obtidas em Ensaio de Tração através da Estatística de Weibull	76
IV.1.2.4	Ensaio de Pull Out	79
IV.1.3	Caracterização Morfológica	80
IV.2	Caracterização dos Compósitos	101
IV.2.1	Caracterização Mecânica	101
IV.2.1.1	Etapa Exploratória	101
IV.2.1.2	Ensaio de Flexão	101
IV.2.1.3	Ensaio de Flexão para Diferentes Granulometrias	105
IV.2.1.4	Ensaio de DMA (Dynamical Mechanical Analysis)	106
IV.2.2	Caracterização Física	109
IV.2.3	Caracterização Morfológica	110
Capítulo V	Conclusões	117
V.1	Considerações Finais	117
V.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	118
V.3	Trabalhos Publicados a partir dos Resultados obtidos desta Tese de Doutorado	119
Referências Bibliográficas		121

Lista de Tabelas

Tabela 1	Fibras vegetais Comuns	3
Tabela 2	Quantidade produzida na extração vegetal no Brasil entre 1992 e 1997	5
Tabela 3	Características físicas e mecânicas de algumas fibras vegetais	31
Tabela 4	Composição química de algumas fibras naturais (%)	31
Tabela 5	Condições de moldagem de algumas resinas termorrígidas	36
Tabela 6	Principais características e limitações das resinas termorrígidas	37
Tabela 7	Tabulação da Função Gama	48
Tabela 8	Especificações da resina poliéster tipo 1	53
Tabela 9	Especificações da resina poliéster tipo 2	54
Tabela 10	Análise química da fibra da piaçava	56
Tabela 11	Resultados da determinação de compostos contidos na fibra da piaçava	62
Tabela 12	Resultados da determinação de elementos contidos na fibra da piaçava	62
Tabela 13	Resultados do fracionamento da piaçava	65
Tabela 14	Quadro comparativo da composição química de algumas fibras lignocelulósicas	66
Tabela 15	Temperatura de início de degradação de algumas fibras lignocelulósicas obtidas em TGA	70
Tabela 16	Resultados obtidos em ensaio de tração	72
Tabela 17	Módulo de elasticidade de fibras naturais comuns	76
Tabela 18	Dados obtidos a partir da análise de Weibull	79
Tabela 19	Tensões obtidas através do ensaio de pull-out em função dos comprimentos de embutimento	80
Tabela 20	Quadro comparativo da influência da disposição das fibras nas propriedades mecânicas dos compósitos fabricados com carga de piaçava e matriz polimérica	101
Tabela 21	Resultados para o ensaio de flexão dos compósitos	104
Tabela 22	Resultados para ensaio de flexão em compósitos com diferentes granulometrias de piaçava	105
Tabela 23	Flexão simples de algumas madeiras brasileiras e do compósito	

	de piaçava produzido neste trabalho	106
Tabela 24	Densidade em função da disposição das fibras	110
Tabela 25	Densidade em função do percentual da piaçava no compósito	110

Lista de Figuras

Figura 1	Crescimento relativo do uso de compósitos	1
Figura 2	Comparação ilustrativa entre aço, alumínio e compósitos.	2
Figura 3	Cobertura de piaçava em quiosques	4
Figura 4	Produção de piaçava no Brasil	5
Figura 5	Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos	14
Figura 6	Seção longitudinal típica de uma fibra	22
Figura 7	Planta de sisal	23
Figura 8	Manta de fibra de coco	25
Figura 9	Algodoeiro de regiões tropicais e subtropicais	26
Figura 10	Árvores onde se obtém a celulose	27
Figura 11	Rami	28
Figura 12	Produção de palha e do fio de bananeira	29
Figura 13	Principais regiões produtoras de piaçava	33
Figura 14	(a) Fibras já enfardadas (b) Piaçaveira	34
Figura 15	Fluxo de processamento do compósito de piaçava	39
Figura 16	Aparelho de fluorescência de raios-X, EDX 700 – Shimadzu	41
Figura 17	Equipamento de TGA, modelo TA Instruments Systems	44
Figura 18	Máquina de ensaios universal Instron, modelo 1101	44
Figura 19	A função densidade de probabilidade de Weibull	47
Figura 20	Curva da Banheira	48
Figura 21	Gráfico de probabilidade dos dados completos	49
Figura 22	Esquema do corpo de prova utilizado no ensaio de pull-out, onde L (comprimento do embutimento) variou de 5 a 40 mm.	51
Figura 23	Corpo de prova pronto para ensaio de pull-out	52
Figura 24	Microscópio eletrônico de varredura, modelo Zeiss DSM-960.	52
Figura 25	Matriz empregada na confecção dos compósitos	54
Figura 26	Máquina de ensaios Instron, modelo 5582	55
Figura 27	Equipamento de DMA, modelo 2980	56
Figura 28	Fibra coletada como resíduo das indústrias da região Norte Fluminense	58
Figura 29	Variação do comprimento do resíduo da fibra da piaçava	59
Figura 30	Variação da frequência em função do comprimento da fibra de	

	piaçava proveniente de resíduos da indústria de vassouras	59
Figura 31	Variação da densidade em função do comprimento médio da fibra.	60
Figura 32	Espectro de raios-X da piaçava calcinada	61
Figura 33	Participação do Silício na composição da fibra	63
Figura 34	Presença de Silício e Cobre	63
Figura 35	Presença de Silício, Cobre e Ferro.	64
Figura 36	Presença de Ferro e Cloro	64
Figura 37	Termograma obtido após ensaio em atmosfera de nitrogênio	67
Figura 38	Termograma obtido após ensaio em atmosfera de oxigênio	68
Figura 39	Superposição dos termogramas das figuras 37 e 38	69
Figura 40	Gráfico tensão x deformação obtido durante ensaio de tração da fibra de piaçava	71
Figura 41	Variação da tenacidade em função do comprimento da fibra	73
Figura 42	Variação do módulo de elasticidade em função do comprimento da fibra	73
Figura 43	Variação da tensão de escoamento em função do comprimento da fibra	74
Figura 44	Variação da deformação total em função do comprimento da fibra	74
Figura 45	Variação da tensão máxima em função do comprimento da fibra	75
Figura 46	Gráfico obtido usando o método de correção descrito	76
Figura 47	Gráfico de probabilidade de dados para a deformação total	77
Figura 48	Gráfico de probabilidade de dados para o módulo de elasticidade	77
Figura 49	Gráfico de probabilidade de dados para a tenacidade	77
Figura 50	Gráfico de probabilidade de dados para a tensão de escoamento	78
Figura 5	Gráfico de probabilidade de dados para a tensão máxima	78
Figura 52	Ensaio de pull-out sendo realizado na fibra de piaçava	79
Figura 53	Variação da tensão de ruptura em função do comprimento do embutimento da fibra na matriz polimérica	80
Figura 54	Aspecto geral da seção transversal com destaque para o	

	lúmen	81
Figura 55	Aspecto da seção com destaque para região do lúmen	81
Figura 56	Detalhe de uma fibra em forma de elipse com a presença de dois supostos lumens	82
Figura 57	Detalhe da figura 56, em maior aumento	82
Figura 58	Detalhe da área selecionada na figura 56	83
Figura 59	Detalhe da região do lúmen, por onde passa a seiva, semelhante a coluna vertebral da fibra	83
Figura 60	Aspecto geral de uma cavidade da fibra	84
Figura 61	Detalhe em maior aumento da figura 60	84
Figura 62	Aspecto geral da fibra da piaçava	85
Figura 63	Aspecto geral da superfície longitudinal da fibra da piaçava	86
Figura 64	Superfície porosa, com a presença de protuberâncias, representando uma aparente estrutura linear	86
Figura 65	Aspecto do padrão regular da fibra, com tendência ao alinhamento longitudinal mais evidente e circunferencial	87
Figura 66	Detalhe, em maior aumento, da figura 65	87
Figura 67	Detalhes das protuberâncias com extrusões	88
Figura 68	Superfície da fibra mostrando a região longitudinal do lúmen ou traquéia, canal por onde passa a seiva.	88
Figura 69	Detalhe da figura 68 entre as regiões de protuberância	89
Figura 70	Detalhe das protuberâncias, possuem extrusões agudas como espinhos	89
Figura 71	Presença de protusões ricas em silício com extrusões	90
Figura 72	Detalhe da protusão	90
Figura 73	Presença de duas protuberâncias	91
Figura 74	Aspecto da rugosidade das protuberâncias	91
Figura 75	Cavidade causada pelo destacamento de uma protuberância	92
Figura 76	Presença de diversas camadas que chegam a superfície	92
Figura 77	Aspecto geral de duas extremidades da região de fratura	93
Figura 78	Detalhe da extremidade assinalada na figura 77	93
Figura 79	Detalhe da figura 78 evidenciando o aspecto espiralado das fibras	94
Figura 80	Destacamento da fibrila na região do lúmen da fibra	

	longitudinal	95
Figura 81	Superfície da fibra com pequena fibrila destacada	95
Figura 82	Aspecto geral da fibrila que ainda não foi arrancada	96
Figura 83	Pequena fibrila sendo desprendida após ensaio de tração	96
Figura 84	Maior aumento do desprendimento da fibrila	97
Figura 85	Aspecto da região onde a fibrila se fixa parcialmente, detalhe da figura 84.	97
Figura 86	Aspecto da região de fratura	98
Figura 87	Detalhe do lúmen rompido, área destacada da figura 86.	98
Figura 88	Seção rompida em tração, detalhe destacado da figura 87.	99
Figura 89	Aspecto geral	99
Figura 90	Detalhe revelando a estrutura tubular rompida	100
Figura 91	Detalhe da ponta de um dos tubos como notado na figura 90.	100
Figura 92	Seqüência do ensaio de flexão	102
Figura 93	Gráfico ilustrativo do ensaio de flexão do compósito com 40% de carga de piaçava	103
Figura 94	Variação da tensão máxima em função da fração volumétrica de piaçava como carga para a resina do tipo 2B	104
Figura 95	Curva de Módulo de Armazenamento (“Storage Modulus”) no ensaio de DMA da resina poliéster e do compósito de piaçava com resina poliéster	107
Figura 96	Curva de Módulo de Perda (“Loss Modulus”) no ensaio de DMA da resina poliéster e do compósito de piaçava com resina poliéster.	108
Figura 97	Curva de “Tangente Delta” no ensaio de DMA da resina poliéster e do compósito de piaçava com resina poliéster.	109
Figura 98	Aspecto geral da região da fratura	111
Figura 99	Aspecto da interface matriz / fibra na região de fratura	112
Figura 100	Aspecto geral da superfície de fratura onde algumas fibras não foram sacadas	112
Figura 101	Aparecimento de cavidades	113
Figura 102	Destaque para a interface com destacamento da piaçava	113
Figura 103	Resina poliéster pura deformada	114
Figura 104	Detalhe da figura 103	114

Figura 105	Aspecto geral da região de fratura do compósito com 10% de piaçava em fração volumétrica	115
Figura 106	Detalhe 1 da figura 105, onde nota-se o rompimento no plano de fratura apesar da interface aberta	115
Figura 107	Detalhe 1 da figura 105 visto em maior aumento. Destaque para a interface aberta indicada pela seta.	116
Figura 108	Detalhe 2 da figura 105. Destaque para a interface com pouca aderência fibra/matriz e com presença de trincas	116

Resumo da tese apresentada ao CCT/UENF como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc).

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE PIAÇAVA DA ESPÉCIE *ATTALEA FUNIFERA MART* E MATRIZ DE RESINA POLIÉSTER

Regina Coeli Martins Paes Aquino

Orientador: Prof. Dr. Sergio Neves Monteiro

Co-orientador: Prof. Dr. José Roberto Moraes d'Almeida

A pesquisa científica e tecnológica nos últimos anos tem concentrado esforços para a busca de materiais que apresentem propriedades diferentes e aperfeiçoadas em relação às apresentadas pelos materiais convencionais. A tendência atual é buscar novos materiais, como os compósitos, que também sejam mais compatíveis com o meio ambiente, evitando o impacto ambiental.

O desenvolvimento de compósitos de fibras vegetais reforçando matrizes poliméricas apresenta as vantagens destas fibras sendo fontes renováveis, de baixo custo, biodegradáveis e não tóxicas. Assim no presente trabalho avaliou-se as propriedades físico-químico-mecânicas da fibra da piaçava (*Attalea funifera Mart*) como fase reforçadora de compósitos poliméricos.

Utilizando-se resina poliéster, como matriz, foram confeccionados corpos de prova variando de 10 a 40% em fração volumétrica das fibras. As propriedades mecânicas destes compósitos foram avaliadas. Além disso, caracterizou-se por microscopia eletrônica de varredura, após ruptura nos ensaios de flexão, a microestrutura e a ligação entre as fases na região de fratura dos compósitos.

Os resultados mostram que estes compósitos poliméricos, a base de piaçava, possuem um potencial de competitividade com outros produtos industriais a base de madeira.

Palavras-Chave: Compósitos Poliméricos - Piaçava - Propriedades

Abstract of thesis presented to CCT/UENF as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

DEVELOPMENT OF *ATTALEA FUNIFERA MART* SPECIES PIASSAVA FIBER COMPOSITES WITH POLIESTER RESIN MATRIX

Regina Coeli Martins Paes Aquino

Adviser: Sergio Neves Monteiro

Joint-Adviser: José Roberto Moraes d'Almeida

In the past years, the scientific and technological research has concentrated efforts in searching for materials that could present more diversified and improved properties as compared to those of conventional materials. The current tendency is to look for new materials, such as the composites, which are also compatible with the environment without negative environmental effects.

The development of natural fiber reinforced composites with polymeric matrix is an example of an action to introduce a special material that is, at least for the fiber, renewable, of low cost, biodegradable and non-toxic. In the present paper, the physical, chemical and mechanical properties of the piassava (*Attalea funifera Mart*) fiber were then evaluated.

Polyester resin was used as matrix and specimens were made with piassava fiber with volume fraction varying from 10 to 40%. The mechanical properties of the composites were evaluated by bend tests. After the specimens were broken, the microstructure and the fiber/matrix phase bonding in the region of fracture were characterized by scanning electron microscopy.

The results have shown that this piassava fiber reinforced polymeric composites present a potential for competition with other wooden based industrialized products.

Keywords: polymeric composites – piassava - properties

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O desenvolvimento das sociedades modernas está diretamente relacionado a sua capacidade de produzir e utilizar novos materiais. O conceito de novo material aplica-se não só àqueles de grande sofisticação tecnológica, como as cerâmicas supercondutoras, mas também a outros com impacto sobre as atuais necessidades da sociedade, como a preservação do meio ambiente. Os materiais recicláveis e biodegradáveis que não eram tão importantes no passado tornaram-se decisivos atualmente na engenharia de novos materiais (Campana Filho *et al.*, 1997).

Os materiais, de um modo geral, podem ser divididos em quatro grandes categorias: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos. Destas quatro categorias a que mais cresce em termos de desenvolvimento e produção é a dos compósitos. Na figura 1 pode-se observar a crescente importância relativa dos compósitos em função do tempo (Gibson, 1994).

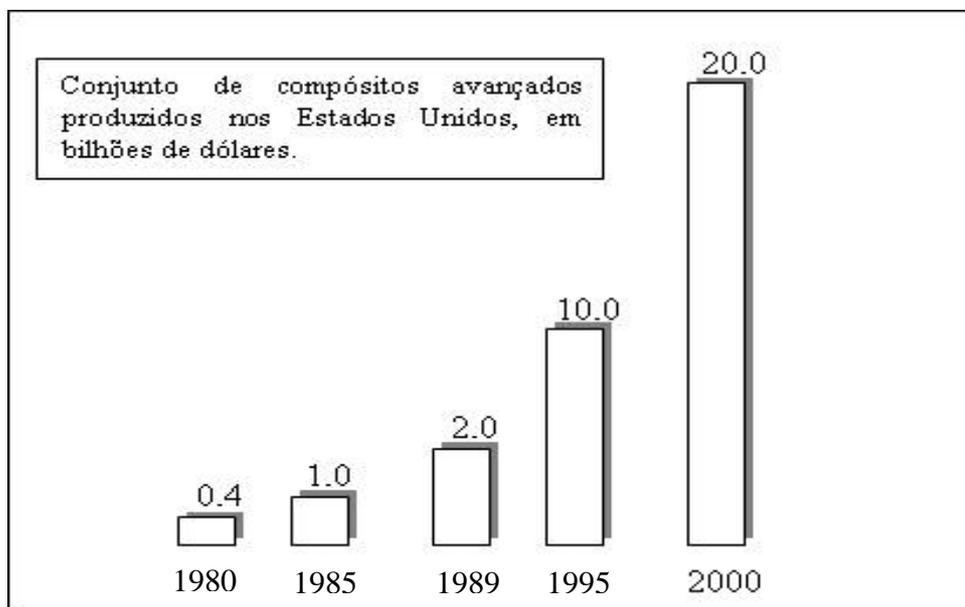


Figura 1 - Crescimento relativo do uso de compósitos.

Na verdade os chamados materiais compósitos, compostos ou conjugados vêm sendo cada vez mais empregados em diferentes aplicações industriais (Chou *et*

al., 1986). Estes materiais são fabricados associando-se reforços e matrizes de todos os tipos de materiais: metálicos, cerâmicos e poliméricos.

O grande sucesso dos compósitos como materiais não é devido apenas à possibilidade de obter-se materiais com propriedades diferentes das apresentadas pelos materiais convencionais de engenharia, mas, principalmente, ao fato de permitirem uma grande flexibilidade de projeto. Assim sendo, através de uma seleção apropriada da matriz, do reforço, da orientação e distribuição espacial do reforço e da proporção relativa entre a matriz e o reforço, o projetista pode criar um material em função dos requisitos específicos de um determinado projeto. Isto fez com que nas últimas décadas a utilização de materiais compósitos crescesse de maneira exponencial (Gibson, 1994), como ilustra a figura 1.

A figura 2 (Chawla, 1987) mostra uma comparação entre os materiais mais utilizados em engenharia, tais como aço e alumínio, com os materiais compósitos. Nota-se que os compósitos possuem um grande campo de aplicação em função das suas melhores propriedades, tais como maior resistência e rigidez específica, e melhores propriedades à fadiga (Cantwell e Morton, 1991).

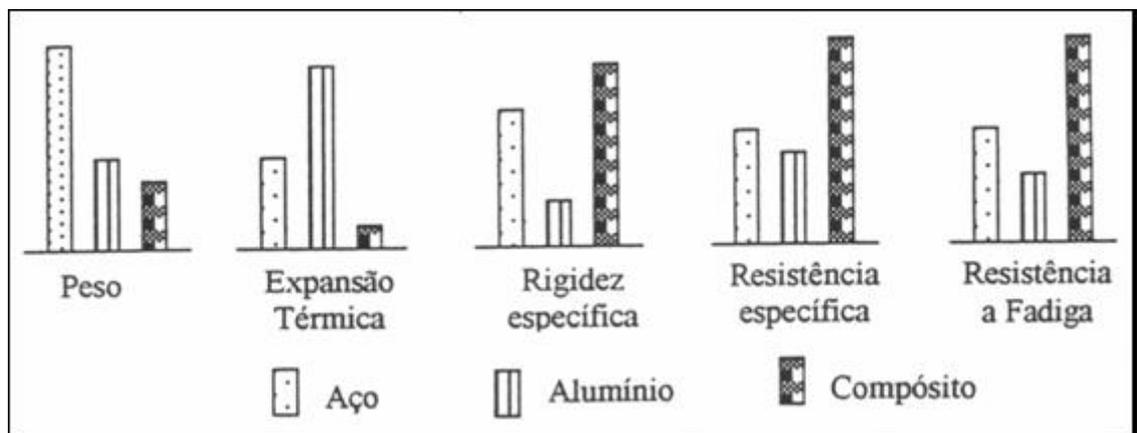


Figura 2 - Comparação ilustrativa entre aço, alumínio e materiais compósitos.

Como resultado da análise das figuras 1 e 2 pode-se concluir que os materiais compósitos apresentam um grande potencial de aplicação. Além disto, é esperado um crescimento de sua utilização em função da grande variedade em suas propriedades, o que possibilita a adequação de cada compósito às necessidades específicas de cada projeto. Este aspecto constitui-se em enorme vantagem sobre os materiais monolíticos convencionais.

Mais do que qualquer outra classe de materiais, os compósitos permitem que

sejam aproveitados na sua fabricação resíduos de outros materiais. Os resíduos entrariam no compósito como simples carga na matriz ou, sobretudo, como reforçadores. Os resíduos de fibras vegetais, resultantes de processos agroindustriais vêm mostrando uma grande perspectiva para fabricação de compósitos (Savastano Jr. *et al.*, 1997). Na verdade, um material deixa de ser resíduo, pela sua valorização como matéria-prima, para produção de novos produtos. Nesse caso, o resíduo passa a ser tratado como subproduto do processo produtivo (Valle, 1995).

Os resíduos gerados pela agroindústria da fibra vegetal podem se constituir em importante fonte de matéria prima para produção de novos materiais, dependendo das quantidades disponíveis e dispersão geográfica (John, 1996). A tabela 1 ilustra os principais centros brasileiros produtores e/ou processadores de alguns tipos de fibras vegetais (Savastano Jr. *et al.*, 1997).

Tabela 1. – Fibras vegetais comuns no Brasil.

Fibra	Nome Botânico	Parte da Planta	Centros Produtores e/ou Processadores
Sisal	Agave sisalana Perrine	Folha	Semi-árido da Bahia e da Paraíba
Piaçava	Attalea funifera Mart.	Bainha foliar	Região de Valença BA
Coco	Cocos nucifera Linn.	Mesocarpo do fruto	Região de Recife PE e Aracaju SE
Algodão	Gossypium herbaceum Linn.	Semente	Campina Grande PB
Celulose de eucalipto	Eucalyptus grandis – clones	Caule	Aracruz ES
Rami	Boemmiria nivea Gaud.	Caule	Região de Londrina PR
Banana cultivar nanicão	Musa cavendishii	Pseudocaule	Vale do Ribeira SP

Nesse contexto, a proposta do presente trabalho é, através da disponibilidade e seleção prévia de fibras da piaçava, provenientes de resíduos e subprodutos de outros usos comerciais, desenvolver um compósito de matriz polimérica com fibras de piaçava. A metodologia a ser usada envolve a impregnação da piaçava com resina polimérica poliéster, seguida de compactação da mistura para se obter um material com resistência mecânica compatível para seu desempenho.

Como a tecnologia nesta área vem avançando com rapidez, pretende-se com este trabalho criar um material de menor custo e alto padrão para competir com outros produtos convencionais, particularmente aqueles fabricados de madeira.

As fibras naturais, como reforço em compósitos, têm ainda muitos desafios para tornarem-se largamente utilizadas como materiais de engenharia. Entretanto seu uso vem aumentando gradativamente.

O linho e o cânhamo são fibras lignocelulósicas naturais que atraem mais atenção na Europa (Peijs, 2000). Por outro lado a juta, sisal e a fibra de coco são mais intensivamente reportadas pela literatura(Chand *et al.*, 1998; Li Y *et al.*, 2000).

Existem muitas outras fibras celulósicas menos estudadas, como por exemplo: a fibra da piaçava da espécie *Attalea funifera Mart*, que possui atrativos tanto quanto pela sua morfologia como pelas suas propriedades intrínsecas e custo.

A piaçava é uma fibra natural extraída de palmeiras. No Brasil é explorada desde o período colonial e a Bahia é responsável por 95% do total da produção nacional. A exploração das piaçaveiras na Bahia, Amazonas e Pará é uma atividade puramente extrativista, por isso existe a necessidade de um manejo racional para que sua sobrevivência seja garantida.

A importância econômica da fibra da piaçava pode ser avaliada a partir da exportação do produto. Em 1997, cerca de 2000 toneladas foram exportadas, equivalendo a mais de dois milhões de dólares. Os principais países compradores foram: Portugal, Alemanha, Holanda, Estados Unidos, Inglaterra e Bélgica (Campana *et al.*, 1997).

Atualmente a piaçava encontra utilização na fabricação de vassouras, escovas, cordas, cestos, capachos, e coberturas. Esta última aplicação tradicional está ilustrada na figura 3.



Figura 3 – Cobertura de piaçava em quiosques.

A tabela 2 apresenta dados da quantidade produzida na extração vegetal no Brasil de 1992 a 1997 (IBGE, 2000). Pode-se observar o grande destaque da piaçava diante das outras fibras relacionadas e um crescimento progressivo da quantidade produzida, conforme evidenciado na figura 4.

Tabela 2 – Quantidade produzida na extração vegetal no Brasil entre 1992 e 1997.

Tipo de produto extrativo	Ano					
	1997	1996	1995	1994	1993	1992
Alimentícios (Ton)	372.350	341.753	396.694	391.322	404.670	415.242
Aromáticos, medicinais, tóxicos e corantes (Ton)	3.484	3.183	4.634	5.669	6.177	4.624
Borrachas (Ton)	6.699	7.580	14.385	15.652	18.826	19.580
Ceras (Ton)	10.143	10.374	17.392	17.053	16.726	19.392
Fibras (Ton)	Buriti	396	399	387	383	899
	Carnauba	2.488	1.820	2.078	1.938	2.121
	Piaçava	95.380	93.965	84.990	81.348	72.628
	Outros	79	520	99	198	388
Gomas não-elásticas (Ton)	58	54	170	157	172	333
Carvão vegetal (Ton)	1.650.835	1.461.363	1.805.151	1.886.782	1.937.930	2.318.321
Lenha (m ³)	62.461.750	67.377.486	84.795.387	89.747.722	94.154.132	95.610.742
Madeira em tora (m ³)	26.303.849	49.855.821	61.588.270	62.526.820	62.840.016	53.067.737
Oleaginosos (Ton)	135.210	138.752	124.727	121.171	142.135	193.654

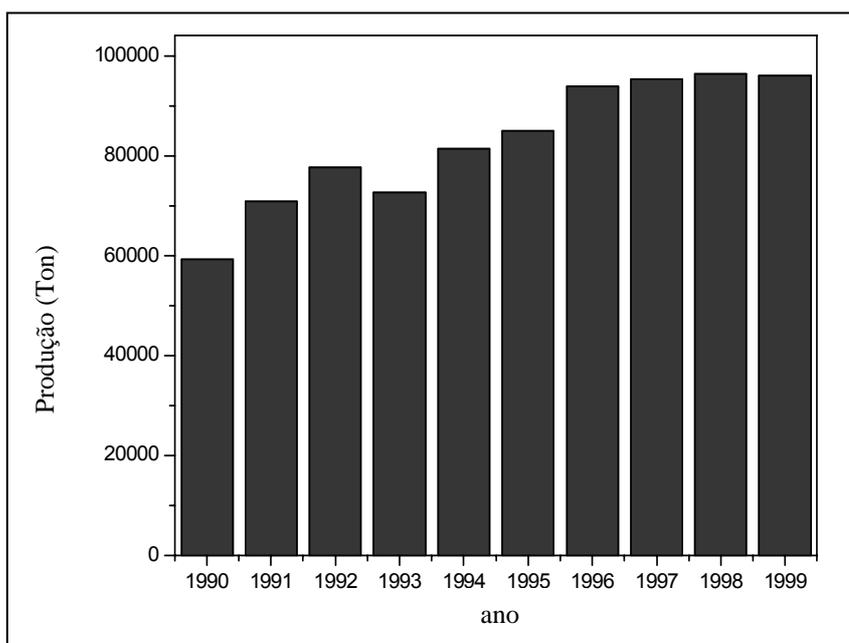


Figura 4 – Produção de piaçava no Brasil

Ressalta-se ainda que atualmente existe um interesse a nível mundial para a fabricação de compósitos que utilizem fibras naturais. Este fato deve-se aos seguintes pontos (Leão *et al.*, 1997):

- as fibras naturais são mais baratas do que as fibras comumente utilizadas, tais como as fibras de vidro e aramida;
- as fibras naturais são biodegradáveis, o que torna o seu emprego bastante atraente no mercado e não são abrasivas;
- as fibras naturais representam recursos renováveis.
- as fibras naturais apresentam baixa densidade, boa flexibilidade no processamento e podem ser facilmente modificadas pela presença de agentes químicos - vantagens essas sobre os compósitos que utilizam fibras inorgânicas.
- a coleta ou cultivo das fibras naturais para emprego em produtos de maior valor agregado, como materiais compósitos, pode trazer benefícios econômicos e sociais para diversos países em desenvolvimento.

Porém o emprego destas fibras apresenta algumas desvantagens, podendo-se citar como exemplo que as fibras naturais não possuem propriedades uniformes, apresentando uma grande variação nos valores das suas propriedades, as quais estão diretamente relacionadas com a composição dos seus constituintes: celulose, e lignina. Além disso, não apresentam boa estabilidade dimensional devido à absorção de umidade atribuída à presença de grupos hidrofílicos em sua estrutura, não exibem termoplasticidade, têm baixa temperatura de processamento e são incompatíveis com os termoplásticos mais comuns.

I.2 – OBJETIVOS

I.2.1 – OBJETIVO GERAL

O presente trabalho de doutoramento teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia apropriada para o processamento de compósitos poliméricos com carga de piaçava.

I.2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a fibra de piaçava.
- Produzir amostras do compósito com vistas à determinação da composição ótima de piaçava/polímero. Por se tratar de um material totalmente original, foi fundamental o levantamento das propriedades em função da composição.
- Avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos fabricados
- Caracterizar microestruturalmente os compósitos de piaçava produzidos visando avaliar os parâmetros que dependem das condições de processamento que podem afetar as propriedades finais do material.

I.3 - Justificativas

O trabalho proposto deverá trazer vantagens ambiental, científica, tecnológica e econômica para a região de Campos dos Goytacazes, permitindo o aproveitamento de resíduos gerados pela agroindústria da fibra vegetal na Região Norte Fluminense.

Do ponto de vista ambiental justifica-se pelo aproveitamento integral desses resíduos e pela substituição de produtos convencionais a base de madeira.

Do ponto de vista científico justifica-se pelo entendimento dos mecanismos de reforço entre a fibra de piaçava e a matriz poliéster e pelo fato do estudo dos compósitos com fibras naturais tratar-se de tópico em destaque no campo de materiais avançados.

Do ponto de vista técnico-social justifica-se pelo fato do novo material produzido vir a implicar em investimentos na Região gerando o desenvolvimento sócio-econômico no Norte Fluminense, com a conseqüente criação de novos empregos.

Do ponto de vista econômico justifica-se pela implantação do projeto a um custo relativamente baixo, com tecnologia de fácil absorção pelos setores de produção e consumo. Isto se constitui em grande atrativo para implantação de indústrias na Região visando os mercados dos grandes centros (Rio de Janeiro, Vitória, São Paulo, etc) e até mesmo exportações.

I.4- Apresentação da Tese

Os tópicos desenvolvidos no presente trabalho estão apresentados na seguinte ordem:

- No capítulo dois é apresentada uma revisão sucinta da bibliografia sobre compósitos, fibras naturais, fibra da piaçava, materiais poliméricos e compósitos poliméricos.
- No capítulo três são descritos os procedimentos experimentais empregados, assim como materiais e métodos utilizados no preparo dos corpos de prova e ensaios realizados.
- No capítulo quatro são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios realizados neste trabalho de tese.
- O capítulo cinco é composto pelas conclusões sobre os resultados alcançados, estando também apresentadas algumas sugestões que poderão servir de orientação para futuras pesquisas a serem desenvolvidas nesta área de atuação.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica onde inicialmente é feita uma análise específica sobre compósitos. Procurou-se descrever as principais fibras naturais existentes, em especial a piaçava, e compósitos poliméricos. No caso particular dos compósitos de piaçava, por se tratar de um produto novo, a literatura é escassa e poucas referências são citadas.

II.1 – COMPÓSITOS

II.1.1 – DEFINIÇÕES

Por mais simples que seja uma peça, o material que a constitui é elemento fundamental para a definição de sua utilidade. A necessidade de se conseguir materiais adequados tem sido uma preocupação constante para os pesquisadores que se dedicam a desenvolver um produto específico.

Nas sociedades primitivas, este esforço era direcionado para a obtenção de madeiras fortes e flexíveis para a construção de barcos e cestos, ou de pedras resistentes para instrumentos de corte. Com o domínio do fogo pelo ser humano, novos processos puderam ser explorados, como por exemplo, os potes de barro que após o cozimento apresentavam características de resistência muito superiores à da matéria-prima argilosa.

A necessidade de se conseguir materiais que atendessem a uma quantidade maior de características em termos de propriedades e estrutura, gerou a idéia de unir dois ou mais materiais, visando obter um novo material com propriedades não exibidas em seus componentes. As ligas metálicas e os produtos químicos são exemplos desse conceito. Entretanto a idéia principal é manter cada componente com suas características originais, gerando os materiais denominados: compostos, compósitos, conjugados ou reforçados (Junior, 1989). No presente trabalho, como já vem sendo extensivamente utilizado, será adotada a denominação de compósito.

O material compósito é definido como a combinação de dois ou mais materiais, numa escala micro ou macroscópica, diferentes em forma e/ou composição química, em que um dos componentes, descontínuo, oferece a principal

resistência ao carregamento (componente reforçador), e o outro contínuo, oferece o meio de transferência desse carregamento (componente matricial ou matriz), que sejam insolúveis entre si, e tenham as propriedades desejadas (Junior, 1984; Junior, 1989; Lubin, 1982; Nunes, 1989).

O material compósito é constituído de uma matriz que tem por finalidade agregar o material de reforço e transmitir os esforços entre a matriz e o reforço, o qual geralmente se encontra sob uma orientação preferencial. A matriz também tem a finalidade de proteger o reforço da ação danosa do meio ambiente e abrasão entre eles (Junior, 1984; Junior, 1989). Essa orientação preferencial do reforço é usada para reduzir a quantidade total de material utilizado, proporcionando propriedades anisotrópicas, otimizadas na direção de maior resistência caso esta coincida com a direção de maior esforço (Silva, 1991). Os compósitos podem ser classificados em fibrosos, laminados ou particulados (Castelanos, 1987; Feldmanm, 1990; Lubin, 1969).

O componente de reforço aumenta a rigidez, a resistência mecânica e a resistência à fluência da matriz. As propriedades dos compósitos dependem não só de seus componentes, mas também da proporção entre eles, da interface e da morfologia do sistema (Freire, 1992; Castelanos, 1987; English, 1987; Hayson *et al.*, 1986). Entre os reforços, os mais amplamente usados são: fibra de vidro, fibra de carbono, boro (metálica), kevlar (orgânica sintética) e asbestos (mineral). Os reforços em matrizes metálicas possuem uma utilização ainda restrita. No grupo das fibras orgânicas, pode-se citar como algumas das mais utilizadas a juta e o kevlar, além das inúmeras outras como as fibras de bambu, banana, coco, malva, algodão, cana de açúcar, sisal, rami e celulose de eucalipto. As fibras cerâmicas ocupam posição especial entre os materiais refratários disponíveis, existindo cerca de 30 tipos para vários segmentos do mercado. Fibras cerâmicas picadas são usadas como reforço em materiais de fricção, cimentos e concretos (Torreira, 1989).

A palavra “compósito” foi criada quando a indústria exigiu uma expressão mais abrangente do que “plástico reforçado” para descrever o produto final resultante da associação de matrizes resinosas e diversos elementos estruturais reforçadores. Esses produtos estão incluídos entre os mais importantes materiais de engenharia, apresentando elevada resistência à tração. Podem ser conceituados de diferentes maneiras em função da opinião particular de cada autor/pesquisador.

Segundo Eccersleyl (1983) compósito é um material formado por constituintes

que permanecem reconhecíveis. Todos os materiais poliméricos contendo cargas reforçadoras ou inertes podem ser considerados como compósitos. Este termo não é geralmente aplicado a polímeros modificados por partículas, sendo mais usado para designar polímeros reforçados com fibras.

Para Chawla (1987) compósito é um material que existe em duas ou mais fases quimicamente distintas, das quais uma é a que dá a principal resistência ao esforço e a outra é o meio de transferência desse esforço.

Do ponto de vista de Moore e Kline (1984), compósitos consistem na mistura heterogênea de dois ou mais componentes que permanecem como fases discretas. Nesta definição os compósitos englobam uma ampla classe de materiais, podendo assumir muitas formas, tais como: composições poliméricas contendo cargas inertes ou reforçadores, laminados formados por duas camadas de diferentes materiais, e materiais impregnados, onde um dos componentes é depositado sobre a estrutura porosa do segundo componente.

Uma outra definição para 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 apresenta propriedades de resistência mecânica superiores a cada um de seus componentes, tomado isoladamente, desde que o elemento estrutural tenha condições de interagir com o elemento matricial.

Segundo Hearle (1982), um compósito consiste na dispersão de um material em outro, podendo um deles, ou ambos, ser polimérico. Fibras têxteis reforçam borrachas em pneus; fibras de vidro reforçam resinas reticuladas; borracha dispersa aumenta a resistência do poliestireno; papel reforça resinas fenólicas em laminados; negros-de-fumo reforçam borrachas e assim por diante.

De acordo com Gerstle (1985), compósitos são materiais resultantes da associação de dois ou mais componentes distintos. Entretanto, esta definição é muito geral para ser útil. Mesmo se for restrita a polímeros ela incluirá copolímeros e misturas poliméricas, plásticos reforçados e materiais reforçados como borracha

carregada com negro-de-fumo. Assim, o autor restringe esse conceito indicando que compósitos são aqueles materiais formados pelo alinhamento de fibras contínuas, rígidas e extremamente longas, dentro de uma matriz ou aglutinante resinoso polimérico.

Na concepção de Willams (1971) compósitos são materiais de engenharia, formados pela associação de um polímero com um sólido não polimérico, ou pela associação de um polímero sob uma forma com o mesmo polímero sob outra forma. Pneumáticos são compósitos de um polímero elastomérico, um polímero fibroso (cordone), negro-de-fumo e arame de aço para reforçar o talão. Tintas contêm fundamentalmente um aglutinante polimérico, além de carga, pigmento e um polímero modificador de viscosidade. Poliéster reforçado com fibra de vidro pode consistir de camadas de tecido de fibra de vidro impregnadas e recobertas por um polímero natural e um adesivo polimérico. Produtos esponjosos resultam da dispersão de células de ar em uma matriz contínua de polímero.

Num conceito amplo, Sheldon (1982) define compósitos como materiais de dois ou mais componentes em que a fase contínua é representada pelo polímero e a fase descontínua pela carga.

Segundo Callister (2000) um compósito consiste em um material multifásico feito artificialmente, em contraste com um material que ocorre ou se forma naturalmente. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta.

Assim, diante do exposto, ou seja, face a diversificação de conceitos, aliado a adoção de um critério mais abrangente, pode-se dizer que: “ compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural) e o outro é o meio de transferência desse esforço (componente matricial)”. Esses componentes não se dissolvem ou se descaracterizam completamente. Apesar disso, as propriedades do conjunto são superiores as de cada componente individual. A interface entre eles tem influência dominante sobre as características dos compósitos.

II.1.2 – CLASSIFICAÇÃO

Os compósitos como materiais de engenharia oferecem aos especialistas suficiente versatilidade para atender às exigências apresentadas por especificações pouco comuns, bem como responder aos desafios representados pela resistência em ambientes agressivos, gerados pelo calor, umidade, produtos químicos, etc. Ao criar um compósito, o objetivo é combinar materiais, semelhantes ou não, a fim de desenvolver propriedades, muitas vezes conflitantes, relacionadas às características exigidas pelo produto final.

O elemento estrutural pode ser um material orgânico ou inorgânico (metálico ou cerâmico), de forma regular ou irregular, fibroso (tecido ou não-tecido) ou pulverulento (esférico ou cristalino), com os fragmentos achatados (como flocos) ou como fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares, de material monocristalino (“whiskers”). Alguns parâmetros estruturais afetam o desempenho dos compósitos, tais como a concentração da fibra, umectação da matriz pela fibra, adesão da matriz à fibra e teor de espaços vazios entre as fibras.

A maioria dos compósitos foi criada para melhorar combinações de características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientes e a altas temperaturas (Callister, 2000).

Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada freqüentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Nesse contexto, por geometria da fase dispersa subtende-se a forma das partículas, e seu tamanho, sua distribuição e sua orientação (Callister, 2000).

Um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos, adaptado do livro de Callister (2000), está apresentado na figura 5.

Esse esquema consiste em três divisões principais, que são os compósitos reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e os compósitos estruturais; ainda, existem pelo menos duas subdivisões para cada uma delas. A fase dispersa para os compósitos reforçados com partículas tem eixos iguais; para os compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa tem a geometria de uma fibra. Os compósitos estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos.

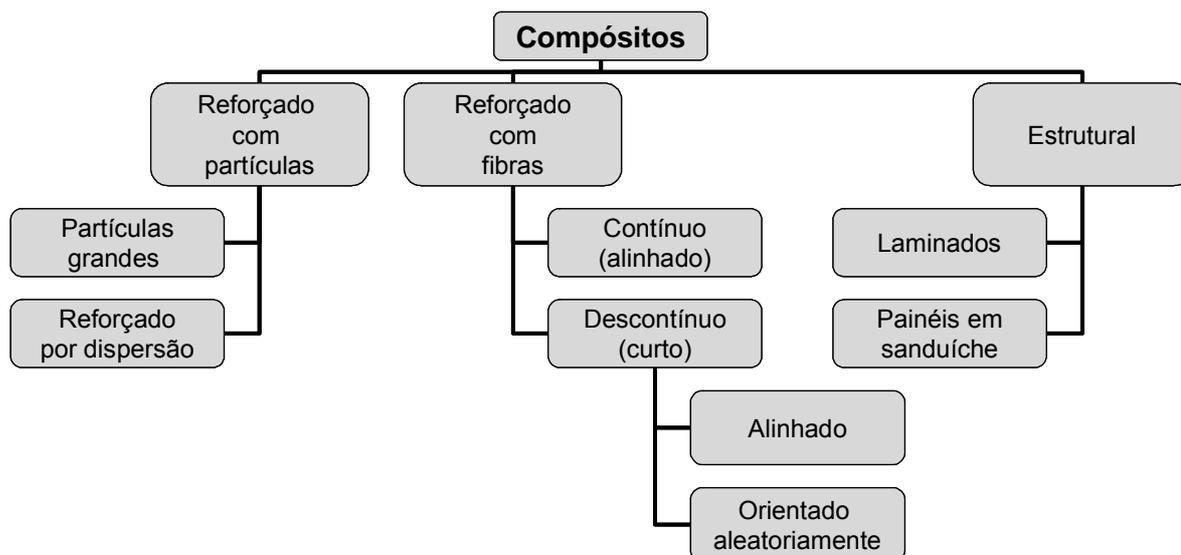


Figura 5 – Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos (adaptado de Callister, 2000).

II.2 – COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os materiais compósitos com matriz polimérica, além de poderem aliar uma boa resistência mecânica com a boa ductilidade da matriz, oferecem a possibilidade de se obter materiais com combinações de propriedades desejadas (Monteiro *et al.*, 1998).

A tendência em se obter ligas poliméricas, misturas e compósitos existe devido a alguns fatores: elevado custo no desenvolvimento de novos polímeros; aplicações específicas de compósitos e ligas; aperfeiçoamento de propriedades e redução de custos através da combinação de materiais caros com materiais mais baratos; entre outros (Askeland, 1985).

Os reforços aplicados aos compósitos poliméricos propiciam melhorias em suas propriedades físicas e térmicas, modificam sua aparência superficial e características de processamento, além de reduzir o custo do material (Lavengood e Silver, 1988; Freire, 1992).

As cargas conferem aos compósitos poliméricos as seguintes vantagens: boa resistência térmica e mecânica, boa condutividade térmica, boa resistência à abrasão, boa resistência superficial, baixo custo e baixa contração. Como desvantagens têm-se limites no processo de fabricação e inibição de cura de algumas resinas termorrígidas.

O tipo, o tamanho e a forma das partículas influenciam diretamente nas propriedades mecânicas sendo as partículas mais finas difíceis de molhar e se dispersar (Kelly e Mileiko, 1983). Os tipos de cargas também influenciam no consumo de energia para o processamento (Hull, 1992).

Os compósitos com cargas unidimensionais demandam um consumo maior de energia, seguido em escala decrescente pelos compósitos com cargas bidimensionais e tridimensionais (Mack, 1990). As cargas fibrosas têm como finalidade, melhorar a rigidez, a resistência mecânica, a estabilidade dimensional e o bom desempenho à temperaturas elevadas (Freire, 1992).

Os materiais termorrígidos apresentam algumas vantagens sobre os termoplásticos, tais como: a incorporação (molhabilidade) de cargas ou componentes reforçadores. Estas vantagens decorrem do fato das resinas, antes da cura, se encontrarem numa viscosidade mais baixa, isto é, sob a forma de monômeros ou oligômeros, no caso do poliéster e outros mais comuns. Devido a isso, geralmente são usados na confecção de compósitos de fibras contínuas. Esses monômeros devem ser mantidos em ambientes refrigerados durante um curto espaço de tempo, senão apresentam modificações químicas (Leach, 1988).

Os polímeros termorrígidos alcançam sua estabilidade durante a moldagem, fazendo com que as propriedades do produto final estejam sujeitas as variáveis do processo. O processamento dos termorrígidos é caracterizado por períodos de tempo para a cura. Já os polímeros termoplásticos não necessitam de cura, pois têm possibilidade de reprocessamento e apresentam menor risco à saúde devido à ausência de produtos químicos reativos (Mijovic, 1989).

As matrizes poliméricas em compósitos poliméricos reforçados por fibras são utilizadas para proteger, alinhar e estabilizar as fibras, bem como para assegurar a transferência de tensão de uma fibra para outra. Em geral, tanto a rigidez quanto a resistência da matriz são inferiores as das fibras reforçadoras (Mijovic, 1989).

De uma forma simples, compósitos poliméricos reforçados por fibras são compostos por três constituintes: fibra, matriz e interface. Esta última é responsável por assegurar a ligação entre a matriz e a fibra (Rowell *et al.*, 1997). O modo com que os compósitos se deformam e fraturam irá depender das propriedades químicas e mecânicas desses três constituintes (Argawal e Broutman, 1980).

A força de ligação entre a matriz e a fibra reforçadora é um fator determinante na performance de muitos compósitos poliméricos. Compósitos com baixa força de

ligação matriz/fibra irão falhar a tensões relativamente baixas quando ensaiados transversalmente as fibras. Existe atualmente uma série de tratamentos feitos nas superfícies das fibras com a finalidade de se aumentar a força de ligação entre a matriz/fibra. O nível de tratamento aplicado na superfície das fibras em um material compósito pode ter um grande efeito sobre sua resistência mecânica (Cantwell, 1991; Gatenholm, 1997)

II 3 FIBRAS NATURAIS VEGETAIS

A produção de fibras vegetais ocupa uma posição de destaque na estrutura da economia agrícola mundial, ao mesmo tempo em que sua industrialização constitui um dos principais setores de atividades industriais. Pode-se dizer que, provavelmente, não existe nenhum material que seja mais utilizado na vida diária e com o qual os indivíduos tenham maior contato do que as fibras vegetais (Medina, 1970).

A importância das fibras vegetais naturais remonta ao homem primitivo e muitas das atuais fibras comerciais já eram economicamente utilizadas desde a mais remota antiguidade. Sabe-se, por exemplo, que o linho era cultivado pelo homem há três mil anos a.C., na Europa, e o cânhamo e o rami, na China, mais ou menos nessa mesma época. O estudo de várias fibras vegetais empregadas pelo homem através dos tempos propicia, portanto, um excelente roteiro histórico sobre o progresso da civilização.

Um dos principais objetivos da agricultura é produzir alimentos e fibras; nesses dois grupos estão incluídos os artigos de consumo mais importantes da escala das necessidades do homem, indispensáveis, portanto, ao progresso da humanidade. Com exceção da seda, da lã e de outras fibras animais menos importantes, o resto das fibras naturais utilizadas pelo homem provém do reino vegetal.

O grupo constituído pelas fibras lignocelulósicas vegetais é de todos, o de maior importância, por sua extensão, diversificação de utilidades e o seu emprego mais difundido. A par da importante participação no campo da indústria têxtil propriamente dita, concorre, como matéria-prima básica ou complementar, às atividades de inúmeras indústrias menores, além de proporcionar às populações dos meios mais atrasados ou subdesenvolvidos, material para o fabrico de vestimentas e

de diversos artigos de uso pessoal e doméstico de que necessitam quotidianamente (Medina, 1970).

O número de plantas que podem fornecer fibras utilizáveis é extraordinariamente elevado e, neste caso em particular, a flora tropical encerra recursos inesgotáveis em potencial. Porém, até o presente momento, ela foi relativamente pouco explorada. De forma geral, isto foi motivado pelos seguintes fatos (Medina, 1970).

- falta de conhecimento e das exigências em relação ao comportamento das plantas quando introduzidas em cultura;
- insuficiência de preparo das fibras;
- similaridade de comportamento industrial e usos com as fibras tradicionais e que, como sucedâneas, não comportam competição econômica;
- descontinuidade de oferta comercial do produto e, conseqüentemente, incapacidade de estabelecer uma tradição no mercado.

É praticamente impossível determinar com precisão o número de plantas que proporcionam fibras, seja para fins têxteis seja para outros fins, como simples material fibroso. Já em 1872, havia estimativas da existência de 550, provavelmente 700, plantas de fibras úteis à humanidade (Medina, 1970).

Contudo, não se explora em quantidade apreciável senão um número relativamente pequeno das milhares de plantas fibrosas conhecidas, como simples indústrias extrativas, enquanto que o número daquelas cultivadas de significação comercial é bastante restrito. A exceção do algodão, essas fibras são produzidas em áreas relativamente limitadas se comparadas com aquelas devotadas à produção de outras matérias-primas agrícolas de igual importância.

Segundo a parte vegetal de onde se originam, as fibras vegetais atualmente comercializadas no mundo podem ser agrupadas da seguinte forma (Medina, 1970):

1. Sementes - exemplo: algodão
2. Líber: juta, linho, cânhamo, crotalária, papoula-de-São-Francisco e guaxima.
3. Folha: sisal, abacá, henequém, cantala, formio, caroá, istle, pita, piaçava.
4. Fruto: coco e paina
5. Raiz: zacatão

Destas, algodão, juta, linho, sisal, abacá, cânhamo e henequém são as de maior significação econômica. Excetuando-se a fibra de coco, que constitui um subproduto da produção de fruto de coco, e as fibras de caroá e piaçava, que são

extraídas de plantas indígenas, as demais são originárias de plantas cultivadas.

Não obstante, dentre o grande número de plantas fibrosas conhecidas, é bastante reduzido o daquelas atualmente utilizadas em quantidade apreciável pela indústria têxtil. A grande maioria não passa da categoria de simples recursos naturais que os povos menos desenvolvidos empregam em suas indústrias primitivas e rústicas, para atender suas próprias necessidades. São essencialmente de uso local e, na maioria das vezes, meramente de interesse botânico e etnográfico (Medina, 1970).

Não é improvável, contudo, que algumas fibras têxteis atualmente de valor secundário possam um dia tornar-se sucedâneas de outras fibras tradicionais ou então que com o desenvolvimento da tecnologia tenham o seu aproveitamento industrial intensificado e passem a ocupar o grupo das fibras primárias.

II.3.1 CLASSIFICAÇÃO CIENTÍFICA DAS FIBRAS VEGETAIS

Fibras vegetais são todas as células esclerenquimatosas de comprimento muitas vezes superior a largura. Dessa maneira, de um ponto de vista estritamente histológico, o termo fibra tem sido usado para designar uma grande variedade de tipos de células que se caracterizam pela forma alongada e parede secundária espessa (Young, 1997).

Do ponto de vista comercial, entretanto, o termo fibra tem sido aplicado em um sentido vago, seja para indicar pêlos unicelulares, como a fibra do algodão, ou feixes de tecidos multicelulares, como a fibra de sisal. No campo estritamente comercial, portanto, o termo fibra não tem usualmente o significado botânico estrito de células individuais de certa categoria de esclerênquima. Nas plantas em que as fibras comerciais se originam do floema, como o linho, cânhamo, juta e o rami, esse termo denota um feixe fibroso. As fibras originárias das folhas das plantas monocotiledôneas apresentam comumente feixes vasculares associados com grupamentos de fibras (Rowell *et al*, 1997).

O termo fibra, no sentido mais amplo, abrange não apenas as fibras orgânicas que se prestam à indústria têxtil, mas, também, àquelas que de um modo ou de outro são aproveitadas em indústrias diversas. Assim, o material fibroso utilizado para enchimentos, como as painas e sedas vegetais, ou para confecção de cestos, como o vime e o junco, ou na manufatura de escovas e vassouras como a piaçava,

está incluído na designação genérica de fibra. Compreende, portanto, pêlos e fibras de origem vegetal, pêlos, lãs e sedas de origem animal, fibras de origem mineral e, enfim, todas as fibras artificiais ou sintéticas que o homem fabrica a partir de produtos de origem vegetal, animal ou mineral, principalmente de materiais celulósicos (Rowell *et al*, 1997; Young, 1997).

Da diversidade de distribuição das fibras resultam as dificuldades para a sua classificação. Por conveniência didática apenas, as fibras vegetais ou lignocelulósicas podem ser classificadas em dois grandes grupos, segundo a sua posição topográfica na planta (Young, 1997):

1. Fibras intraxilares: compreendendo as fibras que são partes integrantes do xilema ou lenho;
2. Fibras extraxilares: compreendendo as fibras que são morfologicamente uma parte do floema ou líber, bem como aquelas que revestem os feixes vasculares e que ocorrem no tecido fundamental do caule, da raiz e da folha.

Conclui-se, assim, que as fibras vegetais podem ser classificadas de várias formas, principalmente segundo a origem anatômica, a natureza química, a utilização econômica e a origem botânica.

A classificação segundo os grupos naturais ou famílias botânicas é, de todas, portanto, a mais precisa e científica. Ela permite reconhecer que as afinidades entre as espécies, dentro da mesma família botânica, se estendem, freqüentemente, às fibras. Permite ainda reconhecer que certas famílias são particularmente mais ricas em espécies produtoras de fibras que outras que fornecem materiais fibrosos similares. Também que as plantas monocotiledôneas fornecem, em geral, fibras do tipo “duras”, enquanto que as plantas dicotiledôneas dão principalmente, fibras do tipo “macias” etc (Medina, 1970).

A ocorrência de fibras no reino vegetal obedece à ordem natural de evolução das plantas, isto é, a sua importância cresce a partir das formas vegetais mais primitivas para os vegetais superiores. São justamente as angiospermas, tanto monocotiledôneas como dicotiledôneas, que fornecem todas as fibras atualmente comercializadas no mundo (Medina, 1970).

II.3.1.1 MONOCOTILEDÔNEAS

As chamadas fibras de folha, também comumente conhecidas como fibras duras, vasculares ou ainda fibras estruturais são originadas de folhas de plantas monocotiledôneas ou endógenas, isto é, de crescimento para dentro. As fibras ocorrem em feixes ou fascículos compostos por células individuais denominadas fibras elementares ou fibrilas, soldadas entre si por um cimento vegetal (gomas e ceras), com extremidades se sobrepondo de maneira a formar filamentos contínuos em todo o sentido do comprimento da folha. Os feixes fibro-vasculares das folhas das monocotiledôneas têm comumente um curso longo e reto, com algumas anastomoses pequenas e ligeiras unido-os entre si. A função destes feixes é dar resistência e rigidez à folha e servir de sustentação aos vasos condutores de seiva. A denominação freqüente de fibras duras deve-se ao fato de que estas fibras são de textura mais rígida (Young, 1997).

Apesar dos feixes fibrosos serem sempre mais ou menos longos, o comprimento das fibras individuais que o compõem é bastante diminuto e varia de 2 a 6 mm, segundo a espécie botânica. Comercialmente, porém, assim como na indústria têxtil, as fibras de folhas são utilizadas sob forma de feixes em todo o seu comprimento original. Estes feixes, após a separação dos demais tecidos da folha, geralmente por raspagem mecânica, são denominados filamentos ou, no comércio, simplesmente por fibras. Seu principal uso está na manufatura de vários tipos de cordas e barbantes, embora sejam por vezes empregados no fabrico de tecidos grosseiros (Rowell *et al.*, 1996; Medina 1970).

As plantas produtoras desse tipo de fibra, tais como o abacá, sisal, henequém, pita e piaçava, são quase exclusivamente tropicais ou subtropicais.

As fibras duras, geralmente, são separadas por processos mecânicos, diretamente dos tecidos carnosos das folhas recém cortadas. Após a secagem, as fibras são enfardadas e, desta forma, estão prontas para serem remetidas para os centros consumidores e industriais. Em alguns lugares as folhas são previamente maceradas em água, formando assim uma polpa macia podendo ser facilmente manualmente raspada. Porém, neste caso as fibras são de qualidade inferior e são destinadas geralmente para uso local (Medina, 1970).

II.3.1.2 DICOTILEDÔNEAS

As chamadas fibras liberianas ou fibras macias são obtidas dos caules de plantas dicotiledôneas ou exógenas, isto é, de crescimento para fora. Estas fibras ocorrem naquela porção da região fibro liberiana, geralmente chamada de floema, que se localiza em torno do lenho ou xilema e logo abaixo da casca do caule. Podem ser lignificadas ou não, porém todas são de textura mais ou menos macia e flexível. As denominadas fibras liberianas “verdadeiras”, que compreendem a maioria do grupo, são feixes multicelulares, isto é, agregados de células esclerenquimatosas em que as extremidades se sobrepõem de maneira a formar filamentos contínuos por toda a extensão do caule. Estes feixes ou cordões fibrosos são cimentados pelos tecidos celulares do floema e por substâncias gomosas e ceras, que também cimentam firmemente entre si as células individuais (fibrilas ou fibras elementares) que os compõem. Para preparação ou individualização destes últimos é geralmente necessário um tratamento químico mais ou menos enérgico. Os filamentos ou feixes, por outro lado, podem ser isolados dos tecidos vegetais que os circundam por vários processos. Um dos mais comuns é o processo biológico de maceração, conforme aplicado ao cânhamo, ao linho e à juta. Ao contrário dos feixes fibro-vasculares das folhas das monocotiledôneas, os feixes fibro-liberianos das dicotiledôneas formam uma rede em que os feixes não têm identidade individual (Medina, 1970).

A função desses feixes fibrosos é imprimir resistência ao caule da planta. Supõe-se que a forma e o comprimento das células individuais, seu grau de sobreposição e sua interligação são fatores no desenvolvimento da resistência daqueles feixes (Young, 1997).

Assim, quase todas as fibras vegetais empregadas atualmente pela indústria têxtil provêm, salvo o algodão, do caule de plantas dicotiledôneas. No preparo desse tipo de fibra, as plantas são sujeitas ao processo acima mencionado de maceração (Rowell *et al.*, 1997), que consiste em submeter o material à ação de microorganismos que decompõem os tecidos circundando os feixes fibrosos, assim como, parcialmente, as substâncias intercelulares, de maneira que eles, depois, são facilmente separados por lavagem mecânica e manual.

As fibras liberianas, atualmente comercializadas destinam-se precipuamente à indústria têxtil para a manufatura de, por exemplo, tecidos e sacaria. A figura 6

mostra uma seção longitudinal típica de uma fibra, com fibrilas retorcidas e entrelaçadas muito longas na região periférica (Young, 1994).

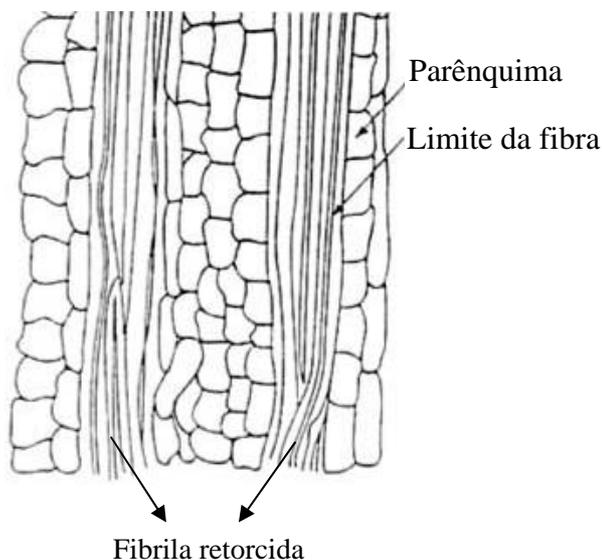


Figura 6 – Seção longitudinal típica de uma fibra.

II.3.2 - UTILIZAÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS

A utilização de fibras naturais, vegetais ou celulose natural, como material de reforço pelo homem, já existe há muito tempo. O capim, palha de arroz ou de milho era misturado ao barro na fabricação de tijolos ou paredes reforçadas, para diminuir a fragilidade deste, tornando-o menos quebradiço. Essa prática resiste até os dias de hoje, sendo cada vez mais crescente, tanto em seu interesse como em quantidade de fibras já conhecidas. A forma fibrosa apresentada pela celulose, ou seja, a fibra lignocelulósica, e suas características estruturais proporcionam a este material requisitos necessários para diversas aplicações na área de engenharia. A utilização desses materiais, inicialmente de maneira empírica e intuitiva, deu origem a nova área de ciência e engenharia de materiais com características tecnológicas e econômicas bem definidas. As fibras lignocelulósicas, em sua maioria, apresentam propriedades mecânicas relativamente baixas em relação às fibras sintéticas, porém são materiais atrativos, que não devem ser desconsiderados, principalmente pelo caráter ecológico de proteção ao meio ambiente. Essas fibras existem em grande quantidade no Brasil e são de fácil manufatura (Silva, 1991; Júnior, 1997).

Na definição da disponibilidade da matéria prima, deve-se levar em consideração a abundância de um determinado vegetal e/ou sua velocidade de

crescimento. Assim sendo, os resíduos produzidos pelo setor agroindustrial são recursos de grande potencial (Caraschi, 1997).

Materiais lignocelulósicos que são extraídos de florestas como a madeira, obrigando o sacrifício de árvores sem preocupação com a reposição natural constituem-se, por outro lado, em sério problema ambiental. A não ser que técnicas de manejo florestal e desenvolvimento sustentável sejam postas em vigor, este tipo de coleta indiscriminada resulta em devastação de ecossistemas e aceleração do efeito estufa. Eventualmente esses materiais poderiam ser substituídos por fibras (Savastano Jr. *et al.*, 1997).

II.3.2.1 – FIBRAS VEGETAIS MAIS UTILIZADAS NA PRÁTICA

II.3.2.1.1 – Sisal

O Sisal, *Agave Sisalana Perrine*, figura 7, é uma planta originária do México. Sua difusão pelo Brasil ocorreu aproximadamente na década de 20, inicialmente no estado da Paraíba e somente no final da década 30 foi difundido na Bahia. Atualmente, o Brasil é o maior produtor de sisal do mundo e a Bahia é responsável por 80% da produção da fibra nacional.



Figura 7 – Planta de sisal

O sisal teve seu apogeu econômico durante a crise do petróleo nas décadas de 60 e 70. A utilização do sisal declinou devido ao aparecimento das fibras sintéticas, porém a necessidade de preservação da natureza e a forte pressão dos grupos ambientalistas vêm contribuindo para o incremento da utilização de fios naturais.

O ciclo de transformação do sisal em fios naturais tem início aos 3 anos de vida da planta, ou quando suas folhas atingem até cerca de 140 cm de comprimento

que podem resultar em fibras de 90 a 120 cm. As fibras representam apenas 4 a 5% da massa bruta da folha do sisal. As folhas são cortadas a cada seis meses durante toda a vida útil da planta que é de 6 a 7 anos. Ao final deste período é gerada uma haste, a flecha, de onde surgem as sementes de uma nova planta (Costa e d'Almeida, 1999).

O sisal pode ser colhido durante todo o ano. Os principais produtos derivados são os fios biodegradáveis utilizados em artesanatos; no enfardamento de forragens, em cordas de várias utilidades, inclusive navais; torcidos; terminais e cordéis. O sisal também é utilizado na produção de estofados, pastas para indústria de celulose, tequila, tapetes decorativos, remédios, biofertilizantes, ração animal, adubo orgânico e sacarias. As fibras de sisal podem ser utilizadas também na indústria automobilística, substituindo a fibra de vidro.

Uma fibra sintética pode demorar até 150 anos para se decompor no solo, enquanto a fibra do sisal, em meses, torna-se um fertilizante natural.

Os resíduos mais abundantes acontecem no desfibramento. Cada dez toneladas de fibra verde antes da posterior secagem, que reduz a sua massa a menos da metade a ser comercializada, dá origem a três toneladas de bucha, assim chamada a fibra de menor comprimento, que se concentra na base da folha do sisal. Esse resíduo, praticamente sem uso, encontra-se disperso nas pequenas unidades de produção, a maior parte delas culturas entre 30 ha e 100 ha (Mattoso *et al.*, 1997).

Outros resíduos de interesse para a construção civil, denominados de refugo, bucha branca e fibras curtas, são aqueles resultantes do beneficiamento e da produção de fios e cordas. Trata-se de fibras de diversos comprimentos, quase isentas de pó, sem tratamento químico e consideradas como subprodutos, em decorrência do baixo valor de mercado. Já a fabricação de "baler twine" (fio agrícola para exportação), cuja produção em 1996 pelas sete maiores empresas do setor ultrapassou a marca de 36 mil toneladas (fonte: Cosibra PB, 1996), origina outro tipo de bucha e fibras muito curtas (comprimento inferior a 1 cm), impregnadas com emulsão à base de óleo mineral na proporção de 16% em massa de fibra. Para uso em compósitos, esse tratamento tem o aspecto positivo de reduzir a absorção de água pela fibra, porém estudos são necessários quanto à observação das condições de aderência fibra-matriz, interferência no desempenho de aglomerantes e combustibilidade. A produção de tapetes, um nicho de mercado promissor para o

sisal brasileiro, também é fonte de resíduos sem qualquer valor comercial e com potencialidade de aproveitamento (FAO, 1996).

II.3.2.1.2 – Coco

O coco (*cocos nucifera*) é um dos maiores cultivos de regiões costeiras do Brasil. Dele pode-se obter a água (água de coco), a "carne" (para a indústria alimentícia), o óleo, o carvão e outros produtos derivados. A fibra de coco, obtida da casca do coco, antes tida como lixo, agregada com látex (caucho) que é extraído da seringueira (*Hevea brasiliensis*), uma espécie nativa da bacia amazônica, serve também à fabricação de peças para a indústria automobilística e produtos derivados.

O uso da fibra de coco é particularmente adaptado para jardinagem como antifungo. Como o material é completamente homogêneo, composto de micro-esponjas que absorvem e guardam até oito vezes seu próprio peso, é um excelente retentor de água, permitindo assim, a hidratação e a aeração das plantas.

As mantas de fibra de coco, apresentadas na figura 8, possuem várias gramaturas fofas ou prensadas em fibra de coco com látex para diversos usos como: proteção de encostas contra erosão do solo, sementeira, filtros industriais, porta copos, jogo americano e toalhas, estofados, decoração de ambientes, divisórias com gesso, forração, tapete, anti-ruído para cabines de som, etc. Além disso, são recicláveis, biodegradáveis, não deformáveis, duráveis e contém tanino, um fungicida natural.



Figura 8 – Manta de fibra de coco (retirado de [http //www.bolsamazonia.com](http://www.bolsamazonia.com)).

A agroindústria brasileira dessa fibra, com produção de artigos têxteis superior a 5,4 mil toneladas em 1995, pode originar fibras de 1 a 3 cm (comprimento

considerado ideal para reforço de matrizes cimentícias) hoje pouco direcionadas a outras aplicações. É notória a ociosidade da capacidade instalada de produção de fibras, com plantas paradas ou trabalhando com menos da metade de seu potencial produtivo.

II.3.2.1.3 - ALGODÃO

O algodoeiro (*Gossypium sp.*), apresentado na figura 9, é uma planta originária de regiões tropicais e subtropicais, necessitando, para produzir economicamente, de precipitações acima de 450mm, bem distribuídas, temperatura média do ar superior a 20°C e de pouca ou nenhuma nebulosidade, isto é dias bem ensolarados, especialmente na fase de maturação e abertura dos frutos.

O algodoeiro, produtor de fibra longa e extralonga, é explorado tradicionalmente no Nordeste brasileiro, dependendo das condições de cultivo e da colheita, se pouco ou muito precoce; é uma planta perene, que produz economicamente por quatro a cinco anos.

As fibras resíduos são bastante curtas (comprimento inferior a 5 mm), o que as direciona para reforço de pastas; além disso, são disponíveis a preço relativamente baixo e de forma concentrada geograficamente, junto aos centros geradores (Savastano Jr. ., 1997).



Figura 9 – Algodoeiro de regiões tropicais e subtropicais

II.3.2.1.4 - CELULOSE

Grandes áreas têm sido plantadas com florestas de eucalipto. São florestas

de rendimento, geralmente em propriedades particulares, e cuja exploração racional visa satisfazer à demanda de madeiras, cada vez mais difícil de atender, frente à destruição maciça das florestas nativas. Usinas siderúrgicas e indústrias de papel, entre outras, procuram garantir o suprimento adequado de matérias primas pela execução de grandes plantios cuja rotatividade do corte lhes assegure a perenidade dos empreendimentos. O reflorestamento com eucalipto tem se revelado promissor nos solos profundos, permeáveis e de limitada fertilidade.

A partir do eucalipto, é obtida a celulose de fibra curta, cujas exportações hoje estão direcionadas a todo mercado internacional para a produção de papel de imprimir e escrever. A celulose de eucalipto, uma árvore de crescimento rápido no Brasil, é alternativa para a celulose de fibra longa de pinus, árvore que na Europa só atinge o ponto de corte em 30 anos, período quatro vezes maior que o do eucalipto brasileiro.

Existe uma celulose brasileira. É um produto típico, quase exclusivo, como pode ser o álcool combustível. É uma celulose única, padronizada, competitiva em custos e muito bem aceita internacionalmente por suas características de opacidade e firmeza. Sua matéria-prima é o eucalipto, árvore originária da Austrália. Seu destino prioritário é o papel branco para imprimir e escrever e os papéis sanitários. Com a celulose brasileira, se produz o melhor papel para impressão eletrônica oferecido no mercado.



Figura 10 – Árvores onde se obtém a celulose

II.3.2.1.5 – RAMI

O rami é uma cultura permanente com duração de cerca de 20 anos. No entanto, uma lavoura média produz cerca de nove anos, contando a partir do

segundo ano, com máximos rendimentos entre as idades de três a cinco anos, depois dos quais entra em processos de rendimento decrescente.

Da planta do rami podem ser feitos até 4 cortes anuais. A colheita é realizada em 2 ou 3 semanas, após este período as fibras perdem a qualidade. A qualidade e o rendimento de fibra, por sua vez, dependem do corte, da variedade da planta e de fatores climáticos.

A fibra do rami, pertencente à família das fibras longas, tem em média 150 a 200 milímetros de comprimento, a exemplo do linho, juta, sisal e cânhamo. Apresenta alta resistência, sendo considerada três vezes superior à do cânhamo, quatro vezes à do linho e oito vezes à do algodão. O processo de beneficiamento é constituído da descorticação e da desgoma. A primeira etapa é feita ainda no campo, através de máquinas desfibradoras ou descortificadoras. Já a desgomagem é feita nas indústrias via processos químicos. Em termos de processo produtivo, esta cultura apresenta baixo padrão tecnológico, sendo bastante intensiva no uso da mão-de-obra, da qual exige muito esforço físico.

O rami, mostrado na figura 11, pode ser utilizado em diversos segmentos: fabricação de tecidos, cordas e barbantes, como também pode gerar a celulose para a produção de papel moeda, devido à sua resistência. Além disso, pode ser empregado na fabricação de mangueiras, pneus, fios de pára-quadras, etc. O rami é mais abrasivo que o linho, de forma que os tecidos são mais ásperos e menos agradáveis ao uso, embora essas características possam ser bastante minimizadas através de processos de acabamento e/ou misturas com algumas fibras sintéticas.

Os resíduos de amaciamento, apesar de sem valor comercial, são utilizados como adubo orgânico nas próprias lavouras de produção; assim, o aproveitamento dessa fibra deve ser acompanhado de reformulação das práticas de cultivo. Por outro lado, a agroindústria do rami carece de utilizações alternativas para seus produtos e subprodutos, haja visto a grande concorrência de fibras naturais e sintéticas (Savastano Jr. *et al.*, 1997).



Figura 11 – Rami

II.3.2.1.6 – BANANA

A palha e o fio da bananeira são produzidos, conforme mostrado na figura 12, a partir das bainhas foliares extraídas do pseudocaule. O pseudocaule é a parte da bananeira que equivale a seu tronco e as bainhas são as camadas que formam o pseudocaule.



Figura 12 – Produção da palha e do fio de bananeira

O corte do pseudocaule é prática adotada no sistema de cultivo da banana, porque uma bananeira pode dar frutos apenas uma vez. Novos frutos são gerados pelos filhotes que brotam da bananeira-mãe e que nascem ao redor desta. Depois da colheita da banana costuma-se retirar a bananeira-mãe, cortando o pseudocaule de modo a dar espaço para o crescimento dos filhotes. O corte é feito cerca de três palmos do chão, tomando-se os devidos cuidados para não machucar os filhotes. A palha de bananeira é obtida a partir de tiras extraídas das bainhas do pseudocaule.

A confecção de tapetes, bolsas, jogos americanos, cestas, sacolas, chapéus, cortinas e esteiras têm sido uma das alternativas ecologicamente sustentáveis, socialmente justas e economicamente viáveis para a utilização dos resíduos de bananeira e conseqüente geração de empregos.

Conforme reportado por Nolasco (1997), o potencial produtivo destas fibras de excelente qualidade é muito grande e as regiões geradoras estão relativamente próximas de grandes centros populacionais. No entanto, atualmente a fibra ainda não é extraída do pseudocaule, em escala comercial, o que indica que sua utilização, como reforço de compósitos, é viável apenas em médio prazo (Savastano Jr. *et al.*, 1997).

II.3.3 - Caracterização das Fibras

As características macroscópicas de maior interesse, no estudo das fibras, são aquelas inter-relacionadas com o comportamento dos compósitos resultantes. Assim, costumam ser de interesse as seguintes propriedades físicas e mecânicas das fibras vegetais (Sosa Griffin, 1994; Agopyan, 1991):

- Dimensões. A relação entre comprimento e diâmetro das fibras é fator determinante na transferência de esforços para a matriz. Outro ponto interessante é a seção transversal irregular das fibras vegetais, bem como seu aspecto fibrilado (estrias no sentido longitudinal), que exercem influência positiva na ancoragem dessas fibras, junto a matrizes frágeis.
- Volume de vazios e absorção de água. Em razão da grande porcentagem volumétrica de vazios permeáveis, a absorção é muito alta já nos primeiros instantes de imersão. Como consequência direta, advêm interferência negativa na relação água/aglomerante da matriz, intumescimento e posterior retração da fibra. Por outro lado, o elevado volume de vazios contribui para menor peso, maior absorção acústica e menor condutibilidade térmica dos componentes obtidos.
- Resistência à tração. Semelhantes, em média, entre si.
- Módulo de elasticidade. As fibras vegetais classificam-se como de baixo módulo, se comparadas às matrizes cimentícias (módulo entre 20 e 30 GPa), fator determinante para seu emprego em componentes construtivos que trabalham com elevada absorção de energia e resistência a esforços dinâmicos.

A partir de suas propriedades físicas e mecânicas, possibilidade de cultivo no Brasil, custo e durabilidade no ambiente natural, algumas fibras mostram-se mais adequadas. Estas fibras estão caracterizadas na tabela 3. Por se tratar de produto natural, as características das fibras apresentam grande variabilidade, com coeficientes de variação freqüentemente superiores a 50%.

A utilização de fibras naturais celulósicas em compósitos é um mercado bastante promissor, principalmente pelo fato de as fibras serem fontes de captação de dióxido de carbono na atmosfera, principal gás do efeito estufa.

A composição química das fibras naturais tem sido estudada por muitos pesquisadores (d'Almeida *et al.* 1999). Entretanto, pode-se encontrar uma grande variação dessas composições para cada tipo de fibra conforme pode ser observado na tabela 4 (Young, 1997).

Tabela 3 - Características físicas e mecânicas de algumas fibras vegetais

Propriedades	Massa espec. real (g/m ³)	Absorção máxima (%)	Alongam. na ruptura (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elastic. (GPa)
Coco (Cocos Nucifera)	1177	93,8	23,9 - 51,4	95 - 118	2,8
Sisal (Agave sisalana)	1370	110,0	4,9 - 5,4	347 - 378	15,2
Malva (Urena lobata)	1409	182,2	5,2	160	17,4
Celulose para papel imprensa (Pinus elliottii - princ.)	1200 - 1500	400	nd	300 - 500	10 - 40
Bambu (Bambusa vulgaris)	1158	145	3,2	73 - 505	5,1 - 4,6
Piaçava (Attalea funifera)	1054	34,4 a 108	6	143	5,6

Fonte: Agopyan e Savastano Jr. (1997)

Tabela 4 - Composição química de algumas fibras naturais (%)

Fibra	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Piaçava	29	11	45
Bagaço	48	22	20
Bambu	35	15	27
Cana	45	20	23
Linho	60	16	4
Juta	60	15	16
Cânhamo	67	16	8
Rami	69	13	1
Cânhamo de manilha	63	20	6
Sisal	60	12	10
Madeira	45	22	25

II. 4 – PIAÇAVA: UMA FIBRA COM GRANDE POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO

A piaçava pertence à família das palmeiras. As palmeiras são, em regra, arborescentes, raras vezes trepadeiras ou acaules, com raízes adventícias basilares. Essencialmente tropicais, as palmeiras distinguem-se pela importância que desempenham na economia de certas populações dessas regiões.

As palmeiras, em geral, são plantas muito úteis, tanto pelo valor ornamental, como comercial e industrial. Entre as utilidades mais importantes, citam-se: cera vegetal, óleos diversos, azeite comestível, materiais para construção e outras finalidades como: marfim vegetal para fabrico de botões, frutos para confecção de doces, palmito para alimentação, fibras para diversos fins, e outros.

Alguns dados da região agrícola de Valença BA, figura 10, em 1996 mostram uma produção de piaçava, mormente extrativa de 3,3 mil toneladas, 140 unidades produtivas e produtividade média de 480 kg de fibra bruta/(ha.ano). Na fase de limpeza e penteamento da fibra, cerca de 30% de refugo, atualmente queimado ao ar livre, poderiam ser aproveitado, desde que separado da palha. Isso poderia constituir em uma complementação de receita para os colhedores de piaçava, que recebem o equivalente a US\$ 0.55/kg de fibra limpa. Outro resíduo de fácil aproveitamento advém das fábricas de vassoura, onde se descarta grande parte das fibras com menos de 50 cm de comprimento (John, 1996).

Um catador de piaçava ganha 80 centavos por arroba, cerca de 15 quilos, suficiente para fazer de 4 a 10 dúzias de vassouras, dependendo do tipo.

Quanto mais comprida a fibra, mais valiosa. Um facho (rolo de fibras em estado bruto) vale de 9 a 10 reais. É um trabalho árduo feito apenas com um facão. Já um mondongo (rolo de qualidade superior, já beneficiado) chega a custar de 19 a 20 reais.

A piaçava desenvolve-se bem em climas quentes (24°C) e sempre úmidos (umidade relativa do ar acima de 80%), conforme mostrado na figura 13 Existem duas espécies de piaçava: a *Attalea funifera* Mart, encontrada na Bahia e conhecida como piaçava da Bahia, e a *Leopoldina piassaba* Wallace, piaçava do Pará, originária do alto rio Negro, Amazonas, e do norte do Pará. Elas pertencem à família das palmáceas (Moreau, 1997). Ambas nativas do Brasil são as principais fornecedoras da piaçava do comércio.

A piaçava do Pará tem textura bem mais macia e de maior valor comercial. As folhas são achatadas e sua fibra é flexível e mais elástica. Já a piaçava da Bahia tem a vantagem de ser impermeável, de conservar sua elasticidade quando umedecida e de formar fibras mais longas.(Vinha, 1997)



Figura 13 – Principais regiões produtoras de piaçava.

As piaçaveiras exploradas na Bahia para a produção de fibras são, em sua totalidade, plantas crescendo em estado espontâneo. Quase toda a produção baiana provém de piaçavais denominados “cultivados” ou “beneficiados”, que não passam de bosques nativos dessas palmeiras em que a mata foi devastada para dar maior arejamento às plantas. Trata-se, portanto, de indústria extrativa não existindo culturas da palmeira piaçava propriamente dita.

Não há estatísticas confiáveis sobre a cultura, já que é praticamente impossível controlar a produção, muito menos a ocupação e o modo de utilização da mão de obra. Os produtores de piaçava distinguem na piaçaveira três períodos de crescimento:

1. período da patioba: a palmeira é nova, produz poucas fibras curtas;
2. período de bananeira: as folhas ou palmas são altas, de pecíolo longo, dando boa fibra, porém o palmito ainda encontra-se enterrado;

-
3. período de coqueiro: a piaçaveira formou estirpe ou tronco elevado acima do solo. As folhas são algo declinadas, os pecíolos menos alongados e a fibra, embora mais abundante, é mais curta.

A piaçava cortada, observadas as exigências concernentes a cor, flexibilidade, teor de umidade, estado de limpeza e mistura de fibras, é classificada em três categorias: grossa, média e fina. A piaçava em molhos e a piaçava cortada são enfardadas em fardos, respectivamente, de 60 e 50 quilos.

A figura 14 mostra a piaçaveira adulta e as fibras já separadas e enfardadas.



Figura 14 – (a) fibras já enfardadas; (b). piaçaveira

A fibra da piaçava da Bahia é resistente, rígida, lisa, de textura impermeável, variando na cor de marrom claro a marrom vermelho escuro e, na forma, desde cerca de 5 mm de diâmetro, na base, até a espessura de um fio de cabelo na extremidade superior, tendo em média 1,1 mm de espessura e alcançando 3,5 metros de comprimento. Além disso, conservam sua elasticidade quando umedecidas. Sua utilização na indústria de escovas abarca amplo campo, desde escovas de lavar roupas até escovas de varrer para serviços pesados como vassouras mecânicas de limpeza de ruas e cordas marítimas.

II.5 - MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA MATRIZ DE COMPÓSITOS

Os materiais poliméricos não são tão novos como muitos imaginam, eles têm sido usados desde a Antiguidade. Contudo, nessa época, somente eram usados materiais poliméricos naturais. A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Nessa época começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais. Somente no início do século XX os processos de polimerização passaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Tais processos estão sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e baratos, graças à uma engenharia molecular cada vez mais complexa (Rosato,1982).

Os polímeros destacam-se pela sua facilidade de conformação, baixa massa específica e, na maioria dos casos, alta resistividade elétrica. Suas estruturas possuem ligações químicas covalentes, originando macromoléculas que podem ser coesas entre si através de ligações de Van de Waals. Quando submetidos à temperaturas superiores a temperatura particular de fusão o polímero, sofre mudanças em seu estado físico, ou ainda suas macromoléculas podem estar coesas por ligações através de ponte de hidrogênio ou ligações cruzadas. Neste último caso apresentam maior resistência térmica (Callister, 2000; Van Vlack, 1984).

Os polímeros puros são muitas vezes conhecidos como resinas poliméricas. As principais resinas utilizadas em painéis artificiais de madeira são: fenol-formaldeídos, aminas com destaque para poliéster e epóxi (Ullmann's Encyclopedia, 2002) sendo estas as mais comuns comercialmente (Encyclopedia of Chemical Technology, 1998).

Os produtos obtidos com resinas fenólicas são menos solúveis em água, porém a sua cor enegrecida oferece menor possibilidade de padronagem para construção civil (Askeland, 1985). Já os produtos obtidos com resinas uréia-formaldeído (UF), embora solúveis em água dominam a produção de painéis de madeira. As resinas melaminas-formaldeídos não são solúveis em água e formam os plásticos com maior resistência a abrasão sendo usados para produção de utensílios domésticos (pratos, mesas, etc.). Seu mercado, entretanto, é reduzido devido ao seu alto custo (Encyclopedia of Chemical Technology, 1998).

Nos painéis de partículas de bagaço, as partículas se aglutinam com diversos tipos de resinas, de acordo com o seu destino final. Para a indústria de móveis e outras aplicações em interiores se emprega a resina uréia-formaldeído (UF), sendo que as resinas fenólicas e as de melamina são utilizadas, geralmente para painéis que serão expostos a altos níveis de umidade e em exteriores. A nível mundial se vem estudando vários métodos para diminuição do conteúdo de formaldeído nos painéis produzidos com resina UF, pela toxicidade que a mesma provoca (Encyclopedia of Chemical Technology, 1998).

A tabela 5 apresenta as condições de moldagem das principais resinas empregadas para fabricação de compósitos, segundo a NBR 9572/1986.

Tabela 5 - Condições de Moldagem de Algumas Resinas Termorrígidas

Materiais Para Moldagem	Temperatura Para Moldagem (°C)	Pressão Para Moldagem (MPa)	Tempo De Cura/mm de Espessura (S)
Fenoplásticos	160	10-40	30-60
Uréia com cargas de celulose ou serragem	140-150	15-30	30-60
Melamina com cargas de celulose ou serragem	150-160	15-35	30-60
Melamina com carga fibrosa grosseira	140	30-50	30-60
Resina poliéster com carga fibrosa	150-160	5-30	30-45
Resina epóxi com carga fibrosa	150-170	5-30	30-60

Fonte: NBR 9572/1986

A tabela 6 ilustra as principais características e limitações das resinas termorrígidas de largo emprego mais comumente utilizadas (Murphy, 1998).

A resina poliéster constitui-se em um dos polímeros termofixos mais largamente usados na indústria devido a sua grande versatilidade e boas propriedades mecânicas a um custo relativamente baixo (Mallick, 1993). A resina poliéster apresenta ainda boa estabilidade dimensional e é de fácil manuseio.

Tabela 6 - Principais Características e Limitações das Resinas Termorrígidas

RESINA	CARACTERÍSTICAS	LIMITAÇÕES
Epóxi	<ul style="list-style-type: none">- excelente propriedade em compósitos- muito boa resistência química e propriedades elétricas- boas propriedades térmicas- baixa contração na cura	<ul style="list-style-type: none">- longos ciclos de cura- melhores propriedades obtidas em altas temperaturas de cura
Fenólica	<ul style="list-style-type: none">- ótimas propriedades térmicas- boa resistência ao fogo- boas propriedades elétricas	<ul style="list-style-type: none">- cor
Poliéster	<ul style="list-style-type: none">- amplamente utilizada- fácil uso- cura a temperatura ambiente- ótimas propriedades em compósitos- boa resistência química- boas propriedades elétricas	<ul style="list-style-type: none">- emissão de estireno- contração durante a cura- inflamável
Poliuretano	<ul style="list-style-type: none">- boas propriedades em compósitos- muito boa resistência química- alta dureza (resistência ao impacto)- boa resistência a abrasão	<ul style="list-style-type: none">- cor- isocianetos como agentes de cura
Silicone	<ul style="list-style-type: none">- ótimas propriedades térmicas- excelente resistência química- ótimas propriedades elétricas- resistente a hidrólise e oxidação- boa resistência ao fogo- não tóxico	<ul style="list-style-type: none">- adesão- longos ciclos de cura- cura somente a altas temperaturas

II.6 - CONSIDERAÇÕES SOBRE COMPÓSITOS DE PIAÇAVA

Após exaustiva tentativa em se obter informações sobre compósitos poliméricos com carga de piaçava, nada foi encontrado, o que torna o tema do presente projeto original. Devido à potencialidade desta fibra trata-se de um tema que necessita de pesquisa.

Segundo Leão que, em 1997, através da UNESP (Universidade do Estado de São Paulo) e da ABPOL (Associação Brasileira de Polímeros) reuniu trabalhos realizados mundialmente, os compósitos lignocelulósicos com matriz polimérica estão associados a uma área da ciência dos materiais em crescente expansão.

Em princípio, as fibras naturais em abundância no nosso país, através de investimentos em novos materiais compósitos, poderiam conter o êxodo rural e

impulsionar o crescimento econômico no setor agrícola.

A ISO 14000 dá a esses compósitos a chance de serem considerados não somente como uma alternativa isolada, mas também uma estratégia para reduzir problemas ambientais.

Além disso, a atual evolução da população humana tem mostrado que, em um futuro próximo, haverá uma crise extremamente acentuada em consequência da degradação e destruição dos recursos naturais que são a base da sustentabilidade de seu sistema produtivo.

Assim é cada vez mais necessário falar-se de meio ambiente e, portanto, em novas formas de atuação no que se refere a matérias primas renováveis. Dessa forma essa pesquisa visa oferecer uma nova alternativa para o aproveitamento de resíduos de fibra vegetal em um novo produto.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

Neste capítulo estão apresentados os materiais utilizados nos compósitos piaçava/poliéster investigados, bem como os métodos de fabricação, ensaios e caracterização.

Para que se tenha uma idéia geral das alternativas de produção de materiais compósitos a partir de resíduos de fibras de piaçava, a figura 15 mostra o diagrama com o fluxo de processamento que serviu de base para a metodologia empregada neste trabalho.

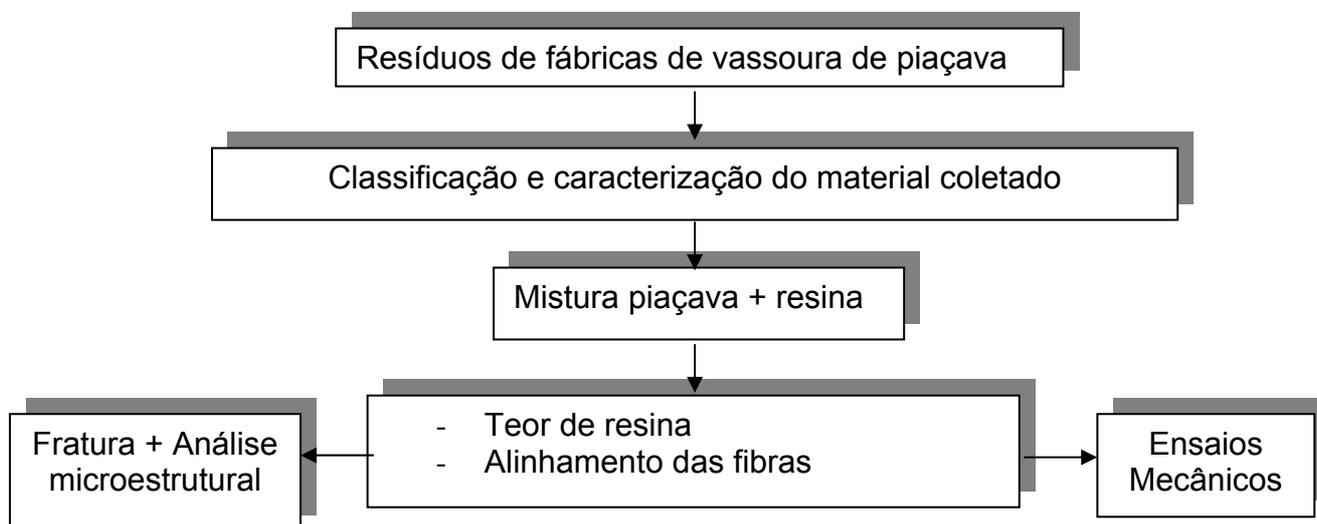


Figura 15 - Fluxo de processamento do compósito de piaçava.

III. 1 – MATÉRIAS PRIMAS

Os produtos primários que se constituíram na matéria prima para produção dos compósitos foram:

- como carga: piaçava, da espécie *Attalea funifera Mart*
- como matriz: resina poliéster insaturada ortoftálica,
- como catalisador:: base de metil-etil cetona.

III. 1.1 – Piaçava

As fibras de piaçava empregadas neste trabalho são, em sua totalidade, provenientes do sul da Bahia. Esta informação foi obtida diretamente em indústrias da Região Norte Fluminense. A partir destas informações, foi procedida a

classificação desses resíduos agroindustriais, com base nos seguintes critérios: classificação dos resíduos em relação ao seu comprimento e caracterização físico-química e mecânica das fibras da piaçava (Valle, 1995).

III. 1.1.1 – Caracterização Físico-Química

III. 1.1.1.1 – Determinação da Densidade

A densidade da fibra da piaçava foi determinada através da relação:

$$\rho = \frac{P}{V}$$

onde:

- ρ = densidade (g/cm³);
- P= peso do corpo de prova (g)
- V= volume do corpo de prova (cm³).

Foram analisados seis lotes de piaçava com quinze corpos de prova em cada lote, variando o comprimento da piaçava em cada lote.

III. 1.1.1.2 – Análise Química

A informação mais importante de um material é certamente sua composição química, geralmente o primeiro item da lista de especificações a ser satisfeito.

As técnicas utilizadas na análise da piaçava foram: difração de raios-X, espectrofotometria de absorção atômica, espectrometria de fluorescência de raios-X e teor de celulose e lignina pelo método de Van Soest.

III. 1.1.1.2.1 – Difração de raios-X

A estrutura cristalina e a composição química das fibras foram inicialmente determinadas através da difração de raios-X. Para realizar a análise, uma amostra da fibra de piaçava foi calcinada a 400°C, por duas horas. A varredura da amostra foi efetuada com 2θ variando de 5 a 125°, com passo de 0,05°, com radiação K_{α} do Cu. A voltagem aplicada foi de 35 kV e a corrente de 40 mA.

III. 1.1.1.2.2 – Espectrofotometria de Absorção Atômica

Para a análise química da piaçava foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção atômica, através da qual, após a oxidação do material pela digestão nítrico-perclórica, o elemento é quantificado por espectrofotômetro de absorção atômica com lâmpada de catodo oco.

As amostras foram preparadas para análise segundo a seguinte seqüência:

- Lavar as fibras em água destilada e detergente, seguindo-se o enxágüe também em água destilada e colocadas sobre papel absorvente para secagem.
- Acondicionar as amostras em sacos de papel perfurados e, em seguida, colocar em estufa com circulação forçada de ar, com temperatura variando entre 65° e 70°C.
- Após a secagem, as amostras são moídas em moinho de aço inoxidável para evitar contaminação.
- Acondicionar as amostras moídas em frascos de vidro

III. 1.1.1.2.3 – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Nas análises por fluorescência de raios-X o preparo das amostras é um fator muito importante, uma vez que se trata de uma técnica que atinge apenas a superfície da amostra.

Para a execução das análises a piaçava foi moída até obtenção de tamanho de partículas com diâmetro médio de 1mm e colocada no porta-amostras do equipamento. O aparelho utilizado (EDX 700 marca Shimadzu) está mostrado na figura 16. Deve-se ressaltar que o tamanho da partícula, rugosidade superficial e contaminação durante a preparação da amostra são fatores que podem induzir erros nos resultados.

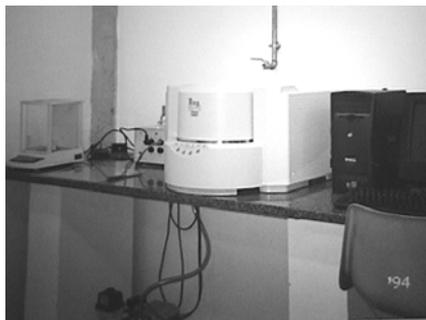


Figura 16- Aparelho de fluorescência de raios-X, EDX 700 marca Shimadzu

III. 1.1.1.2.4 – EDS

A espectrometria de raios-X é um método de análise elementar não-destrutivo que se baseia no fato de que os elementos químicos emitem radiação característica quando são sujeitos a excitação apropriada. Essa excitação, que pode ser provocada pelo impacto de partículas aceleradas (elétrons, prótons, partículas alfa ou íons) ou pela incidência de radiação proveniente de um tubo de raios X ou de uma adequada fonte radioativa, é devida à transferência de energia da radiação ou das partículas incidentes para os elétrons internos dos átomos e resulta na ejeção desses mesmos elétrons. A distribuição dos elétrons nos átomos assim ionizados não está em equilíbrio e, num intervalo de tempo muitíssimo curto, os átomos voltam ao seu estado normal, através da transição de elétrons dos níveis mais exteriores para os níveis mais interiores, fenômeno que é acompanhado pela emissão de raios X, os quais podem ser detectados com equipamento apropriado.

A energia desses raios X está relacionada com a diferença energética entre os níveis envolvidos nas transições e toma valores característicos para cada elemento. Por comparação com as tabelas disponíveis, é assim possível identificar os elementos presentes nas amostras analisadas. Por outro lado, a intensidade dos raios-X emitidos desse modo com certas energias pode ser relacionada com a concentração dos elementos responsáveis por essas emissões.

Esta análise foi obtida paralelamente a caracterização morfológica da fibra realizada em microscópio eletrônico de varredura.

III. 1.1.1.2.5 – Determinação do Teor de Celulose

Para determinação do teor de celulose e lignina foi utilizado o método de Van Soest (1963), um dos vários métodos utilizados para esta determinação em vegetais. Este método é baseado na separação das diversas frações constituintes da fibra, por meio de reagentes específicos, denominados detergentes.

Assim, por meio de detergente neutro, é possível separar o conteúdo celular (solúvel em detergente neutro), da parede celular (insolúvel em detergente neutro), também chamada de fibra em detergente neutro (FDN) que é constituído basicamente, de celulose, lignina e hemicelulose.

Continuando o fracionamento um detergente ácido específico solubiliza o conteúdo celular e a hemicelulose, obtendo-se um resíduo insolúvel no detergente

ácido, denominado fibra em detergente ácido (FDA), constituída em quase sua totalidade de lignocelulose. Finalmente por meio de reagentes (H_2SO_4 72%) a lignina é solubilizada, completando-se deste modo o fracionamento dos constituintes da fibra. A celulose será conhecida por diferença de pesagens. O Método de Van Soest apresenta vantagens em relação a outros, em virtude de sua maior precisão (Van Soest e Wine, 1968; Rowland, 1994).

III. 1.1.1.3 – Análise Térmica: TGA- DTA

A estabilidade térmica das fibras foi avaliada através de análise termogravimétrica (TGA). A utilização desta técnica teve como objetivo fornecer informações quantitativas sobre a decomposição térmica da fibra da piaçava. A análise por TGA envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura) ou do tempo a uma temperatura constante (isotérmico). Ao sofrer degradação, o material perde massa sob a forma de produtos voláteis sendo essa perda acompanhada e registrada pelo equipamento através da curva de decomposição térmica do material.

Diversos fatores podem afetar os resultados obtidos pela TGA dentre eles o tamanho da amostra, a atmosfera da câmara, a velocidade de aquecimento, entre outros. Sendo assim, o relato da temperatura de degradação de um material deve ser complementado pela indicação de velocidade de aquecimento usada na análise. É necessário se fixar uma mesma velocidade de aquecimento para analisar e comparar materiais distintos.

Para a execução das análises, a piaçava foi moída até obtenção de tamanho de partícula em torno de 1mm. Foi utilizado o equipamento TA Instruments Systems DSC 2910, mostrado na figura 17.

A temperatura máxima dos ensaios foi de 800°C. Foram feitas três repetições. Os seguintes parâmetros foram utilizados na análise da piaçava:

- Taxa de aquecimento de 10^o/min, partindo da temperatura ambiente até aproximadamente 800°C.
- Atmosferas: Nitrogênio e Oxigênio



Figura 17 - Equipamento de TGA, modelo TA Instruments Systems DSC 2910.

III. 1.1.2 – Caracterização Mecânica

III. 1.1.2.1 – Ensaio de Tração

Com o objetivo de caracterizar as propriedades mecânicas da fibra da piaçava e contribuir para a literatura, já que as informações e valores a respeito destas propriedades são escassas, investigou-se as características da piaçava “in natura”.

Para execução dos ensaios foi utilizada uma máquina de ensaios universal Instron modelo 1101, figura 18, com pressão nas garras pneumáticas de 0,3 MPa, velocidade de 0,1cm/min e capacidade de 100 kN. Os ensaios foram executados segundo os procedimentos recomendados pela norma ASTM D2101. Os resultados de todos os ensaios descritos neste item foram analisados através da estatística de Weibull.

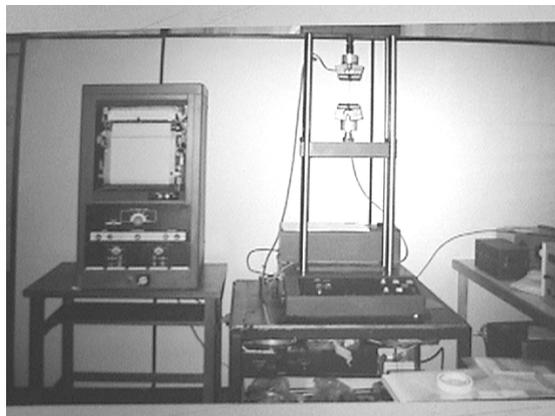


Figura 18 – Máquina de ensaios universal Instron, modelo 1101

Como não foi possível utilizar extensômetros ajustados a fibra durante o ensaio de tração, diversos comprimentos da fibra foram utilizados a fim de medir e corrigir o verdadeiro módulo de elasticidade. Os comprimentos das fibras utilizados foram 15, 25, 50, 80, 120 e 150 mm.

O fato de ocorrer deformação elástica das garras pode dar origem a resultados enganosos das fibras testadas. Para este tipo de fibra não podem ser usados extensômetros mecânicos ou elétricos. Desta forma, faz-se necessária uma correção. Caso esta correção não seja feita, pode-se correr o risco de se relacionar erroneamente o módulo de Young, E , com o comprimento da fibra testada (Guimarães e Chawla, 1978).

Para cada comprimento foram testados 15 corpos de prova. O procedimento adotado para a correção do módulo de elasticidade está descrito a seguir.

III.1.1.2.1.1 – Correção da Contribuição Elástica da Máquina de Ensaio (Guimarães e Chawla, 1978).

A rigidez, k_s , do sistema formado pelo corpo de prova e a máquina de ensaio é determinada por:

$$1/k_s = 1/k_m + 1/E \left(L_0/A_0 \right)$$

onde

- k_m é a rigidez da máquina
- E é o módulo de Young
- L_0 é o comprimento da fibra
- A_0 é a área da seção transversal da fibra

O valor de k_s é obtido a partir da região linear da curva força x deslocamento obtida durante o ensaio e, desta forma, está diretamente relacionada ao valor incorreto do módulo de Young:

$$k_s = P/\Delta l$$

onde: P e Δl são pares coordenados da parte linear da curva força x deslocamento.

Plotando-se este valor em função L_0/A_0 , mantendo-se A_0 constante e variando-se o L_0 , pode-se então determinar os valores de E e de K_m .

Para fibras lignocelulósicas a seção transversal varia. Entretanto, para minimização de erros, cada fibra de piaçava teve sua seção transversal medida por um micrômetro ao longo de seu comprimento. Foram realizadas cinco medidas ao longo de cada fibra. O ajuste pode ser estabelecido pela proximidade dos pontos experimentais a uma linha reta.

III.1.1.2.1.2 – Análise estatística de Weibull das propriedades obtidas através do ensaio de tração (Duarte, 2002; Peres, 2003)

Nomeada em homenagem ao professor sueco Waloddi Weibull, essa distribuição possui uma ampla utilização. Weibull demonstrou a capacidade da distribuição para pequenas amostras e sua flexibilidade para fornecer uma utilidade adequada para uma grande variedade de dados estabelecidos.

A função de densidade de probabilidade de Weibull é definida como (Dodson, 2000):

$$f(t) = \frac{\beta(t - \delta)^{\beta-1}}{\theta^\beta} \exp\left[-\left(\frac{t - \delta}{\theta}\right)^\beta\right], t \geq \delta$$

onde: β = parâmetro de forma,

θ = parâmetro de escala,

δ = parâmetro de localização e

t = propriedade estudada.

Todos os parâmetros acima são contínuos. θ freqüentemente assume valores discretos, porém isto somente é aceitável quando a magnitude é grande o suficiente para que os dados se comportem como sendo contínuos.

Tipicamente, para materiais cerâmicos, β assume valores entre 0,5 e 8. Para a distribuição de Weibull com dois parâmetros, δ assume o valor de zero, e θ é conhecido como vida característica, que no caso é $\theta + \delta$. Assim, a função de probabilidade de Weibull é simplificada para:

$$f(t) = \frac{\beta}{\theta} \left(\frac{t}{\theta}\right)^{\beta-1} \exp\left[-\left(\frac{t}{\theta}\right)^\beta\right], t \geq 0$$

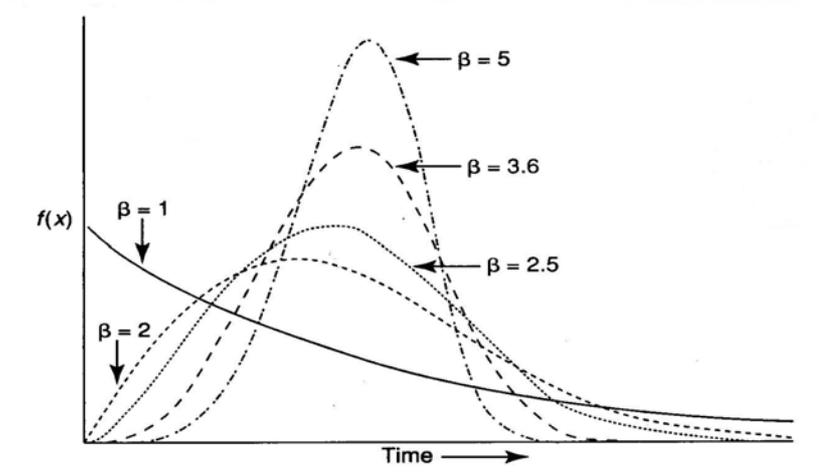


Figura 19 – A Função Densidade de Probabilidade de Weibull

Na figura 19 acima, quando o parâmetro β é igual a 1, a distribuição de Weibull assume a forma da distribuição exponencial; quando $\beta = 2$, a função de Weibull se aproxima da distribuição de Rayleigh; quando $\beta = 2,5$ a função de Weibull se aproxima da distribuição lognormal; quando $\beta = 3,6$ a função de Weibull se aproxima da distribuição normal; e quando $\beta = 5$ a função de Weibull se aproxima da distribuição normal com pico.

A média de Weibull é dada pela seguinte fórmula:

$$\mu = \delta + \theta \Gamma\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)$$

onde: $\Gamma(x)$ é a função gama, obtida pela tabela 7, onde $n = x = 1 + \frac{1}{\beta}$.

Tabela 7 - Tabulação da Função Gama

n	$\Gamma(n)$	n	$\Gamma(n)$	n	$\Gamma(n)$	n	$\Gamma(n)$
1.00	1.000000	1.25	0.90640	1.50	0.88623	1.75	0.91906
1.01	0.99433	1.26	0.90440	1.51	0.88659	1.76	0.92137
1.02	0.98884	1.27	0.90250	1.52	0.88704	1.77	0.92376
1.03	0.98355	1.28	0.90072	1.53	0.88757	1.78	0.92623
1.04	0.97844	1.29	0.89904	1.54	0.88818	1.79	0.92877
1.05	0.97350	1.30	0.89747	1.55	0.88887	1.80	0.93138
1.06	0.96874	1.31	0.89600	1.56	0.88964	1.81	0.93408
1.07	0.96415	1.32	0.89464	1.57	0.89049	1.82	0.93685
1.08	0.95973	1.33	0.89338	1.58	0.89142	1.83	0.93969
1.09	0.95546	1.34	0.89222	1.59	0.89243	1.84	0.94261
1.10	0.95135	1.35	0.89115	1.60	0.89352	1.85	0.94561
1.11	0.94740	1.36	0.89018	1.61	0.89468	1.86	0.94869
1.12	0.94359	1.37	0.88931	1.62	0.89592	1.87	0.95184
1.13	0.93993	1.38	0.88854	1.63	0.89724	1.88	0.95507
1.14	0.93642	1.39	0.88785	1.64	0.89864	1.89	0.95838
1.15	0.93304	1.40	0.88726	1.65	0.90012	1.90	0.96177
1.16	0.92980	1.41	0.88676	1.66	0.90167	1.91	0.96523
1.17	0.92670	1.42	0.88636	1.67	0.90330	1.92	0.96877
1.18	0.92373	1.43	0.88604	1.68	0.90500	1.93	0.97240
1.19	0.92089	1.44	0.88581	1.69	0.90678	1.94	0.97610
1.20	0.91817	1.45	0.88566	1.70	0.90864	1.95	0.97988
1.21	0.91558	1.46	0.88560	1.71	0.91057	1.96	0.98374
1.22	0.91311	1.47	0.88563	1.72	0.91258	1.97	0.98768
1.23	0.91075	1.48	0.88575	1.73	0.91466	1.99	0.99581
1.24	0.90852	1.49	0.88595	1.74	0.91683	2.00	1.00000

Para $\beta < 1$, a média é maior do que $\theta + \delta$, e se aproxima do infinito quando β se aproxima de zero.

Para $\beta = 1$, a média é igual a $\theta + \delta$, e diminui a um valor mínimo quando β cresce e se aproxima de 2.2.

Quando $\beta > 2.2$, a média se aproxima de $\theta + \delta$ à medida que β vai se aproximando do infinito.

A Curva da Banheira representa com freqüência a função falha instantânea, como mostra a figura 20 a seguir:

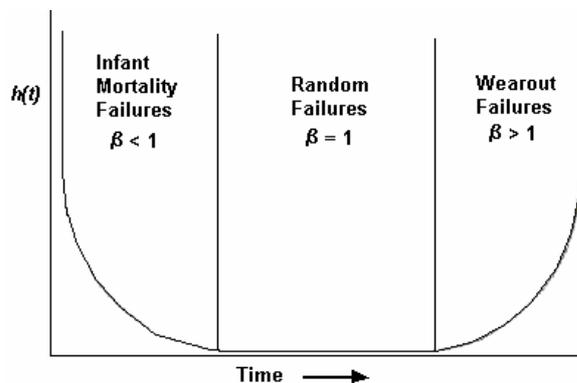


Figura 20 – Curva da Banheira

Quando $\beta < 1$ (taxa de falha decrescente), o intervalo é conhecido como mortalidade infantil. Falhas deste tipo são prematuras e causadas por defeitos no material, materiais inadequados, inspeção e manutenção insuficientes.

Quando $\beta = 1$ (taxa de falha constante), as falhas não dependem do tempo, e o intervalo é conhecido como falha aleatória.

Quando $\beta > 1$ (taxa de falha crescente), o intervalo é conhecido como falha por envelhecimento. Isto significa que quanto mais velho é um componente, mais fácil será sua falha. Isto pode ser evitado pela substituição do componente antes de sua falha e fazendo-se manutenção preventiva.

Para a determinação dos coeficientes que governam a distribuição de freqüências de Weibull, monta-se sobre eixos cartesianos um conjunto de pontos cujas coordenadas são, no eixo das abscissas, o logaritmo neperiano da propriedade estudada, e no eixo das ordenadas, a expressão abaixo:

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

onde $F(t)$ é a função rank principal, que será descrita a seguir.

A partir daí, pode-se obter os valores do módulo de Weibull considerando-o como sendo a inclinação de uma reta que mais adequadamente descreva os pontos, acima definidos, conforme mostra a figura 21.

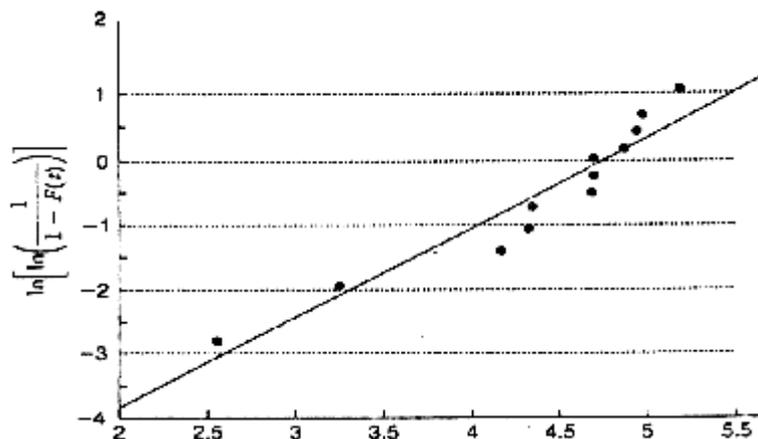


Figura 21 - Gráfico da Probabilidade dos Dados Completos

O método dos mínimos quadrados linear consiste em se traçar uma reta na qual a distância de cada ponto até ela é mínima. O valor da sua tangente é dita então como sendo o módulo de Weibull (Dias, 2002).

As variáveis que devem ser determinadas são denominadas a e b, e isto é feito pela resolução do seguinte sistema:

$$\begin{aligned} an + b \sum x &= \sum y \\ a \sum x + b \sum x^2 &= \sum xy \end{aligned}$$

onde $x = \ln(S_u)$, $y = \ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-F(S_u)}\right)\right)$ e n é o número de amostras.

Assim, podemos dizer que $a = y_0$ (coeficiente linear da reta) e $b = \beta$ (módulo de Weibull). O parâmetro de escala de Weibull θ é então determinado:

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

Outro método seria o da plotagem da probabilidade. Tomando-se o logaritmo da função distribuição cumulativa de Weibull 2 vezes e rearranjando-se, obtém-se a seguinte equação:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F(t)}\right)\right] = \beta \ln(t) - \beta \ln(\theta)$$

Nesta equação, podemos dizer que o termo $\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F(t)}\right)\right]$ é a variável dependente, $\ln(t)$ é a variável independente, β é o coeficiente angular e $\beta \ln\theta$ é a interseção com o eixo y. Então, montando-se o gráfico desta equação, pode-se determinar os parâmetros da distribuição de Weibull.

Antes de se construir esse gráfico, é necessário estimar $F(t)$, e isso é melhor resolvido pela estimação do rank principal, que é dado pela expressão:

$$F(t) = \frac{j}{N+1}$$

onde j é a ordem de falha e N é o tamanho da amostra.

Em diversos materiais cerâmicos (Zanotto e Migliore Jr. 1991), incluindo vidros, os valores do parâmetro β dependem muito do processamento, das inclusões e do grau de acabamento superficial. Geralmente, β possui valores entre 3 e 7, e valores maiores indicam um menor espalhamento.

Esta análise foi realizada tendo como objetivo a avaliação das propriedades mecânicas da fibra obtidas em ensaio de tração.

III.1.1.2.2 – ENSAIO DE PULL OUT

A proposta do ensaio foi avaliar o comportamento da fibra da piaçava embutida na resina poliéster com o objetivo de estudar a adesão entre a fibra e a matriz polimérica e determinar o comprimento crítico para esta fibra.

Os corpos de prova foram preparados vertendo-se a resina poliéster sobre um molde com diâmetro de 10 milímetros e comprimento do embutimento variando de 5 a 40 milímetros (5, 10, 15, 20, 30 e 40 mm) conforme mostram as figuras 22 e 23.

Os materiais fabricados foram, então, testados em uma máquina de ensaios universal Instron, modelo 1101 com 100kN de capacidade e garras pneumáticas, em ensaio de pull-out para determinação da tensão de ruptura. A velocidade de ensaio utilizada foi de 5mm/min, temperatura 23° C e pressão na garra de 0,3 MPa. Em média, 5 corpos de prova foram testados para cada situação analisada.



Figura 22 – Esquema do corpo de prova utilizado no ensaio de pull out, onde L (comprimento do embutimento) variou de 5 a 40 mm.

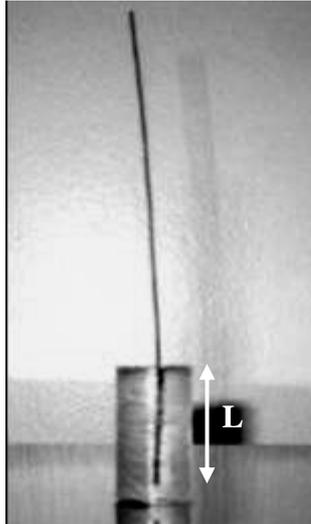


Figura 23 – Corpo de prova pronto para ensaio de Pull Out

III. 1.1.3 – Caracterização Morfológica

Foi feita uma análise morfológica da fibra através de microscopia eletrônica de varredura, MEV, a fim de se interpretar suas propriedades (Young, 1997). Para tal avaliou-se qualitativamente a superfície das fibras longitudinalmente e transversalmente (região de fratura após ensaio de tração). As análises foram feitas em microscópio eletrônico de varredura, modelo Zeiss DSM 960, figura 24. Foi empregada uma voltagem de elétrons de 10-20 kV e usou-se o modo de elétrons secundários.

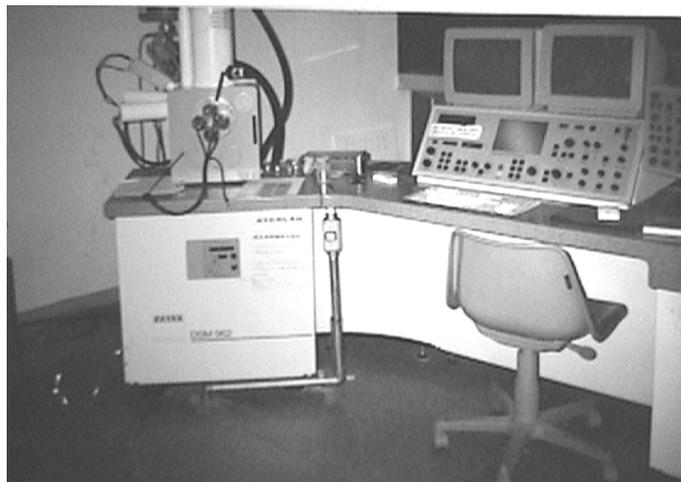


Figura 24 – Microscópio eletrônico de varredura - modelo Zeiss DSM 960

A preparação das amostras para MEV foi feita fixando-se as superfícies de fratura com fita de carbono e cola à base de prata com suportes específicos. As amostras foram em seguida metalizadas com ouro.

III.1.2 – Resinas

A princípio, todas as resinas para madeira são viáveis para o processamento destes compósitos, porém foi dada preferência a resina poliéster pela acessibilidade e fácil manuseio (Campbell, 1994; Satyanarayana *et al.*, 1986).

A resina poliéster encontra-se no grupo das resinas termorrígidas, que uma vez aquecidas atingem um estado de rigidez irreversível. A resina tipo 1 utilizada foi poliéster insaturado ortoftálico, rígido e de alta viscosidade, não sendo solúvel em água. Sua formulação se dá na razão de 10 partes em peso de resina AZ1. 0 para 0,5 partes de endurecedor MEKP Super Butanox M-50.

Já na resina tipo 2, similar a tipo 1, porém menos viscosa e de cor avioletada, duas formulações foram utilizadas: a primeira nomeada de 2A, com a mesma razão estequiométrica da resina tipo 1, e a segunda onde para cada 100 gramas de resina poliéster, foram utilizadas 1g de catalisador e que foi nomeada de resina tipo 2B. Deve-se ressaltar que o excesso de catalisador provocou bolhas na aplicação.

As tabelas 8 e 9 mostram as especificações fornecidas pelos fabricantes das resinas a serem utilizadas.

Tabela 8 - Especificações da resina poliéster tipo 1

Características	Especificações
Viscosidade Brook à 25° C sp 2 / 12 rpm	1,40 – 1,80 (Pa.s)
Gel time à 25° C	10' - 14'
Intervalo simples	Máx. 22'
Pico exotérmico	Máx. 150° C
Índice de acidez	Máx. 30mg KOH/g
Cor	Cristal
Teor de Sólidos	Mín. 70%

TABELA 9 – - Especificações da resina poliéster tipo 2

Características	Especificações
Viscosidade Brook à 25° C sp 2 / 12 rpm	0,45 – 0,65 (Pa.s)
Gel time à 25° C	5 a 10 min.
Pico Exotérmico	170°C
Ponto de Ebulição	>145° C
PH	3 a 4
Cor	avioletada
Teor de Sólidos	Mín. 70%

III.2 – PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

III.2.1– MISTURA E HOMOGENEIZAÇÃO

Os compósitos foram preparados vertendo-se a resina poliéster sobre as fibras dispostas no molde. Foram fabricados compósitos com fração de fibras variando de 10 a 40%, em fração volumétrica sendo as fibras dispostas nos sentidos longitudinais e/ou transversal ao molde.

III.2.2 – PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova de compósitos com 114 x 25 x 6 mm, foram produzidos com a utilização de uma matriz retangular de aço, conforme mostra a figura 25, dimensões propostas pela norma ASTM C674-77, pois não existem normas específicas para compósitos fibrosos.

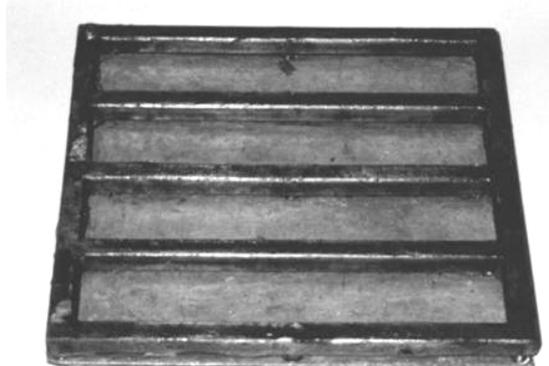


Figura 25 – Matriz empregada na confecção dos compósitos

Razões econômicas e de infra-estrutura laboratorial recomendam o uso de corpos de prova pequenos, porém com dimensões suficientes para a etapa de caracterização das propriedades mecânicas (ASM International, 1992).

III. 2.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os resultados de todos os ensaios descritos neste item foram estatisticamente tratados através da aplicação de média simples e desvio padrão.

Devido a inexistência de normas específicas para o compósito estudado, por tratar-se de um produto novo, optou-se pela utilização da norma NBR-9533 aplicada para determinação da resistência a flexão estática de compensados de madeira.

III. 2.3.1 – CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

III. 2.3.1.1 – ENSAIO DE FLEXÃO ESTÁTICA

Os corpos de prova foram ensaiados em lotes com 12 amostras para cada formulação. Após serem curados, as amostras fabricadas foram, então, testadas em flexão em três pontos para determinação da tensão de ruptura, T_r , empregando-se uma máquina de ensaios Instron modelo 5582, de 100kN de capacidade, mostrada na figura 26.



Figura 26 – Máquina de ensaios Instron, modelo 5582.

A carga foi aplicada pelo cutelo superior, numa velocidade de 5mm/min até a ruptura do corpo de prova. O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR-9533. A tensão de ruptura à flexão estática foi determinada a partir da relação:

$$T_r = \frac{3F_{\max}L}{2Ie^2}$$

onde:

- T_r = tensão de ruptura à flexão estática, em N/mm^2
- F_{\max} = carga de ruptura em N
- L = distância entre os centros dos apoios, em mm.
- I = largura do corpo de prova, em mm
- e = espessura do corpo de prova, em mm.

Sabendo-se que:

$$\frac{L}{e} = 16$$

III.2.3.1.2 – ENSAIO DE DMA (DYNAMICAL MECHANICAL ANALYSIS)

O objetivo deste ensaio foi a determinação das propriedades viscoelásticas do compósito, observando a interação fibra/matriz. Além disso, o ensaio realiza uma análise mecânica em condições dinâmicas do compósito polimérico de piaçava, sendo as fibras dispostas longitudinalmente.

O equipamento utilizado foi TA Instruments Systems DMA 2980, figura 27.

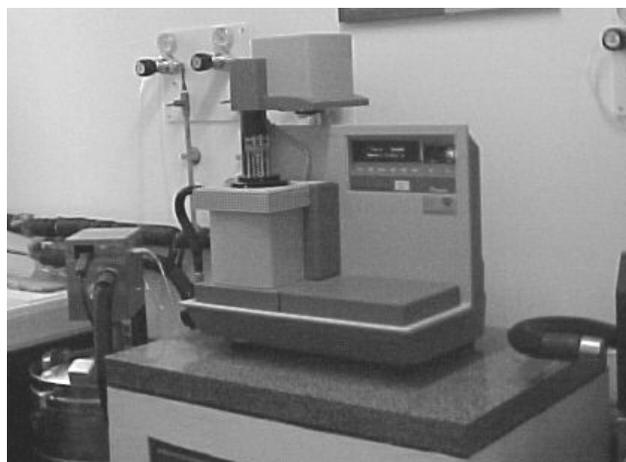


Figura 27 – Equipamento de DMA, modelo 2980,

As condições de ensaio estão apresentadas a seguir:

- 1Hz de frequência
- Temperatura entre 25 e 200°C
- Taxa de aquecimento 3°C/min
- Garra Cantilever

III.2.3.2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A densidade dos corpos de prova foi determinada através da relação:

$$\rho = \frac{P}{V}$$

onde:

- ρ = densidade (g/cm³);
- P= peso do corpo de prova após cura (g)
- V= volume do corpo de prova após cura (cm³).

Foram confeccionados quatro lotes compostos por doze corpos de prova em cada lote.

III. 2.3.3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Através de microscopia eletrônica de varredura, foi feita uma análise morfológica da região de fratura após ensaio de flexão do compósito. Esta análise teve como objetivo a interpretação das propriedades do compósito. As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Zeiss DSM 960. Foi empregada uma voltagem de 15-20 kV e usou-se o modo de elétrons secundários.

O comportamento da fibra da piaçava em relação a resina poliéster, ou seja, a aderência da matriz à fibra, foi analisada através desta caracterização.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da caracterização da fibra de piaçava, bem como do processamento e caracterização dos compósitos poliméricos produzidos.

Inicialmente é importante indicar que a piaçava utilizada neste trabalho constitui-se em um resíduo industrial. Isto caracteriza este trabalho de tese como um esforço para aproveitamento, de forma ambientalmente correta, de materiais tidos como rejeitos a serem descartados.

Numa amostragem proveniente de resíduos gerados por uma fábrica de vassouras de piaçava localizada no município de Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro encontram-se fibras de diversos comprimentos. Este material tinha como destino final o lixo. A fibra coletada pode ser observada na figura 28.



Figura 28 – Fibra coletada como resíduo das indústrias da região Norte Fluminense.

IV. 1 – Caracterização da Piaçava

Como etapa inicial de caracterização deste material foi feita uma classificação destas fibras por comprimento, conforme mostram as figuras 29 e 30. Pode-se observar que a maior concentração de fibras encontra-se na faixa de 10 a 15 cm.

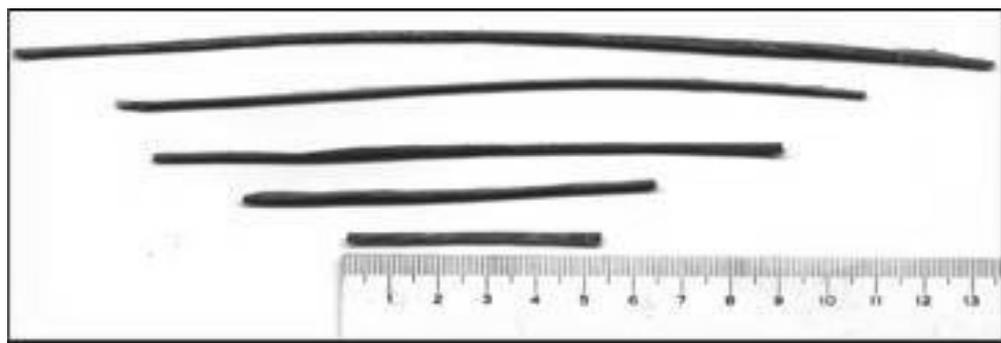


Figura 29 – Variação do comprimento do resíduo da fibra da piçava.

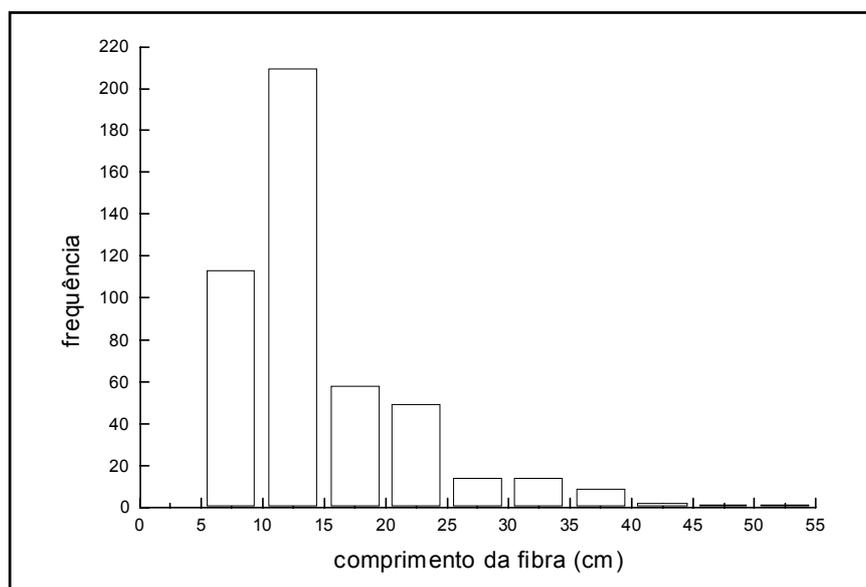


Figura 30 – Variação da frequência em função do comprimento da fibra da piçava proveniente de resíduos da indústria de vassouras.

IV. 1.1 – Caracterização Físico-Química

IV.1.1.1 – Determinação da Densidade

Na figura 31 está apresentada a variação da densidade da fibra da piçava em função do comprimento das mesmas. Observa-se que, no intervalo de confiança das medidas, os resultados indicam uma discreta tendência de aumento da densidade até cerca de 30 cm de comprimento da fibra (classe 5) seguindo-se um leve declínio na densidade para fibras mais longas.

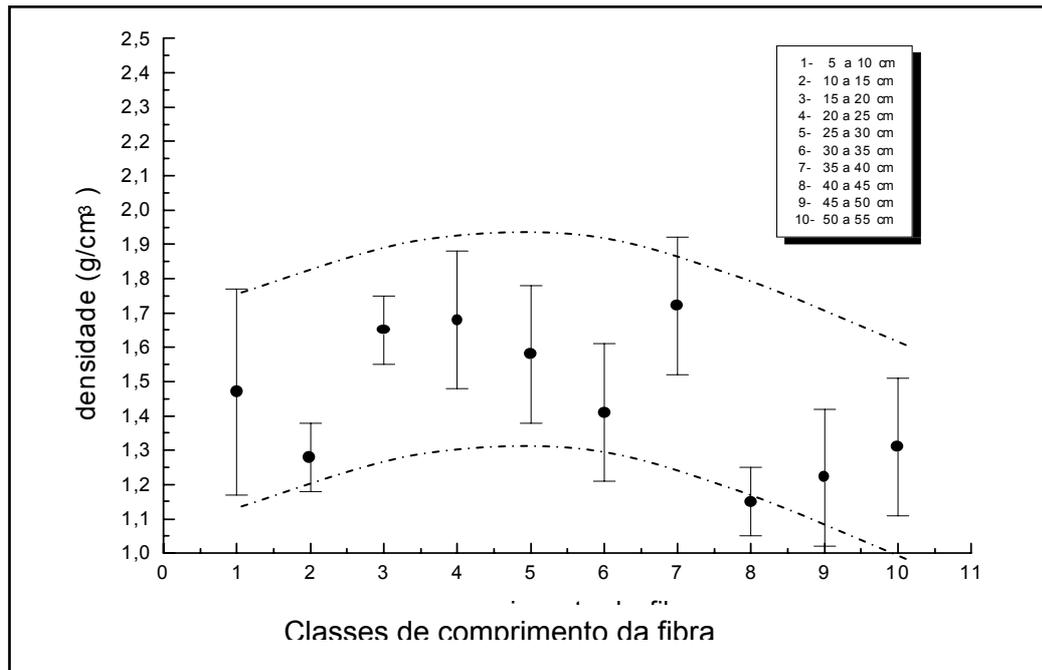


Figura 31 – Variação da densidade em função do comprimento médio da fibra.

IV. 1.1.2 – Análise Química

Vale ressaltar que a composição química de fibras lignocelulósicas varia amplamente, conforme a fonte de coleta e em algumas situações com a época do ano. (IROZMAN *et al*, 2000)

Os resultados obtidos para a fibra da piaçava, nas análises apresentadas a seguir, são similares ao de outras fibras lignocelulósicas. (Rong, 2001)

IV. 1.1.2.1 – Difração de raios-X

O espectro de raios-X da piaçava está apresentado na figura 32.

O resultado obtido é bastante similar ao da fibra de sisal (Rong *et al.*, 2001), e reflete o arranjo cristalino da celulose. Conforme pode ser observado na figura 32, o pico em 2θ de $24,7^\circ$ evidencia a presença da celulose.

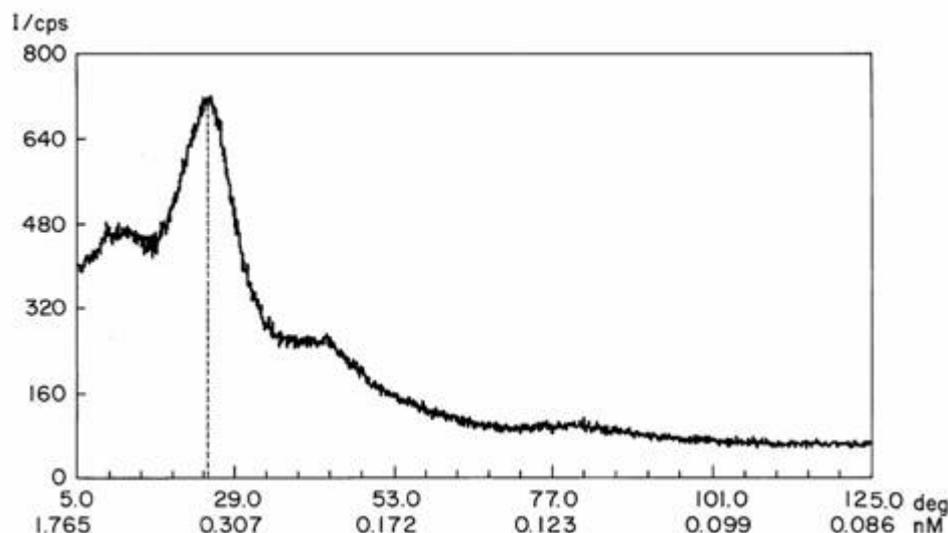


Figura 32 – Espectro de raios-X da piaçava calcinada.

IV. 1.1.2.2 – Espectrofotometria de Absorção Atômica

Na tabela 10 estão apresentados os resultados da análise de alguns elementos químicos da fibra de piaçava, coerentes com resultados de outras fibras lignocelulósicas. A alta concentração de sais na fibra provoca uma alta condutividade elétrica. (Irowell *et al.*, 1997)

Tabela 10 - Análise Química da Fibra da Piaçava

Elemento Químico	%
N (orgânico)	0,45
Na	1,85
P	0,05
Mg	0,03
Cl	0,03

IV. 1.1.2.3 – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Nas tabelas 11 e 12 estão apresentados os resultados relativos às análises realizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X. Tendo-se em vista a inexistência de dados nesta área para a piaçava, estes dados são significativamente relevantes.

Tabela 11 – Resultados da determinação de compostos contidos na fibra da piaçava

Composto Químico	%
SiO ₂	41,592
SO ₃	31,246
CaO	13,776
K ₂ O	6,957
Sc ₂ O ₃	3,473
Fe ₂ O ₃	2,956

Tabela 12 – Resultados da determinação de elementos contidos na fibra de piaçava

Elemento Químico	%
Si	28,82
Ca	26,744
S	25,564
K	12,450
Fe	6,420

IV. 1.1.2.4 – EDS

Na figura 33 pode-se observar a participação do silício na composição química da piaçava. Já na figura 34, além do silício, é evidenciada também a presença do cobre. Nas figuras 35 e 36 observa-se a presença de silício, cálcio e ferro e cloro. A presença de cobre e cloro pode ser, possivelmente atribuída a impurezas superficiais da fibra.

Para efeito ilustrativo, juntamente com o EDS são também apresentadas micrografias das regiões analisadas e indicados os pontos da superfície da piaçava analisados.

Os resultados obtidos nas análises por EDS confirmam os resultados já obtidos tanto na espectrofotometria de absorção atômica quanto na espectrometria de fluorescência de raios-X.

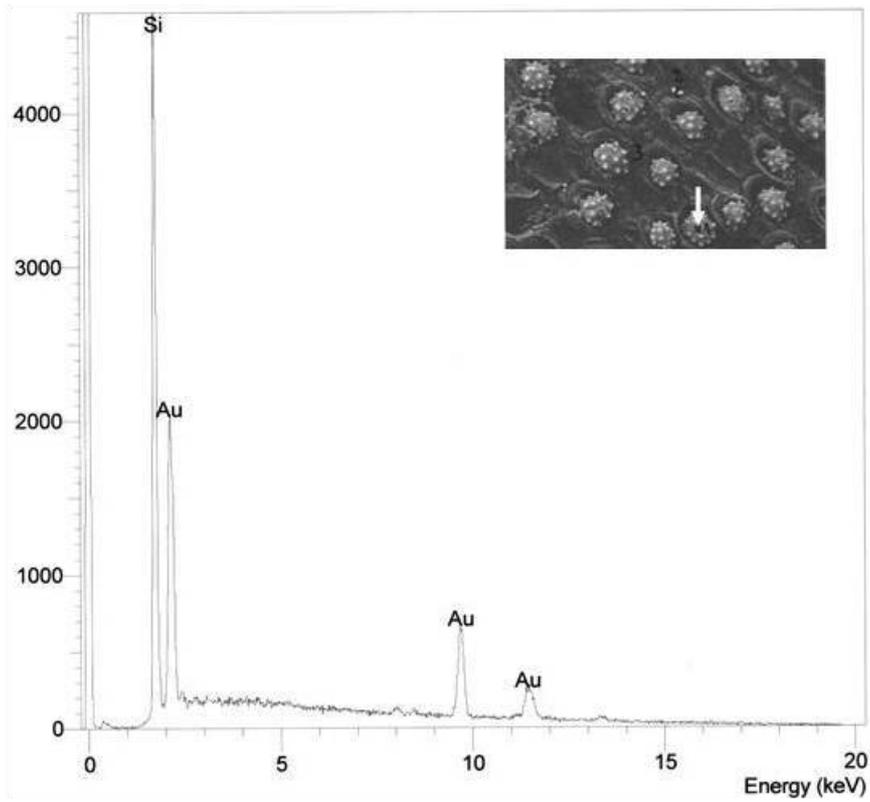


Figura 33 – Participação do Silício na Composição da Fibra.

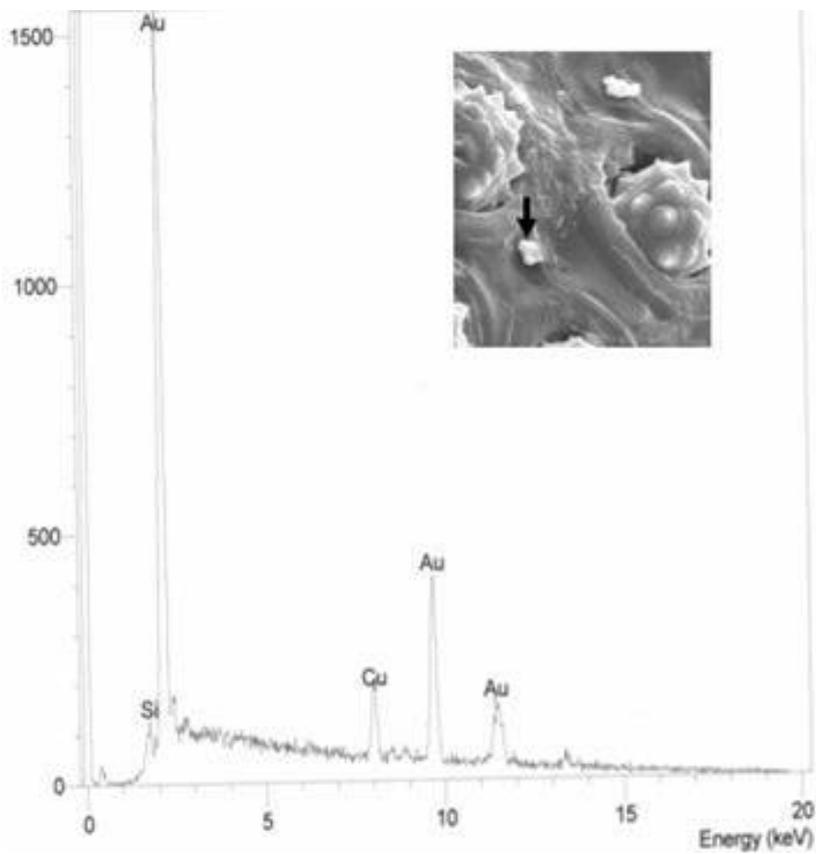


Figura 34 – Presença de Silício e Cobre.

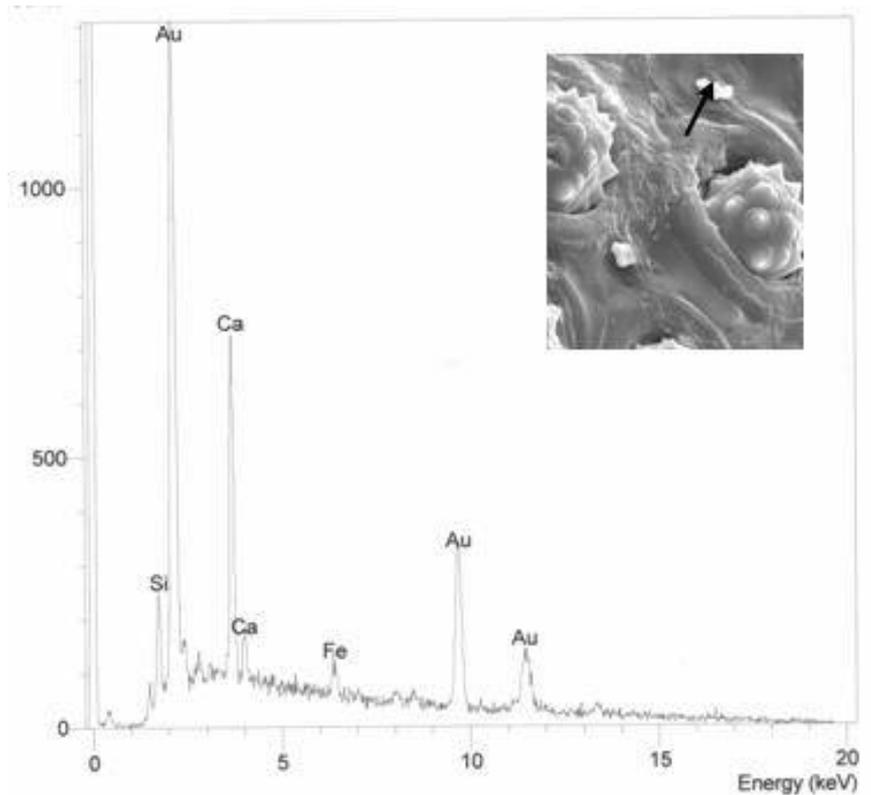


Figura 35 – Presença de Silício, Cálcio e Ferro.

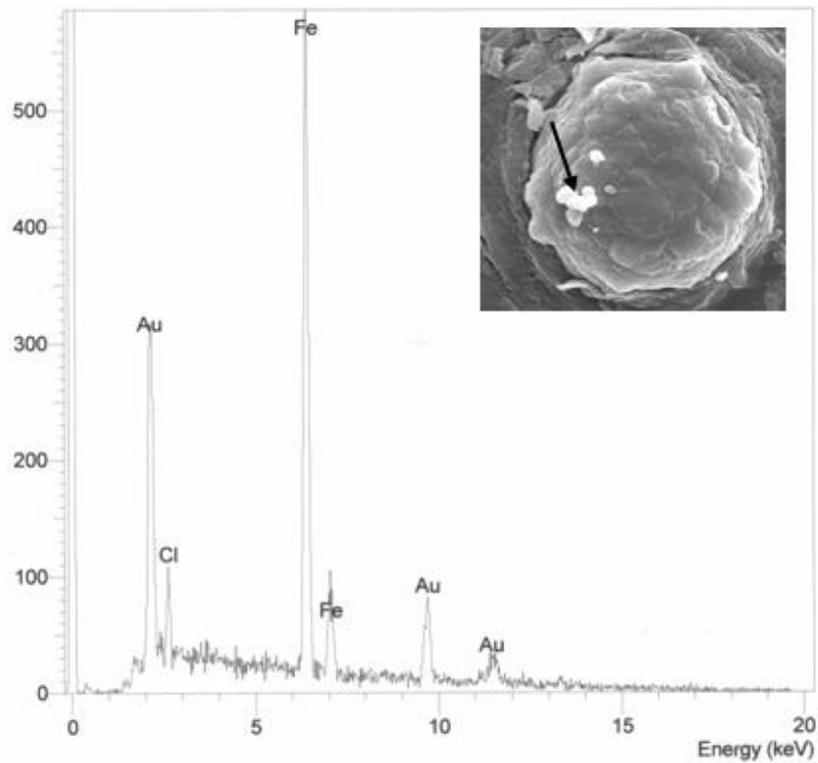


Figura 36– Presença de Ferro e Cloro.

IV. 1.1.2.5 – Determinação do Teor de Celulose

De acordo com as análises realizadas pelo método de van Soest, para a piaçava utilizada no presente trabalho foi determinado que a mesma é composta por:

- 48,38 ± 0,37% de lignina,
- 31,62 ± 0,45% de celulose,
- 10,54 ± 0,22% de hemicelulose e
- 0,72 ± 0,04% de cinzas.

Estes valores estão de acordo com os reportados na literatura, conforme mostrados na tabela 4 apresentada na revisão bibliográfica.

Os resultados do fracionamento com objetivo de determinar o teor de celulose e lignina estão apresentados na tabela 13, onde se observa uma boa homogeneidade de resultados, apesar das amostras terem sido coletadas aleatoriamente. Foram analisadas quatro amostras de massa aproximadamente iguais.

A determinação do teor de celulose, hemicelulose e lignina da fibra da piaçava está também mostrada na tabela 14 (Schuchardt *et al.*, 1995; Gonçalves *et al.*, 2000), onde a composição das fibras lignocelulósicas mais comuns também são apresentadas para comparação (Mohanty e Misra, 1995).

Os resultados obtidos revelam que a piaçava contém mais lignina do que qualquer outra fibra lignocelulósica comum. Isto pode justificar sua impermeabilidade e rigidez, que a difere, por exemplo, do linho que apresenta alto teor de celulose (Aquino, 2003). Pelos valores apresentados na tabela 13 pode-se ainda observar a semelhança entre os valores para a piaçava e a fibra de coco.

Tabela 13 – Resultados do fracionamento da piaçava

Piaçava (g)	Lignina (g)	Cinza (g)	Celulose (g)	Hemicelulose (g)	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Cinzas (%)
0,5047	0,2499	0,0037	0,1600	0,0533	48,78	30,97	10,32	0,73
0,5042	0,2464	0,0034	0,1642	0,0547	48,20	31,89	10,63	0,67
0,5008	0,2437	0,0035	0,1635	0,0545	47,96	31,95	10,65	0,70

0,5034	0,2484	0,0038	0,1633	0,0544	48,59	31,68	10,56	0,76
Média	0,2471	0,0036	0,1628	0,0542	48,38	31,62	10,54	0,72

Tabela 14 – Quadro Comparativo da Composição Química de Algumas Fibras Lignocelulósicas (%)

Fibra	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Piaçava	31.6	10,5	48,4
Casca de coco	45.0	43.0	0.3
Bagaço	48	22	20
Bambu	35	15	27
Cana	45	20	23
Linho	60	16	4
Juta	60	15	16
Cânhamo	67	16	8
Rami	69	13	1
Cânhamo de manilha	63	20	6
Sisal	60	12	10
Madeira	45	22	25

IV. 1.1.3 – Análise Térmica: TGA-DTA

Os resultados das análises termogravimétricas estão mostrados nas figura 37, 38 e 39.

Na figura 37 está apresentado o termograma da amostra da piaçava onde a análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio.

Pode-se notar uma perda de massa entre 75-85°C. A degradação térmica da fibra não ocorre até 225°C. A baixa temperatura para perda de massa de 8,66% pode ser atribuída a umidade absorvida pela fibra. Resultados similares a estes foram obtidos para outras fibras lignocelulósicas, como a lufa com 5% (Boynard e d’Ameida, 2000); a juta com um valor mais elevado de 10,2% (Das *et al.*, 2000; Chand e Hashmi, 1993); linho com 6,3% e palha de trigo com 7,3%, como também para celulose com 7,6% e lignina com 5,8% (Hornsby *et al.*, 1997).

A temperatura determinada para o início da degradação térmica das fibras da piaçava também está de acordo com os valores reportados pela literatura para outras fibras lignocelulósicas e outros materiais. A tabela 15 compara estes valores.

Pode-se observar que a temperatura em que a piaçava começa a se degradar é similar a da lignina, ficando situada no limite inferior de temperaturas de outras

fibras lignocelulósicas comuns. O TGA, na figura 37, também mostra um resíduo de aproximadamente 40% que permanece em 400°C. Este valor é similar ao valor de 32,8% reportado para a lignina (Hornsby, 1997).

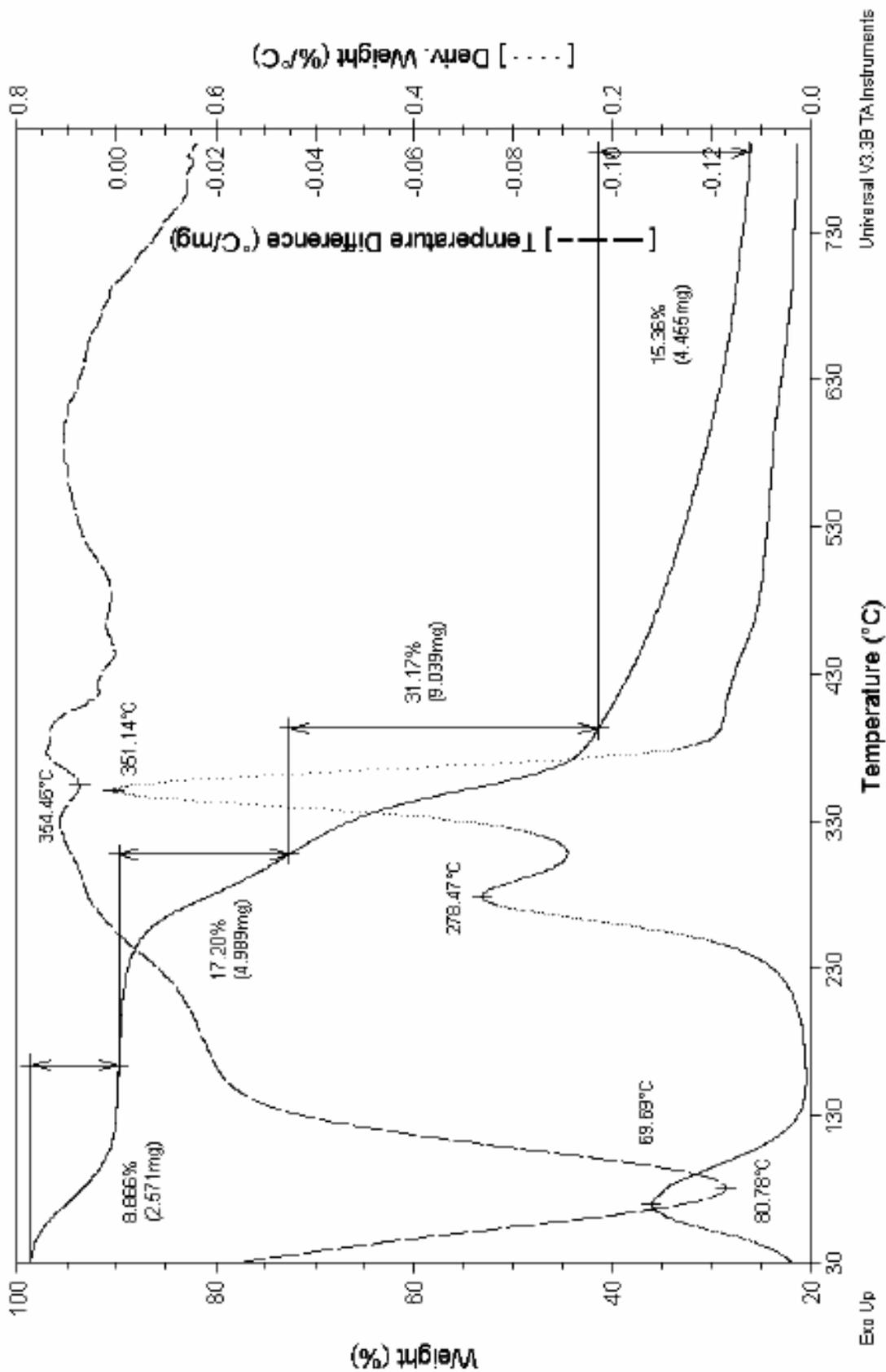


Figura 37 - Termoarama obtido após ensaio em atmosfera de nitroaênio.

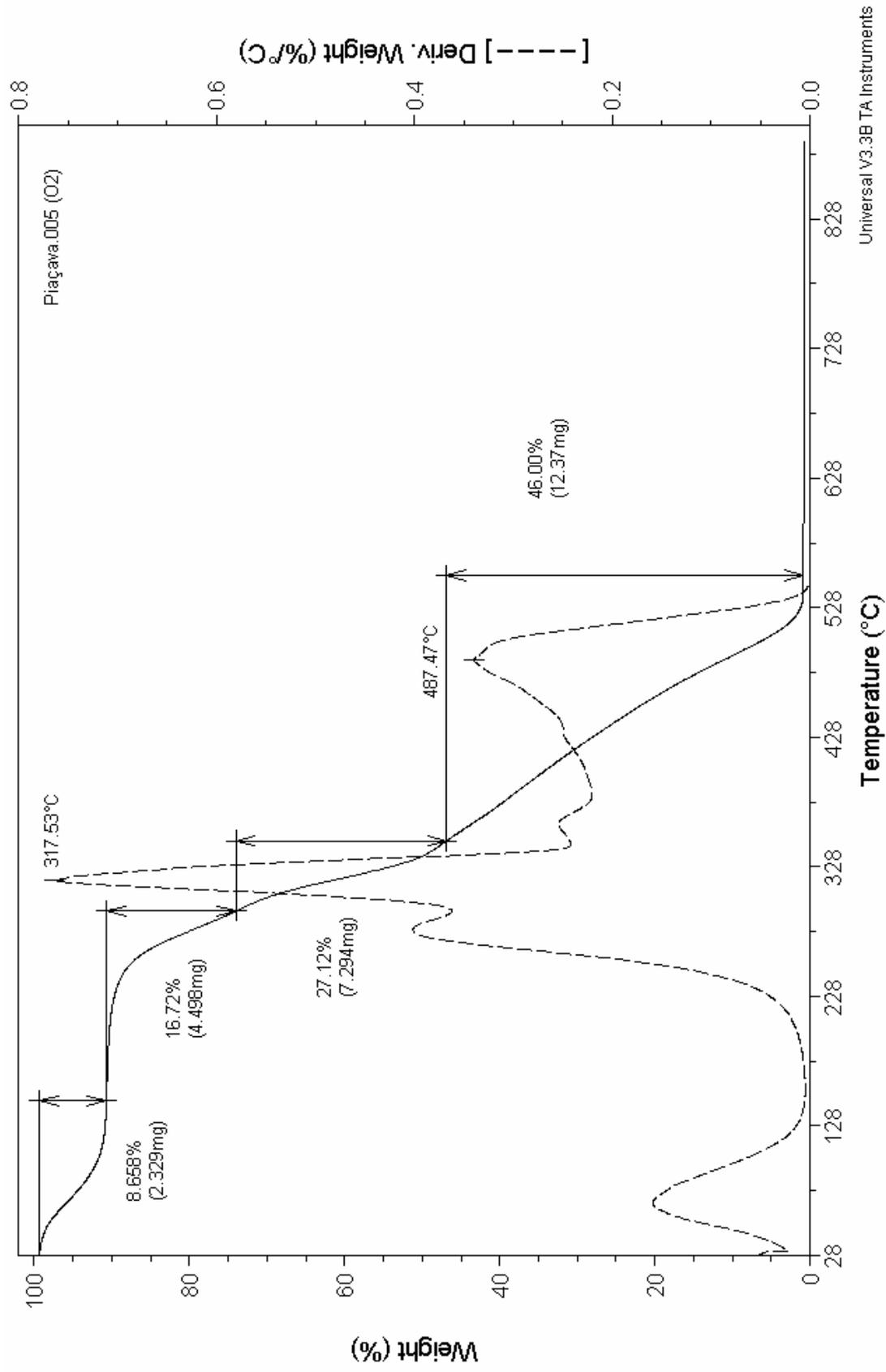


Figura 38 - Termoarama obtido após ensaio em atmosfera de oxigênio.

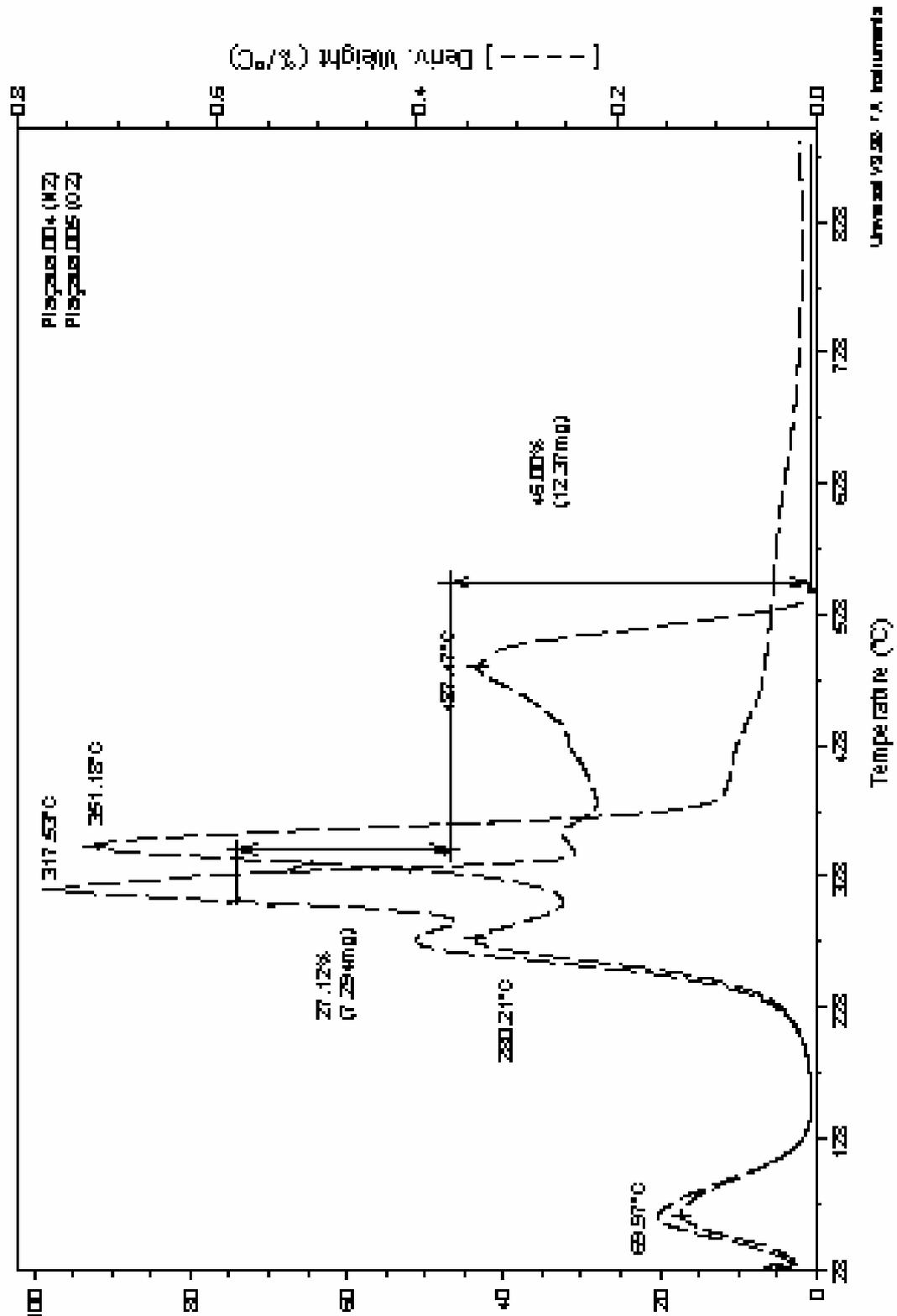


Figura 39 - Superposição dos termoagramas das figuras 37 e 38.

Tabela 15 - Temperatura de Início de Degradação de Algumas Fibras Lignocelulósicas Obtidas em TGA

Fibra	Temperatura, °C
Piaçava	225
Sisal	302
<i>Lufa</i>	250
Sabai	244
Juta	282
Palha de trigo	283
Linho	330
Celulose	322
Lignina	213

Na figura 37 também está apresentada a curva da primeira derivada da perda de massa em função da temperatura. Nota-se claramente a presença de dois picos de altas temperaturas ocorrendo em 278,47° C e 351,14° C, respectivamente. O pico de 351,14° C pode estar associado com a decomposição da celulose. Nas fibras de juta, o valor reportado na literatura para decomposição da celulose é de 345° C (Das S, 2000). Os dois valores, entretanto são significativos, mais altos que o listado na tabela 14 para amostra de celulose pura (Hornsby *et al.*, 1997).

O pico de 278,47° C pode ser associado à decomposição da hemicelulose. Valores entre 260° C (Ramiah, 1970) e 281° C (Orfão *et al.*, 1999) são encontrados na literatura.

O pico de lignina aparece sutilmente na atmosfera de nitrogênio, porém fica evidente e claro na atmosfera de oxigênio, como mostrado na figura 38 em 487,47° C. Os valores superiores a 375° C são reportados para a degradação da lignina (Ramiah, 1970; Raveendran *et al.*, 1996).

Na figura 39 observa-se, comparativamente por superposição de termogramas, diferentes tipos de interação da piaçava com as atmosferas introduzidas: oxigênio e nitrogênio. Em uma atmosfera oxidante, a perda de umidade

se mantém como na atmosfera de nitrogênio, porém os picos (celulose e lignina) aparecem com temperaturas inferiores. Isto se justifica pela presença de O₂, que está envolvido no mecanismo de degradação.

IV. 1.2 – Caracterização Mecânica

IV. 1.2.1 – Resultados do Ensaio de Tração

Para determinar propriedades mecânicas da fibra da piaçava empregada neste trabalho, foram realizados ensaios de tração.

A Figura 40 ilustra uma curva típica de tensão x deformação, obtida a partir dos resultados do ensaio de tração da piaçava. Neste exemplo de curva $\sigma \times \varepsilon$ para uma fibra de piaçava estão indicadas às propriedades mecânicas obtidas.

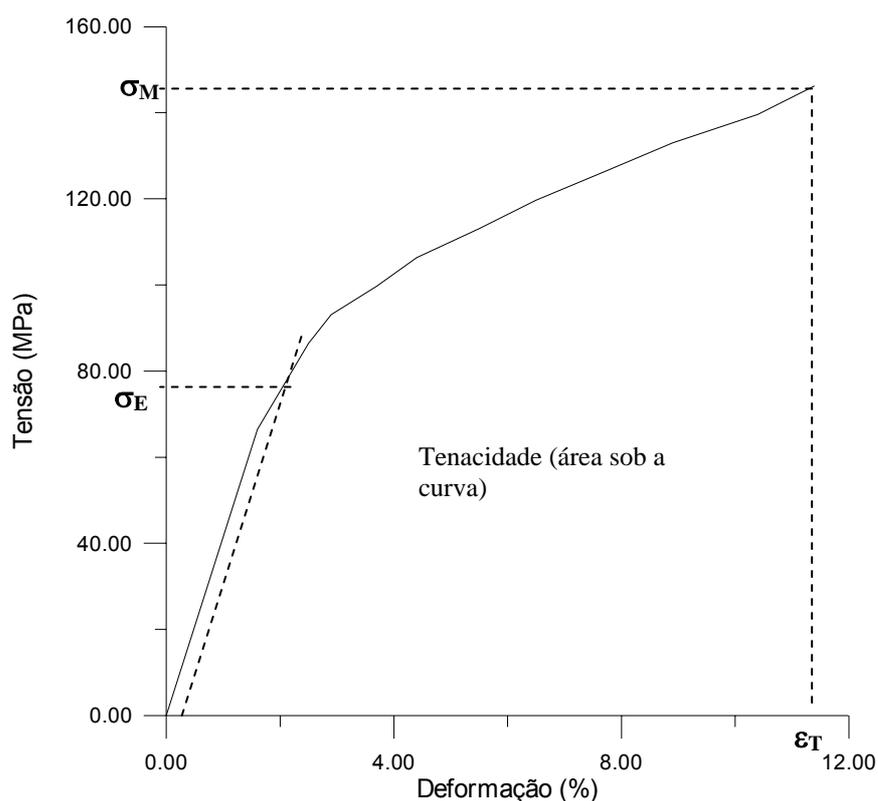


Figura 40 – Gráfico tensão x deformação obtido durante ensaio de tração da fibra de piaçava.

Pode-se observar que a fibra da piaçava apresenta uma larga região visco-elástica, seguindo a porção linear inicial do gráfico (figura 40). Comportamento semelhante foi também reportado para outras fibras lignocelulósicas, tais como:

sabai (Chand e Rohatgi, 1992), fibra de coco (Prasad *et al.*, 1983; Venkataswamy *et al.*, 1987) e celulose (Kompella e Lambros, 2002) e, em menor proporção de semelhança, fibras de banana (Kulkarni *et al.*, 1983).

Na Tabela 16 estão mostrados os resultados experimentais para os valores das propriedades obtidas no ensaio de tração de fibras de piaçava, através do gráfico: força x deslocamento, tais como: módulo de Young, tensão de escoamento, tensão de ruptura, deformação total e tenacidade. Os lotes, com 15 amostras cada foram analisados tendo como parâmetro comum o comprimento útil inicial da fibra. Observa-se que os resultados, aparentemente, são bastante promissores, pois são superiores a de diversas fibras naturais tais como: sisal, coco, bananeira e outras (Aquino *et al.*, 2000).

Tabela 16 – Resultados obtidos em ensaio de tração

Comprimento. Útil Inicial (mm)	Módulo de Young* (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Total (%)	Tenacidade (MJ/m ³)
15	1074± 272	75,8±18,04	134,9± 22,5	21,9 ± 4,3	16,4 ± 5,3
25	2266 ± 518	81,7 ± 12,39	147,5 ± 25,6	16,3 ± 2,3	16,5 ± 4,9
50	2760 ± 555	78,4 ± 14,33	131,1 ± 27,1	11,9 ± 4,3	10,8 ± 4,9
80	3568 ± 519	75,6 ± 8,51	132,8 ± 12,6	8,3 ± 1,9	7,6 ± 2,1
120	3459 ± 855	69,8 ± 12,61	108,5 ± 15,9	6,4 ± 2,3	4,6 ± 1,9
150	4591 ± 553	80,2 ± 25,04	142,1 ± 45,9	7,8 ± 3,9	9,2 ± 6,6

* Valores incorretos devido à contribuição elástica da máquina de ensaio.

Nas figuras 41 a 45 estão apresentados os gráficos relativos às seguintes propriedades mecânicas: tenacidade, módulo de elasticidade, tensão de escoamento, deformação total e tensão máxima. Na figura 41 observa-se um decréscimo da tenacidade à medida que aumenta o comprimento da fibra.

Vale ressaltar que as características das fibras lignocelulósicas apresentam grande variabilidade com coeficientes de variação superiores a 50%. (Irowell *et al.*, 1997)

Pode-se observar também que o módulo de elasticidade (Young) e a deformação total estão variando com o comprimento da fibra, conforme mostra as figuras 42 e 44. Considerando-se que o módulo de Young não depende do comprimento da fibra, estes resultados estão de acordo com a correção da máquina, a qual será apresentada no item IV. 1.2.2

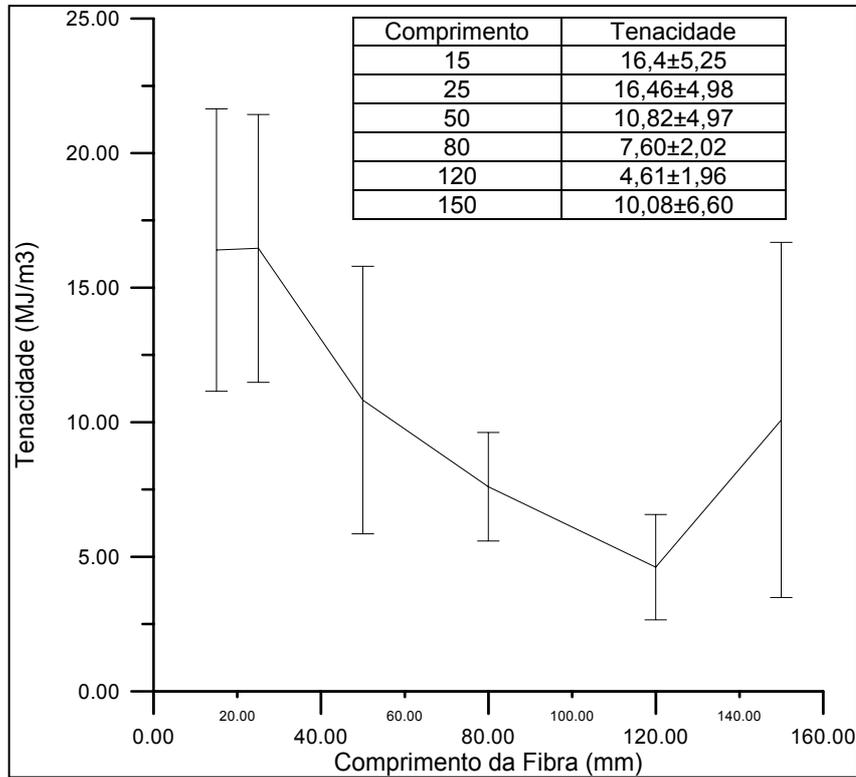


Figura 41 – Variação da tenacidade em função do comprimento da fibra

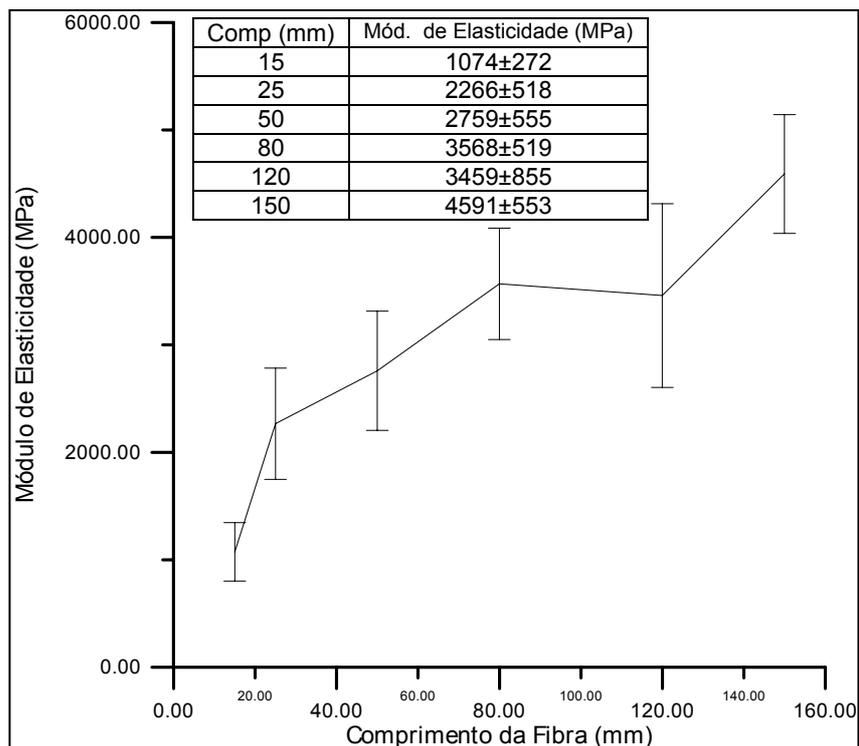


Figura 42 –Variação do módulo de elasticidade em função do comprimento da fibra.

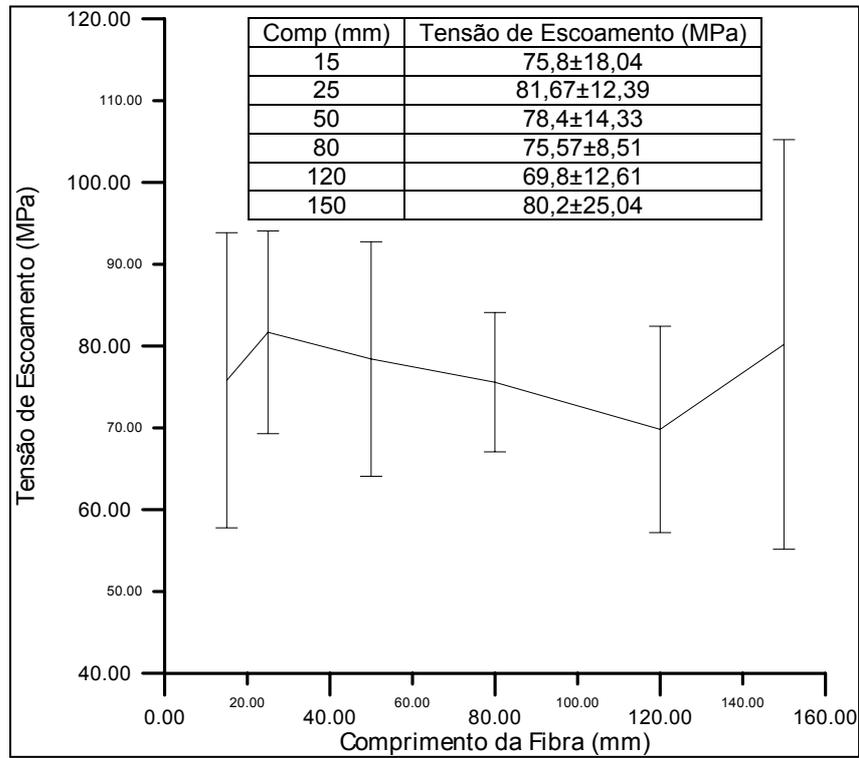


Figura 43 – Variação da tensão de escoamento em função do comprimento da fibra.

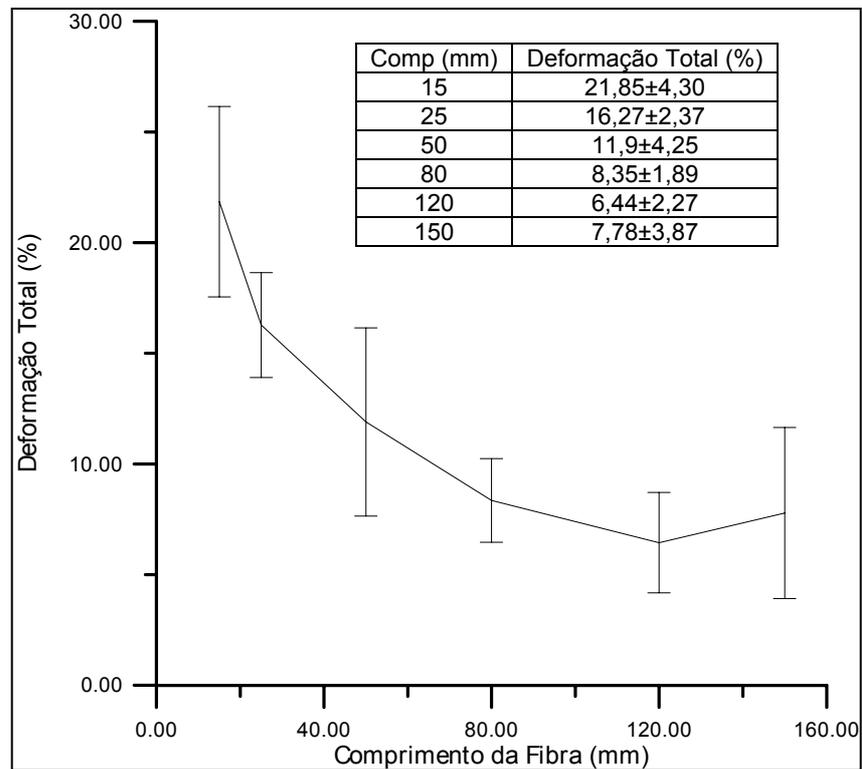


Figura 44 – Variação da deformação total em função do comprimento da fibra.

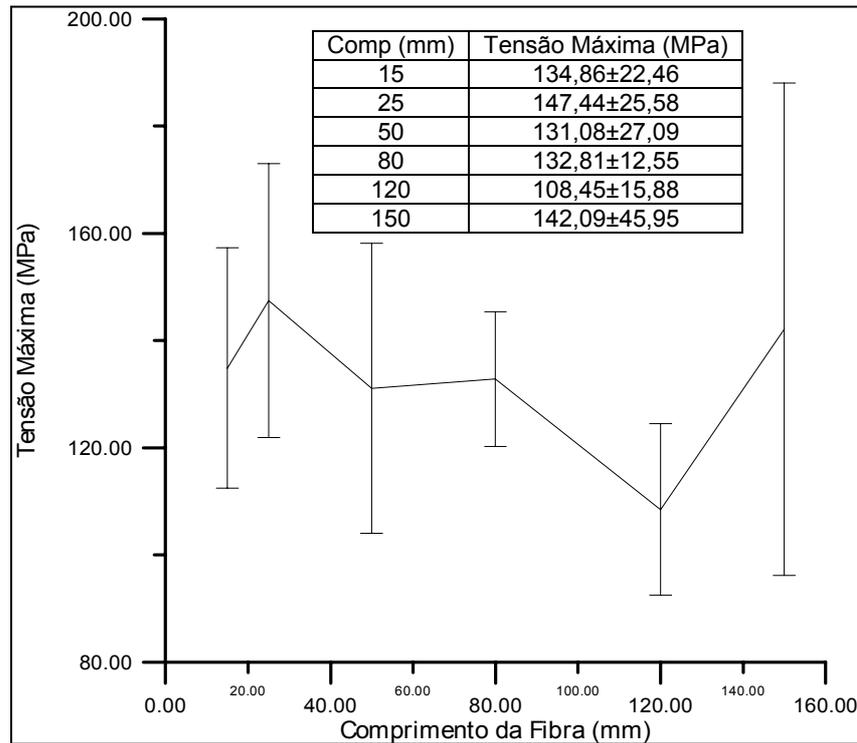


Figura 45 – Variação da tensão máxima em função do comprimento da fibra

IV.1.2.2 – Resultados Obtidos na Correção da Contribuição Elástica da Máquina de Ensaio.

Para eliminar a contribuição elástica da máquina de ensaios mecânicos, os valores do módulo de Young foram corrigidos usando o procedimento resumido na metodologia.

A Figura 46 mostra o efeito da correção no módulo das fibras em função do comprimento das mesmas. Como era de se esperar, um valor constante de média foi obtido, independente do comprimento da fibra. Além do mais, os valores corrigidos aproximam-se do valor obtido usando a equação apresentada no referido procedimento.

Os valores obtidos foram:

$$K_m = 82 \text{ kN/m}$$

$$E = 6,2 \text{ GPa}$$

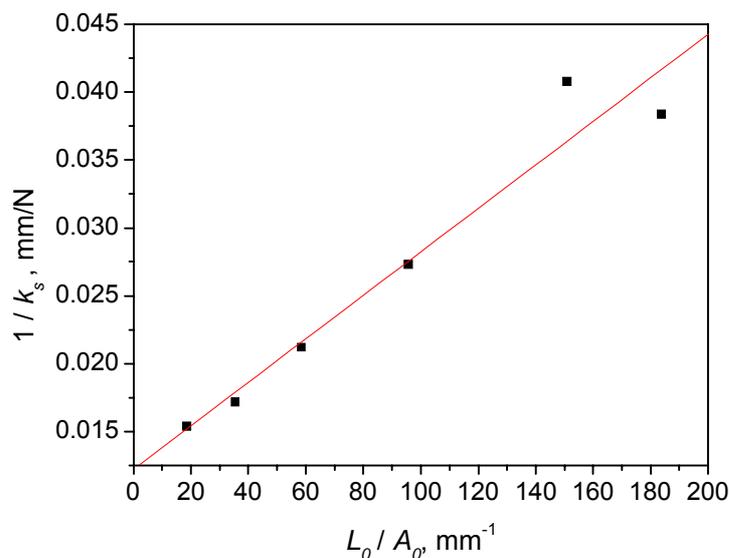


Figura 46 – Gráfico obtido usando o método de correção descrito.

Para efeitos de análise e comparação, na tabela 17 estão apresentados os valores típicos do módulo de elasticidade de algumas fibras naturais comuns. Conforme pode ser observado, o valor obtido para piaçava é baixo quando comparado com a juta e o linho. Entretanto, quando comparado com algodão, fibra de coco e o limite inferior do sisal, o valor da piaçava é bem próximo.

Tabela 17 – Módulo de elasticidade de fibras naturais comuns

Fibra	Módulo de Elasticidade (GPa)
Juta	13 - 26 (Bledzki e Gassan, 1999; Bledzki <i>et al.</i> , 1996)
Linho	50 (Peijs, 2000)
Algodão	1,1 - 12,6 (Bledzki e Gassan, 1999; Baley <i>et al.</i> , 1997)
Coco	3 - 6 (Baley <i>et al.</i> , 1997)
Sisal	9,4 - 22 (Baley <i>et al.</i> , 1997)
Piaçava	6,2

IV.1.2.3 – Análise das Propriedades Obtidas em Ensaio de Tração Através da Estatística de Weibull

A seguir nas figuras 47 a 51 são apresentados os gráficos de modo de falha para cada propriedade. Pode-se observar a grande dispersão encontrada por tratar-

se de material natural com grande heterogeneidade.

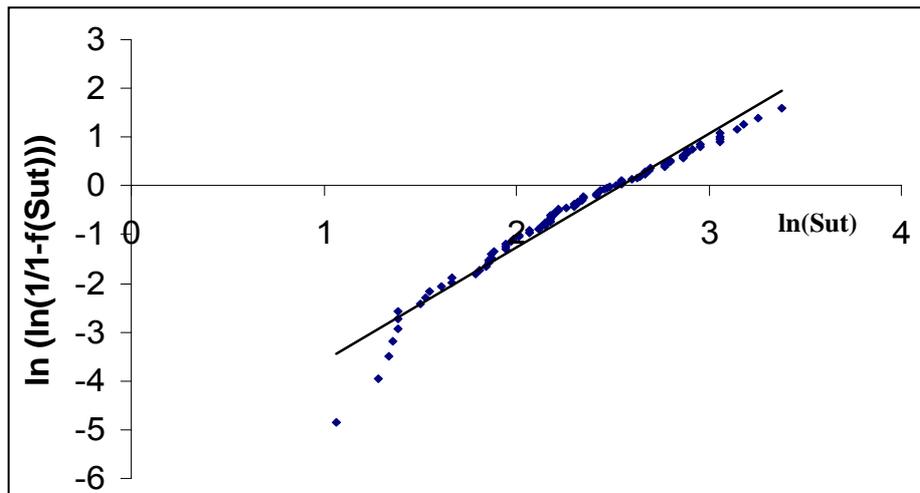


Figura 47 – Gráfico de probabilidade de dados para a deformação total

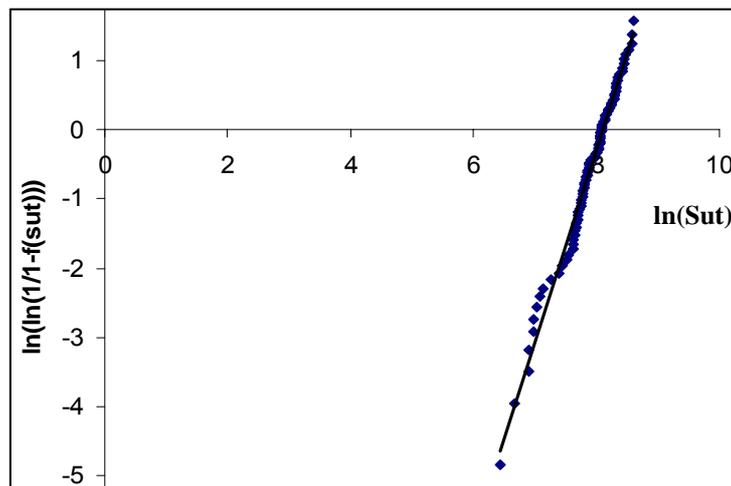


Figura 48 - Gráfico de probabilidade de dados para o módulo de elasticidade

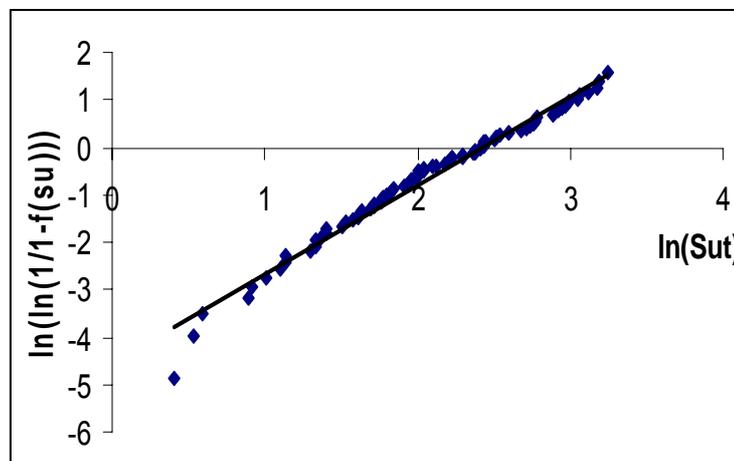


Figura 49 - Gráfico de probabilidade de dados para a tenacidade.

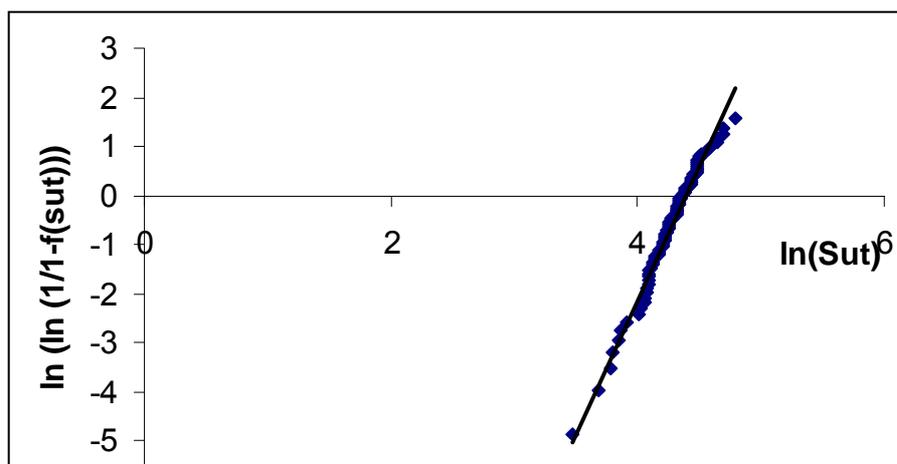


Figura 50 - Gráfico de probabilidade de dados para a tensão de escoamento

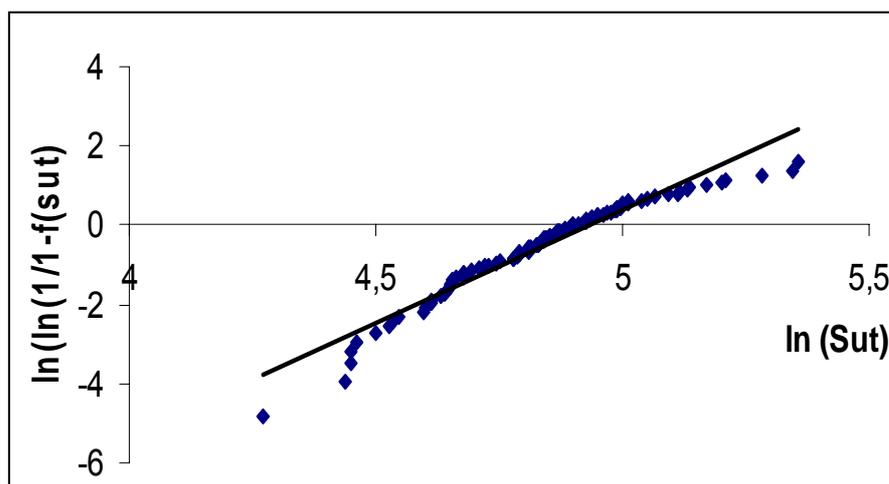


Figura 51 - Gráfico de probabilidade de dados para a tensão máxima

Na tabela 18 estão mostrados os resultados obtidos para o parâmetro de forma da distribuição de Weibull (β) e para o parâmetro de escala (θ). Também são apresentados outros dados relativos a análise, tais como, média de Weibull (μ), média aritmética (MA), desvio padrão (DP) e dispersão (D), a qual foi calculada como a razão entre o desvio padrão e a média aritmética.

Os parâmetros de distribuição de Weibull foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados e a média aritmética e o desvio padrão foram calculados pela maneira tradicional (Duarte, 2002).

Tabela 18 – Dados obtidos a partir da análise de Weibull

Propriedade	β	θ	μ	MA	DP	D
Tenacidade	1,87436	11,188	9,93	10,85	4,80	0,44
Módulo de Elasticidade	2,76215	3309	2946,0	2913,0	1213	0,42
Tensão Máxima	5,71443	139,264	129,06	132,82	13,42	0,10
Tensão de Escoamento	5,44713	80,264	74,14	76,92	4,23	0,06
Deformação Total	2,33963	12,701	11,25	12,10	5,99	0,50

IV.1.2.4 – Ensaio de Pull-Out

Foram realizados ensaios de pull-out, onde o comprimento da fibra de piaçava envolvida na resina poliéster foi variado entre 5 e 40 mm. Na figura 52 está apresentada uma foto ilustrando o ensaio de pull-out. Na figura 53 e na tabela 19 está mostrada a variação da tensão de ruptura em função do comprimento do embutimento da piaçava. Pode-se observar que, de acordo com o esperado (Aquino, 2000), a tensão tende a se manter constante a partir de um comprimento crítico (15 mm), o que demonstra uma aparente adesão fibra / matriz.

Os valores obtidos para tensão de escorregamento fibra/matriz são relativamente baixos. Entretanto isto é esperado para fibras naturais sem tratamento superficial e conseqüente dificuldade de aderência a matriz poliéster.

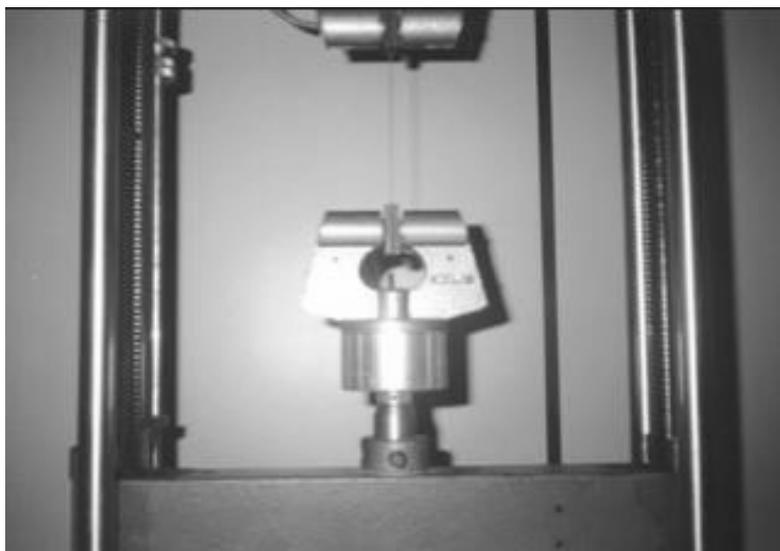


Figura 52 – Ensaio de pull-out sendo realizado na fibra de piaçava

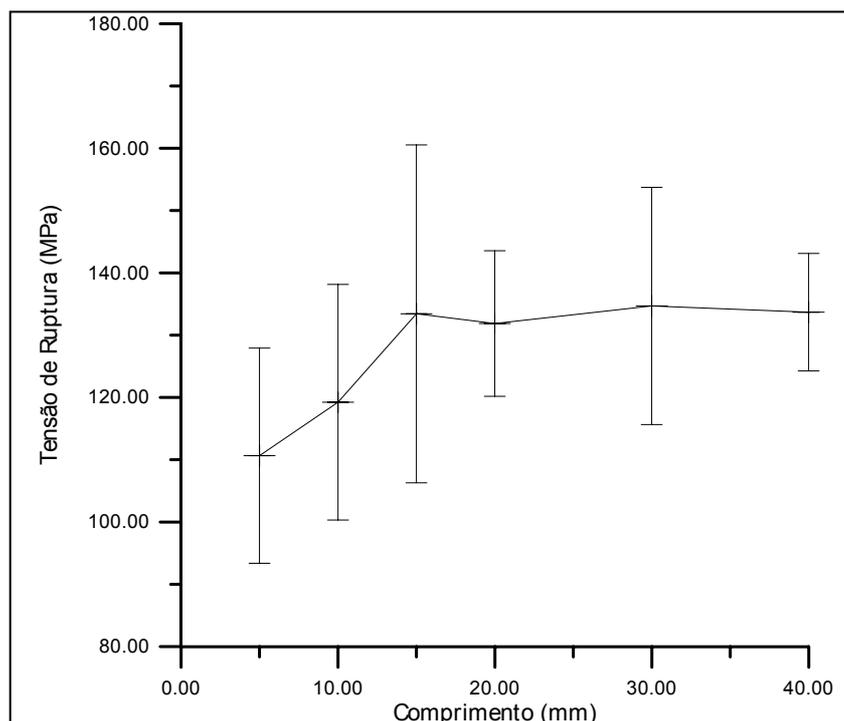


Figura 53 - Variação da tensão de ruptura em função do comprimento do “embutimento” da fibra na matriz polimérica.

Tabela 19 – Tensões obtidas através do ensaio de pull out em função dos comprimentos de embutimento.

Embutimento (mm)	Tensão (MPa)
5	110,64 ± 17,27
10	119,22 ± 18,92
15	133,42 ± 27,12
20	131,86 ± 11,68
30	134,68 ± 19,04
40	133,67 ± 9,43

IV. 1.3 – Caracterização Morfológica

Nas figuras 54 a 61 são apresentadas as micrografias referentes a análise da seção transversal da fibra polida. Para as observações várias fibras de piaçava foram embutidas em resina poliéster e polidas. A figura 54 apresenta o aspecto geral da seção transversal de um grupo de fibras de piaçava, onde se pode observar a diversidade de diâmetros das mesmas, assim como o posicionamento uniforme do

lúmen. As figuras 55 e 56 mostram o aspecto da seção, com destaque para a região do lúmen, local por onde circula a seiva, semelhante a coluna vertebral da fibra. As figuras 57, 58 e 59 mostram em detalhe a região do lúmen. Nas figuras 60 e 61 observa-se que algumas fibras exibem cavidades, supostamente interpretadas como uma deterioração das mesmas.

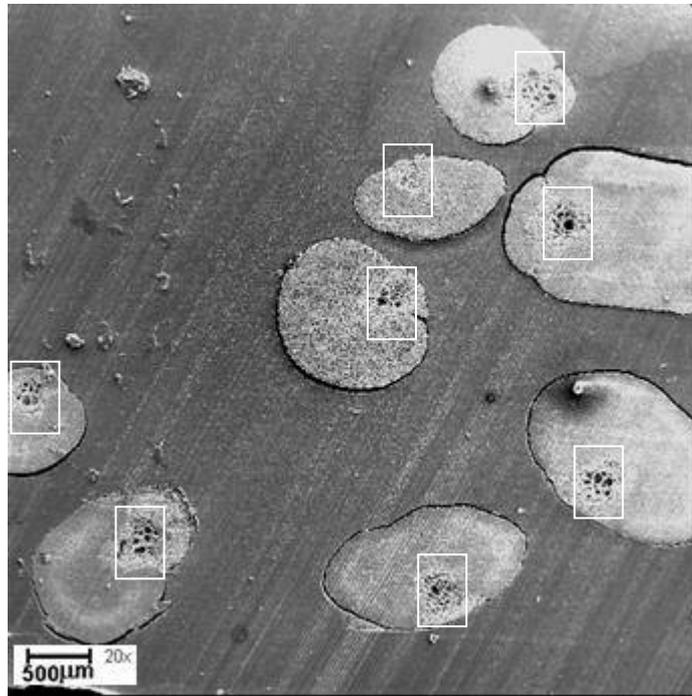


Figura 54 – Aspecto geral da seção transversal com destaque para o lúmen.

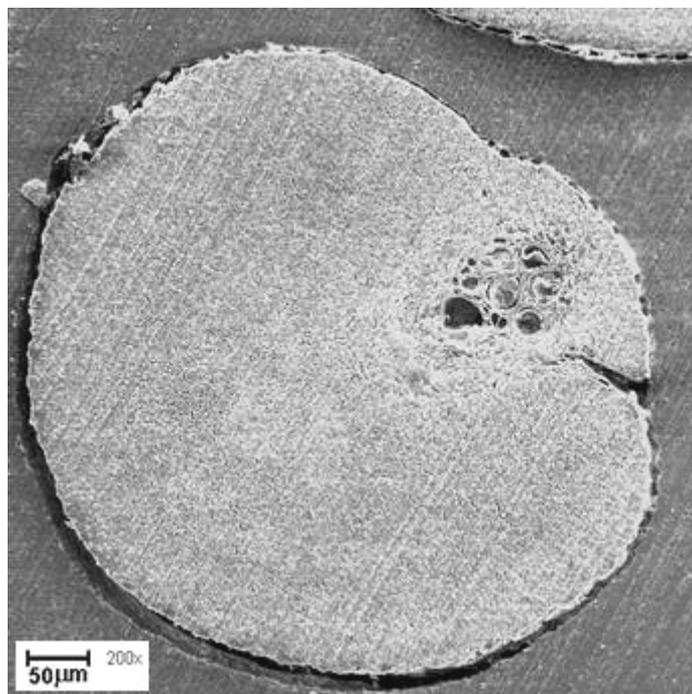


Figura 55 - Aspecto da seção com destaque para região do lúmen.

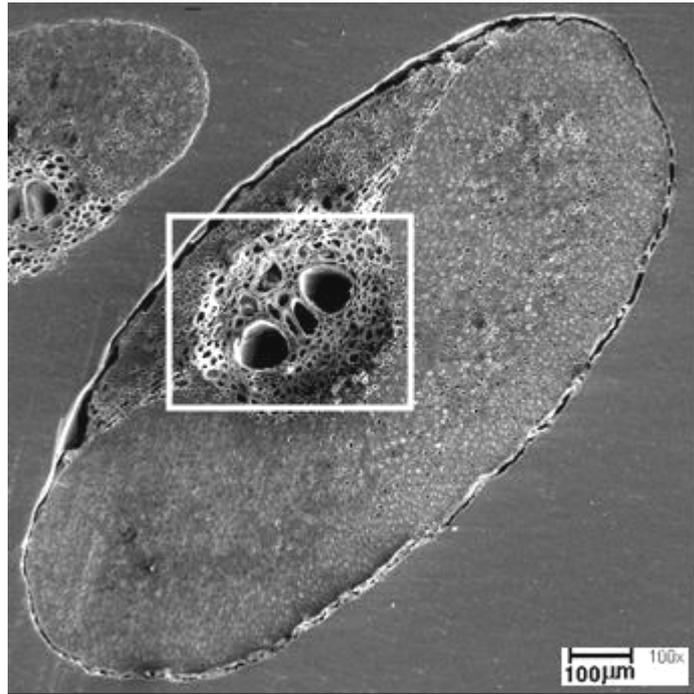


Figura 56 – Detalhe de uma fibra em forma de elipse com a presença de dois supostos lumens.

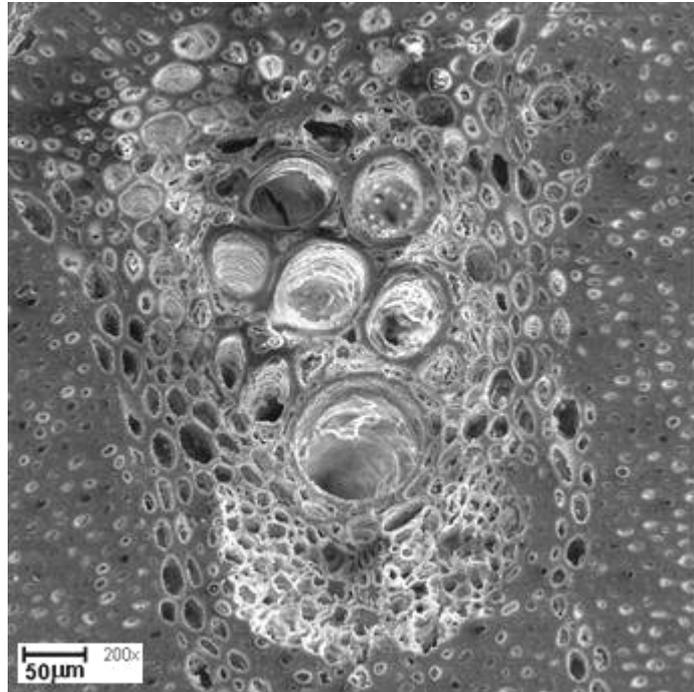


Figura 57 – Detalhe da figura 56, em maior aumento.

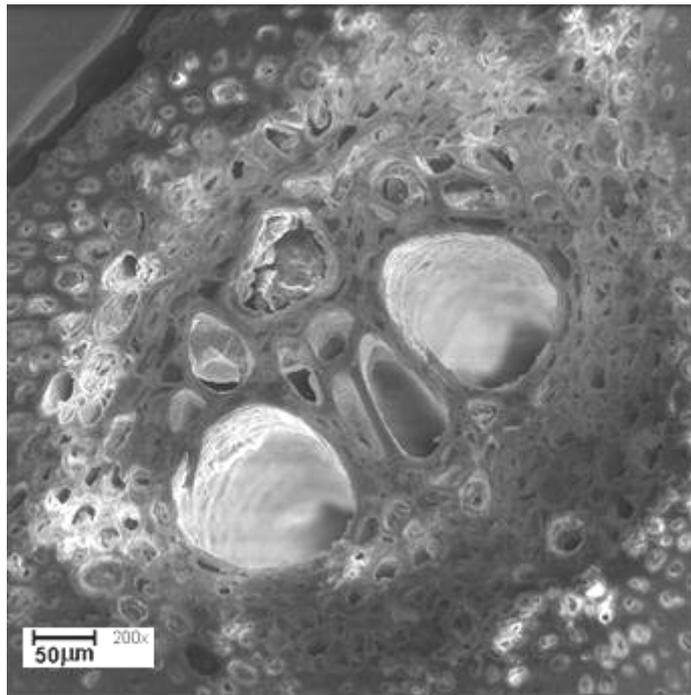


Figura 58 – Detalhe da área selecionada na figura 56.

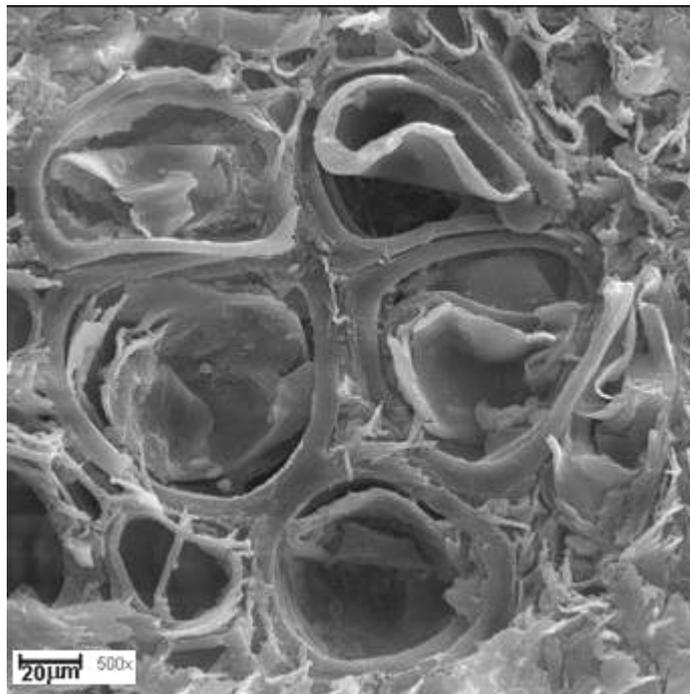


Figura 59 – Detalhe da região do lúmen, por onde passa a seiva, semelhante à coluna vertebral da fibra.

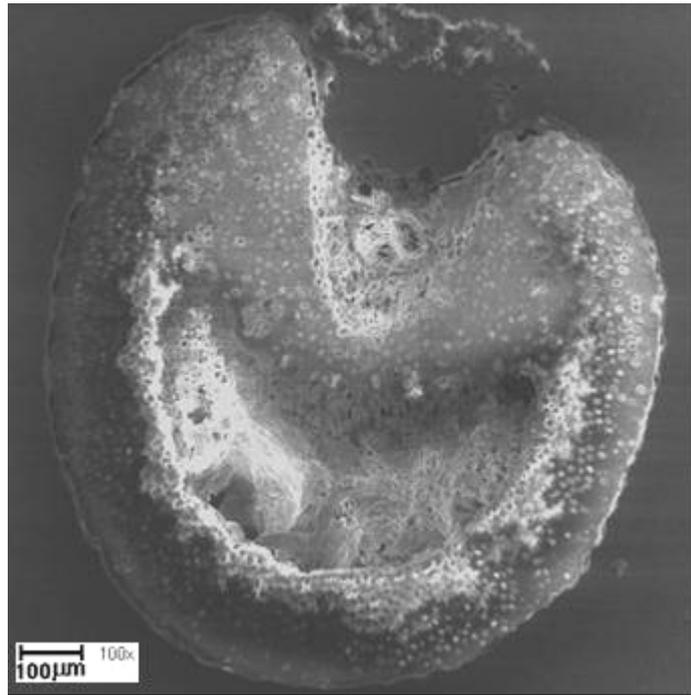


Figura 60 – Aspecto geral de uma cavidade na fibra.

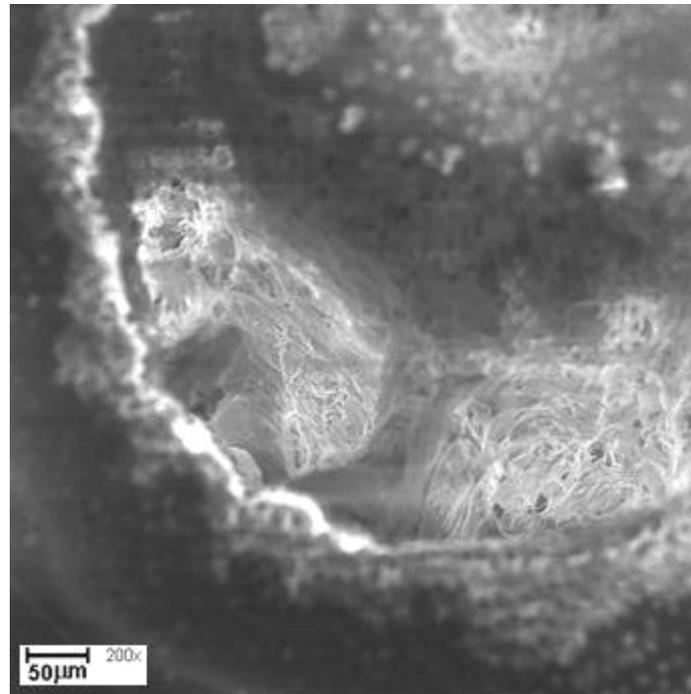


Figura 61 – Detalhe em maior aumento da figura 60.

O aspecto geral da fibra da piaçava está apresentado na figura 62. A morfologia da superfície da piaçava está mostrada na figura 63 e sendo observada em maior aumento na figura 64 onde se nota que áreas da superfície da fibra estão cobertas por material orgânico. Este material é, provavelmente, um resíduo deixado pela extração da fibra das palmeiras, visto que muitas áreas estão isentas desta suposta contaminação. Este fato já foi reportado para outros tipos de fibras lignocelulósicas (Mattoso *et al.*, 1997; Chand e Rohatgi, 1992). Nestas figuras são também destacados defeitos superficiais inerentes ao processo de extração.

A figura 65 apresenta o padrão regular da superfície da fibra exibindo uma tendência ao alinhamento longitudinal mais evidente e circunferencial. A figura 66 revela detalhes em maior aumento da figura 65.

Nas figuras 67, 68 e 69 observam-se protusões na superfície da fibra as quais se assemelham a protuberâncias. Estas protusões, mostradas em detalhes nas figuras 70, 71, 72, 73 e 74 foram identificadas em EDS como partículas ricas em silício. Fatos semelhantes foram reportados para a fibra de coco (Calado *et al.*, 2000; Prasad *et al.*, 1983). Estas protusões possuem extrusões agudas em forma de espinhos, que, provavelmente servem de ancoragem para a matriz polimérica, na utilização da fibra como reforço em compósitos.

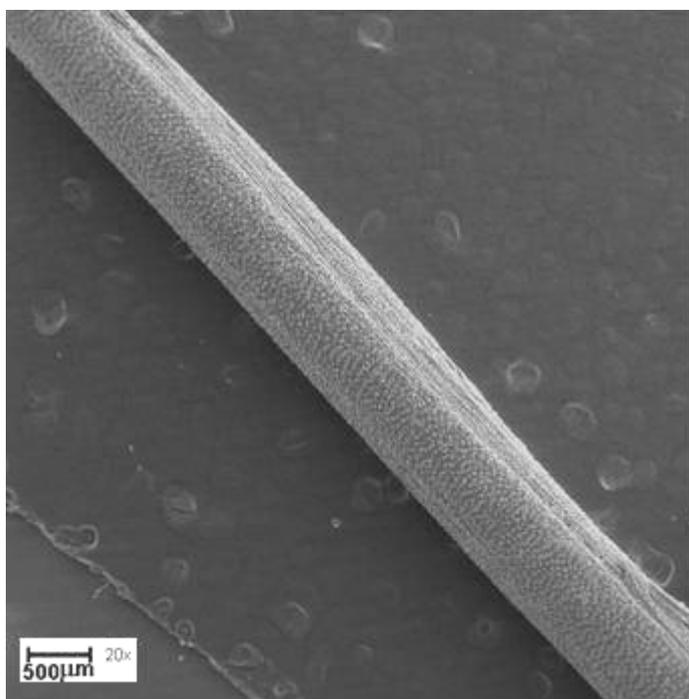


Figura 62 - Aspecto geral da fibra da piaçava.

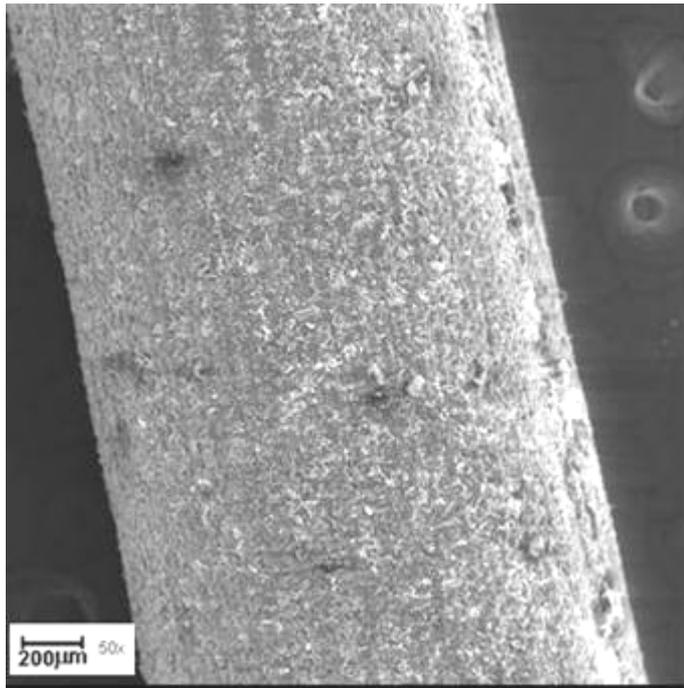


Figura 63 - Aspecto geral da superfície longitudinal da fibra da piçava.

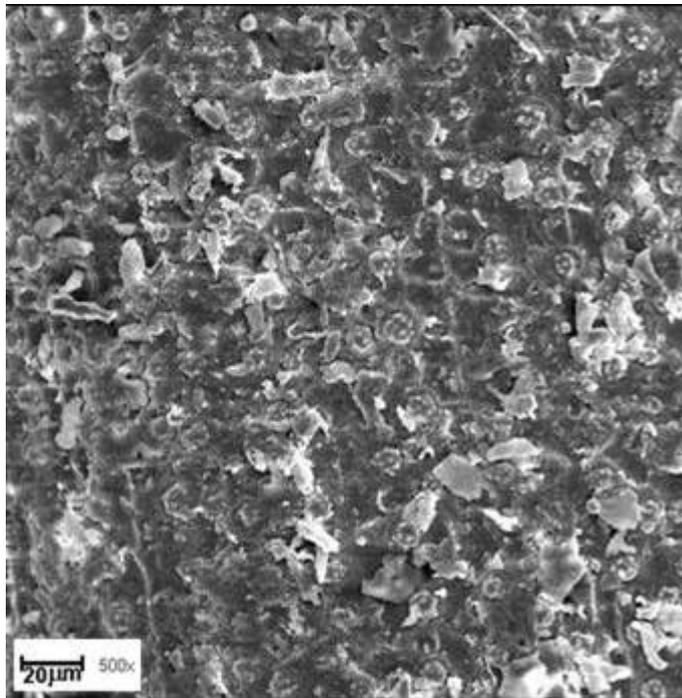


Figura 64 – Superfície porosa, com a presença de protuberâncias, representando uma aparente estrutura linear.

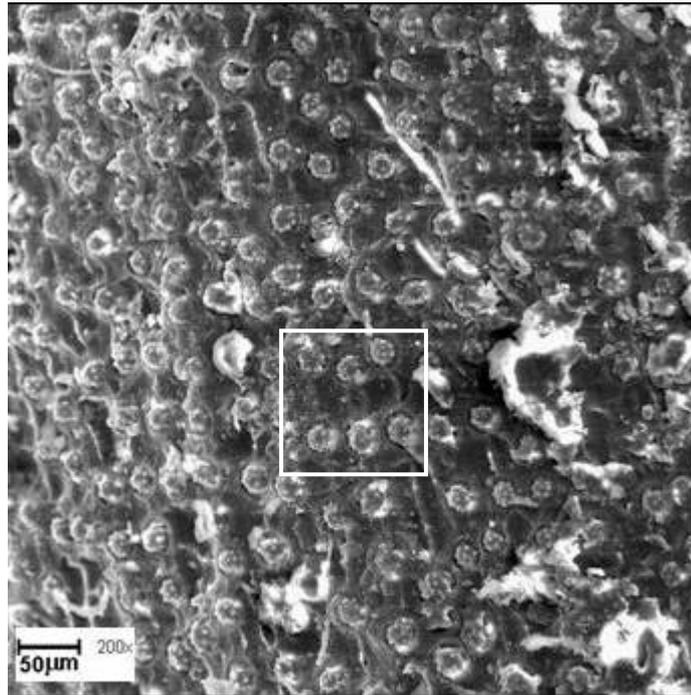


Figura 65 – Aspecto do padrão regular da fibra, com tendência ao alinhamento longitudinal mais evidente e circunferencial.

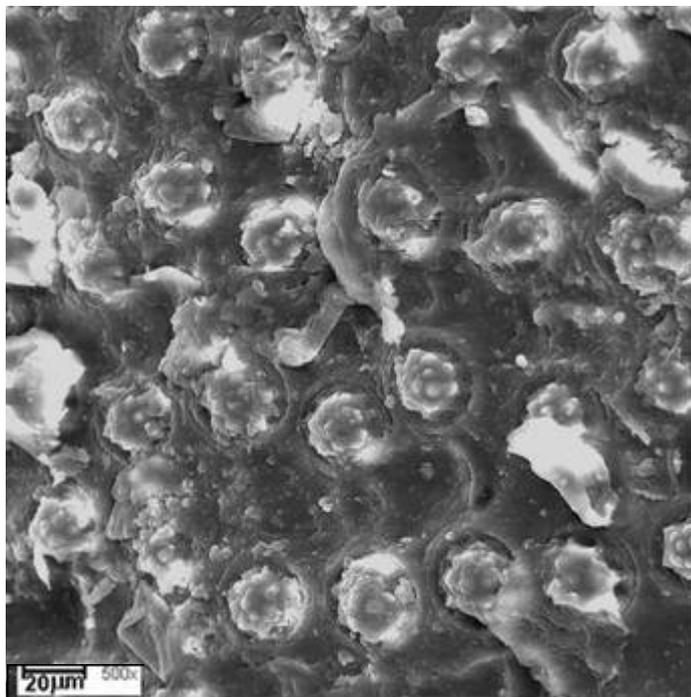


Figura 66 – Detalhe, em maior aumento, da figura 65.

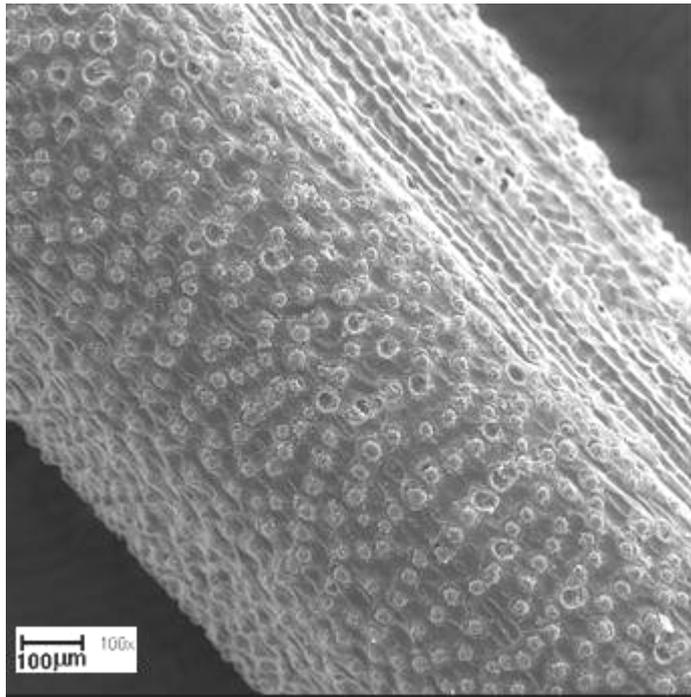


Figura 67 – Detalhe das protuberâncias com extrusões.

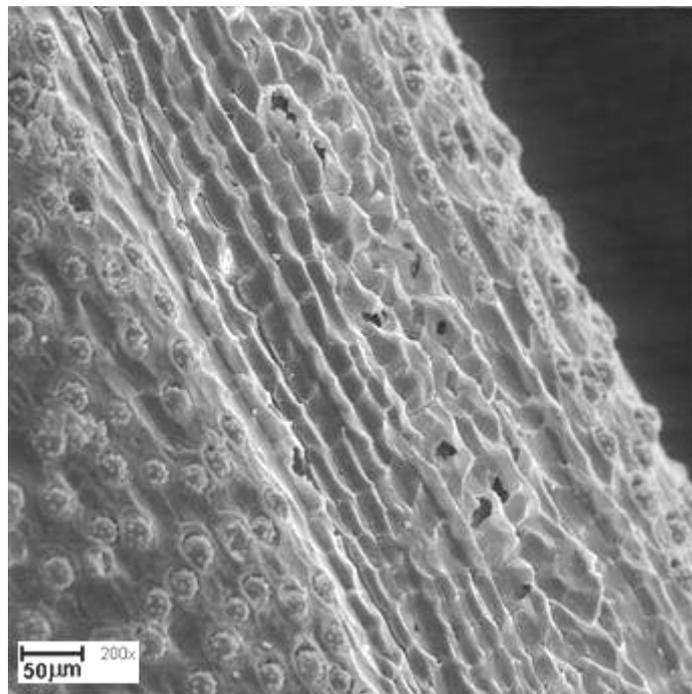


Figura 68 – Superfície da fibra mostrando a região longitudinal do lúmen ou traquéia, canal por onde passa a seiva.

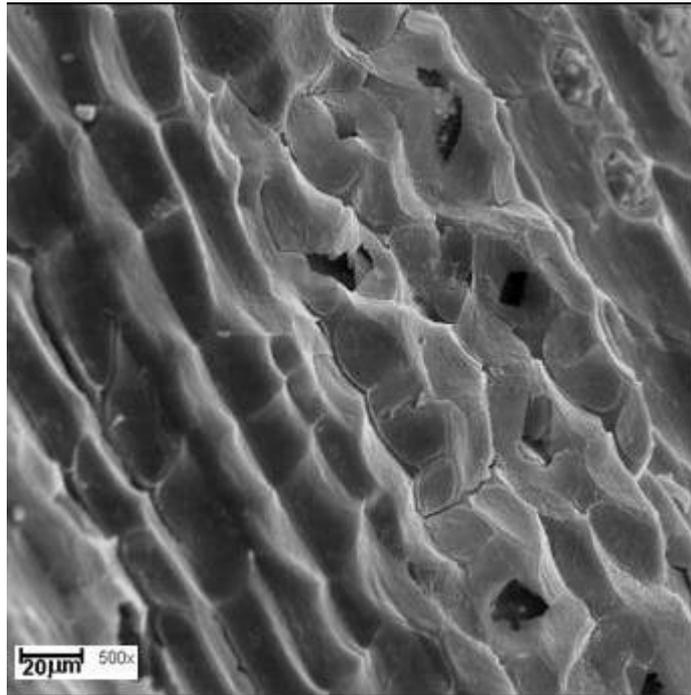


Figura 69 – Detalhe da figura 68 entre as regiões de protuberância.

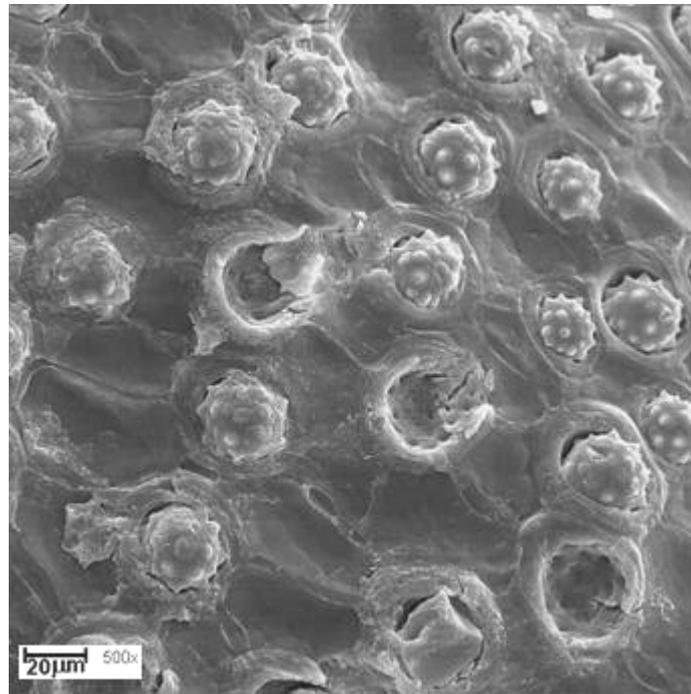


Figura 70 – Detalhe das protuberâncias, possuem extrusões agudas como espinhos.

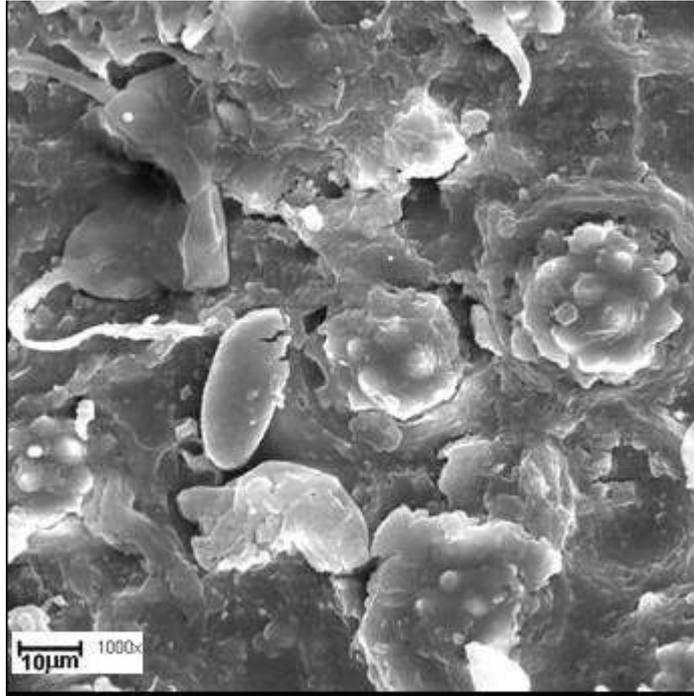


Figura 71 - Presença de protusões ricas em silício com extrusões

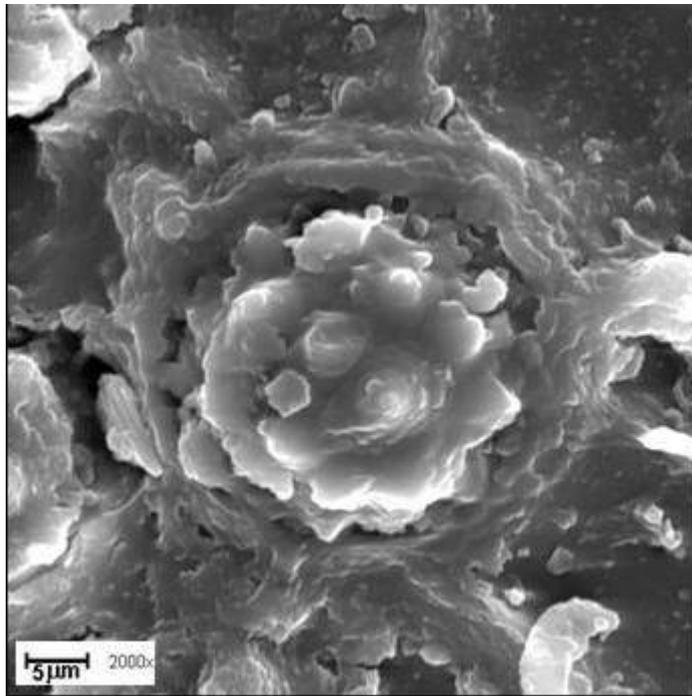


Figura 72 – Detalhe da protusão

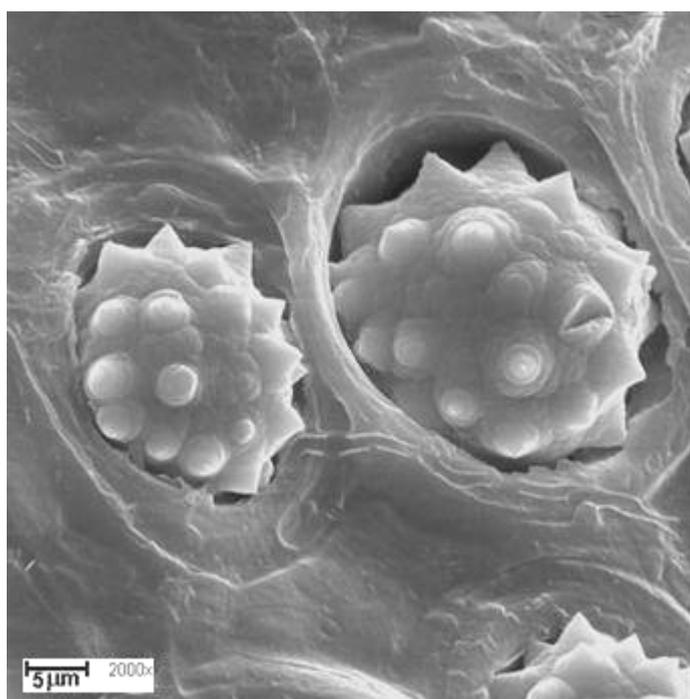


Figura 73 – Presença de duas protuberâncias.

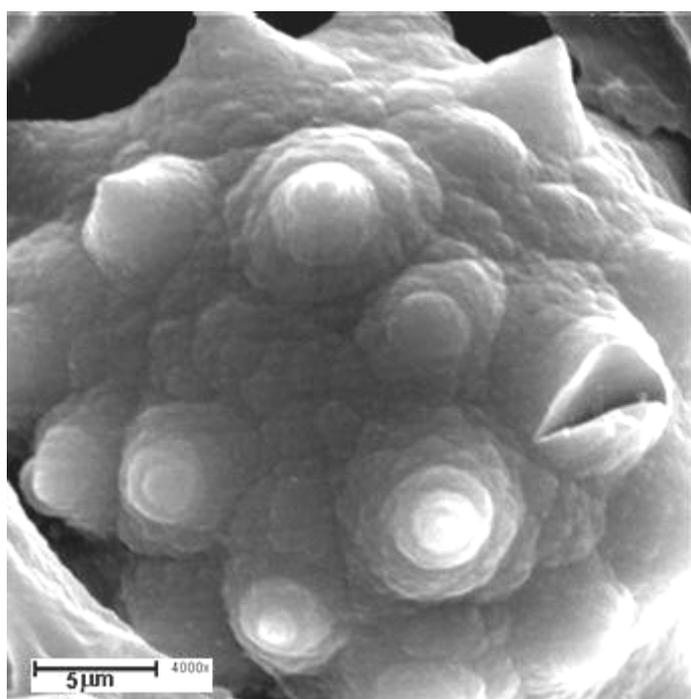


Figura 74 – Aspecto da rugosidade das protuberâncias.

Na figura 75 observa-se a presença de uma cavidade na superfície da fibra provavelmente causada pelo destacamento de uma protuberância. Já na figura 76 nota-se a presença de diversas camadas aflorando na superfície da fibra, as quais,

supostamente, podem conferir maior aderência à matriz no compósito.

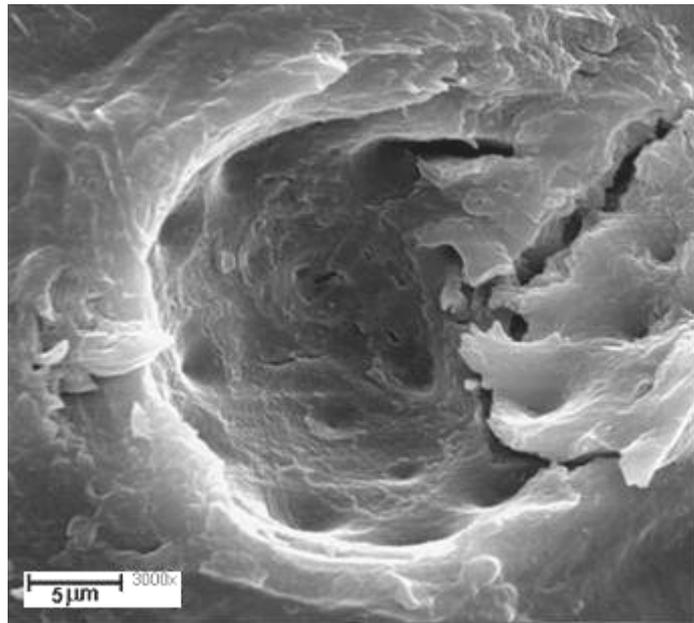


Figura 75 – Cavidade causada pelo destacamento de uma protuberância.

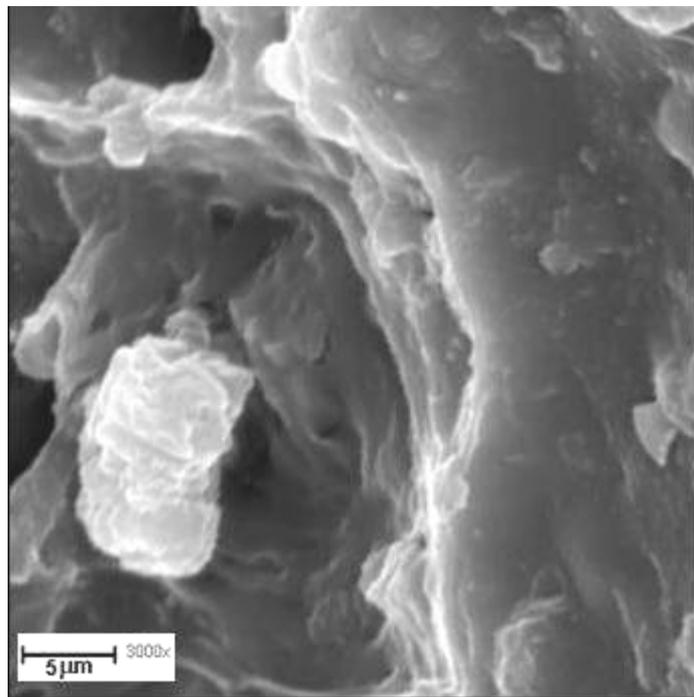


Figura 76 – Presença de diversas camadas que chegam à superfície.

Na figura 77 pode-se observar o aspecto geral das duas extremidades da região de fratura após ensaio de tração, que pode ser visto em maior aumento nas figuras 78 e 79, onde o aspecto espiralado das fibrilas no interior da fibra de piaçava no momento de ruptura fica evidenciado.

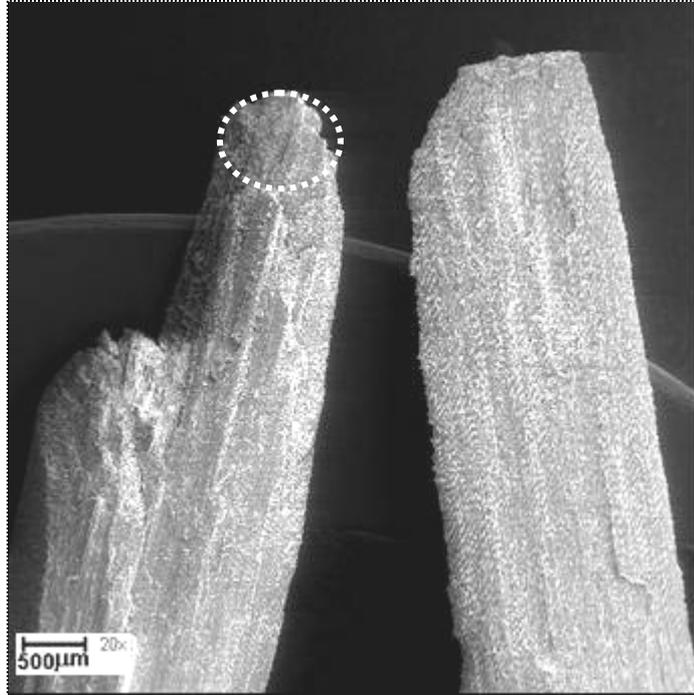


Figura 77 – Aspecto geral das duas extremidades da região de fratura.

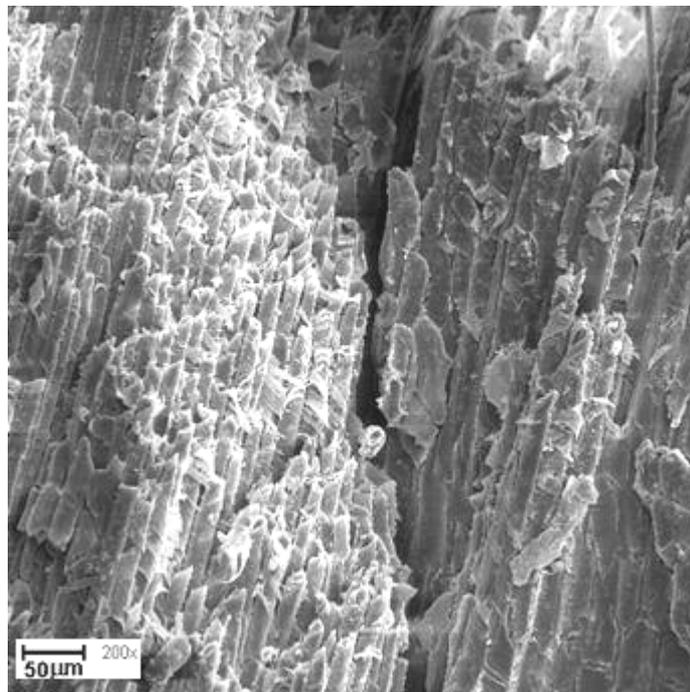


Figura 78 – Detalhe da extremidade assinalada na figura 77.

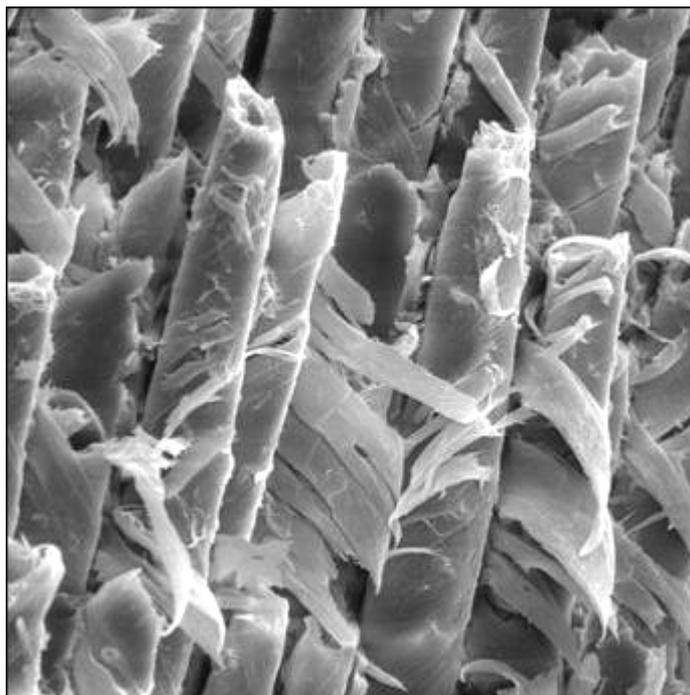


Figura 79 – Detalhe da figura 78 evidenciando o aspecto espiralado das fibrilas no interior da fibra no momento da ruptura.

Nas figuras 80, 81, 82 e 83 estão apresentados os destacamentos de fibrilas ocorridos durante ensaio de tração, o que provavelmente contribuiu para os valores de tenacidade da fibra, pois houve grande consumo de energia durante o desfibramento das várias superfícies a serem rompidas. As figuras 84 e 85 mostram em detalhe o desprendimento da fibrila.

Na figura 86 está apresentada uma micrografia relativa a fibra da piaçava rompida em tração que pode ser vista em detalhe na figura 87, com destaque para o lúmen rompido.

Na figura 88, em maior aumento, está mostrada a seção rompida em tração, exibindo o aspecto rosqueado no interior da fibra. Destacam-se os vazios tubulares que ocorrem ao longo das fibras.

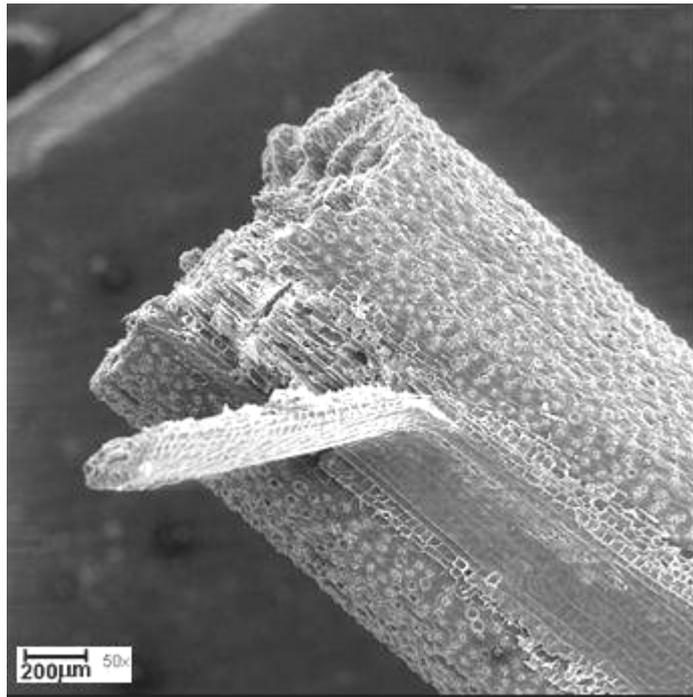


Figura 80 – Destacamento da fibrila na região do lúmen da fibra longitudinal.

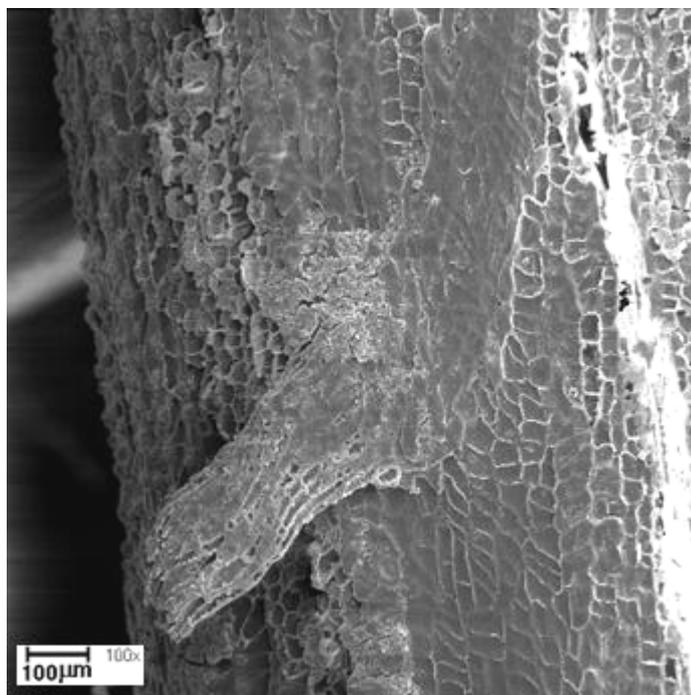


Figura 81 – Superfície da fibra com pequena fibrila destacada.

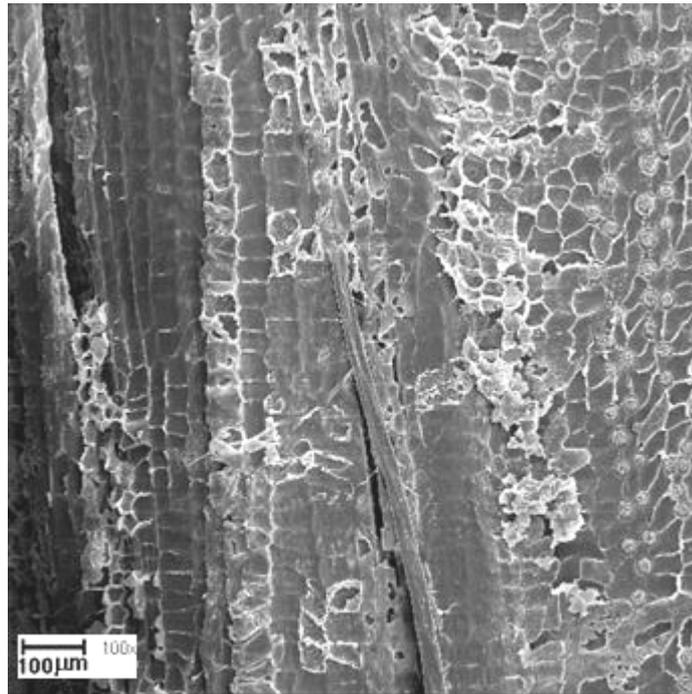


Figura 82 – Aspecto geral da fibrila que ainda não foi arrancada.

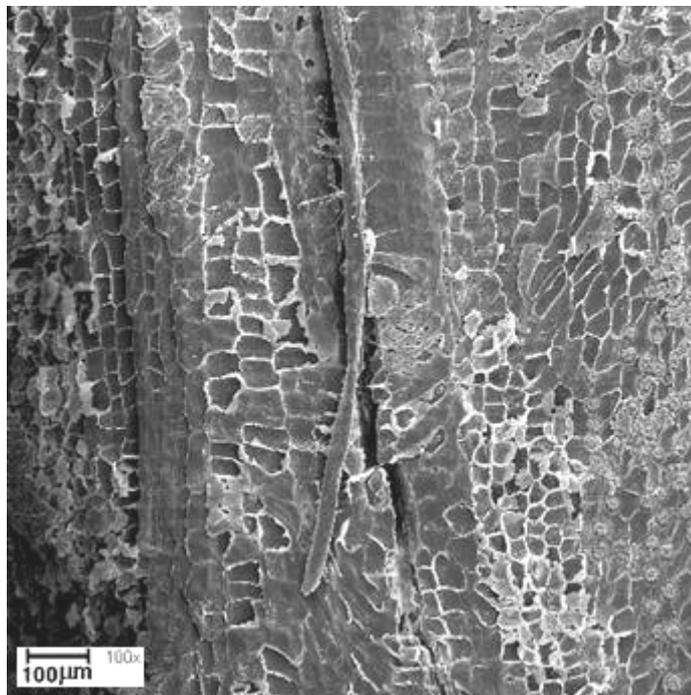


Figura 83 – Pequena fibrila sendo desprendida após ensaio de tração.

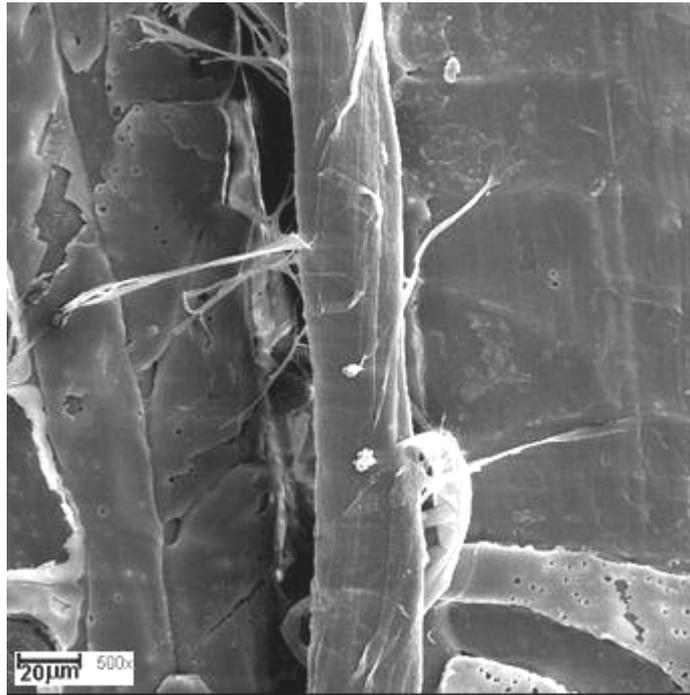


Figura 84 – Maior aumento do desprendimento da fibrila.

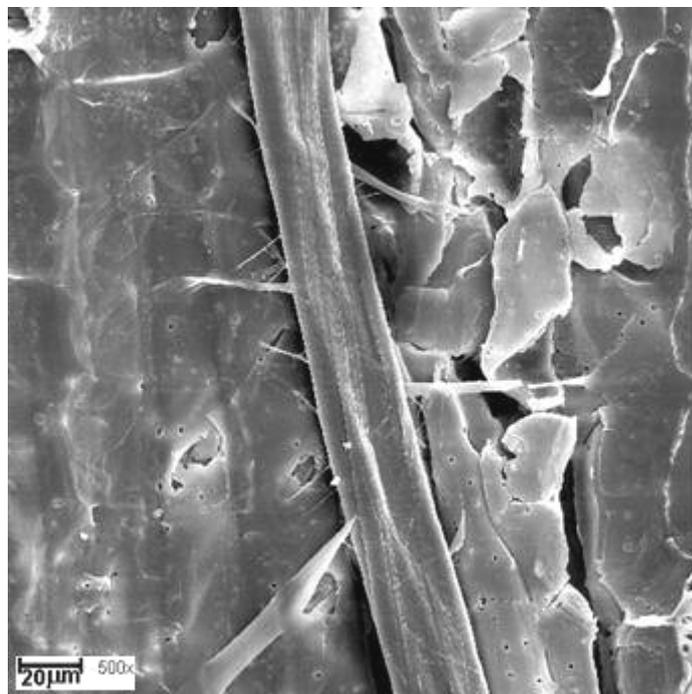


Figura 85 - Aspecto da região onde a fibrila se fixa parcialmente, detalhe da figura 84.

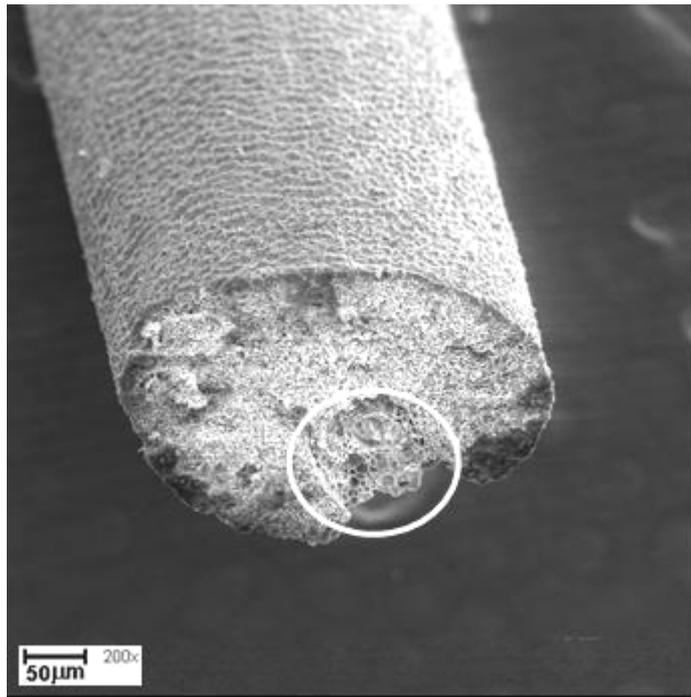


Figura 86 – Aspecto da região de fratura.

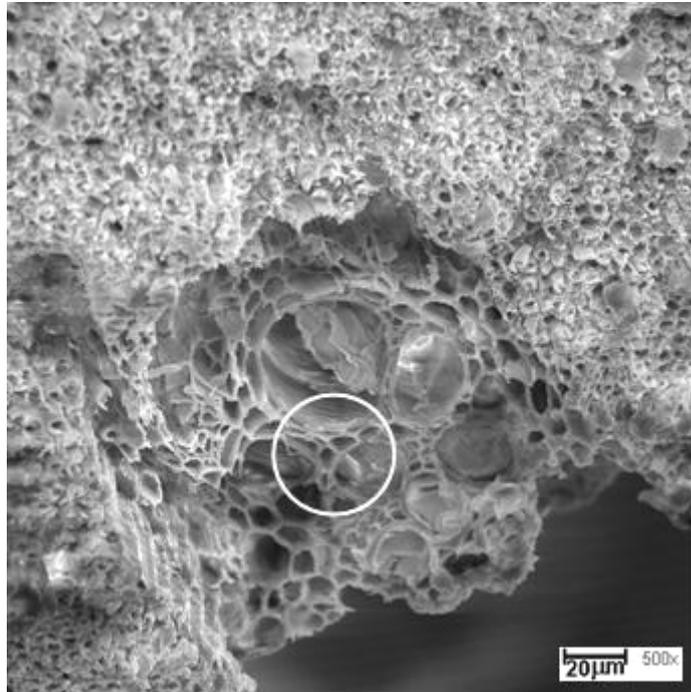


Figura 87 – Detalhe do lúmen rompido, área destacada na figura 86.

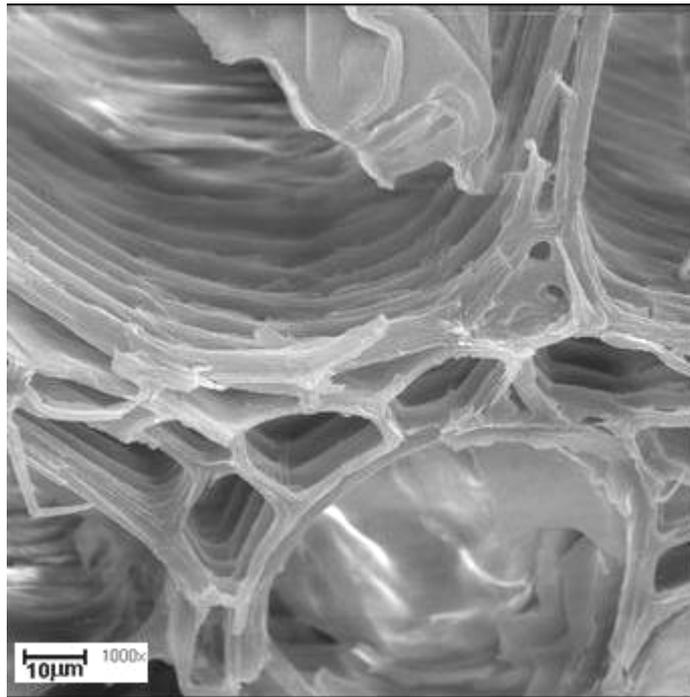


Figura 88 – Seção rompida em tração detalhe destacado na figura 87.

Outra amostra da fibra foi analisada como mostra a figura 89, onde se observa uma região de fratura parcial longitudinal. Em detalhe, nas figuras 90 e 91, revela-se a estrutura tubular da fibra rompida que, aparentemente, está fora do lúmen.

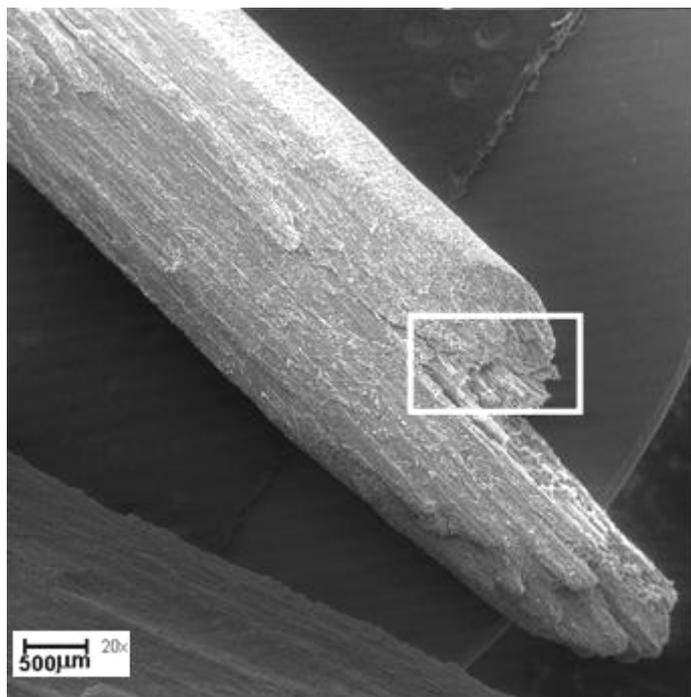


Figura 89 – Aspecto geral.

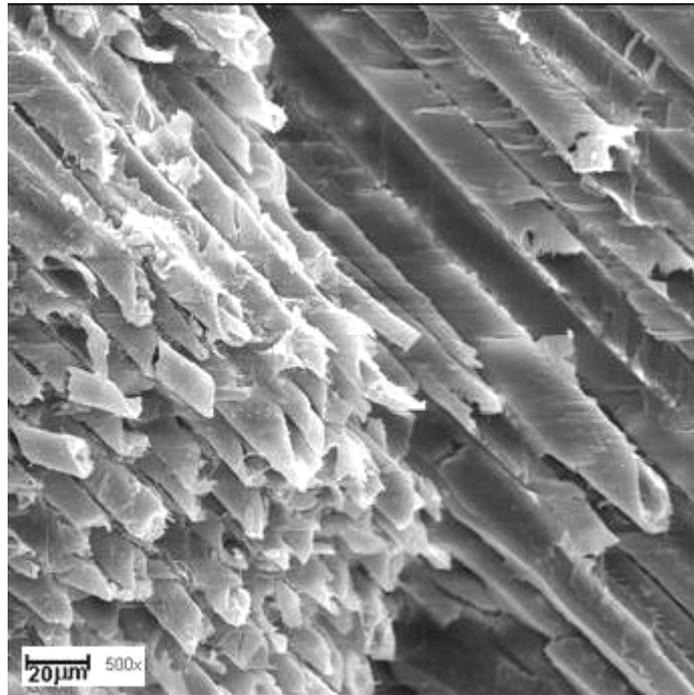


Figura 90 – Detalhe revelando a estrutura tubular rompida.

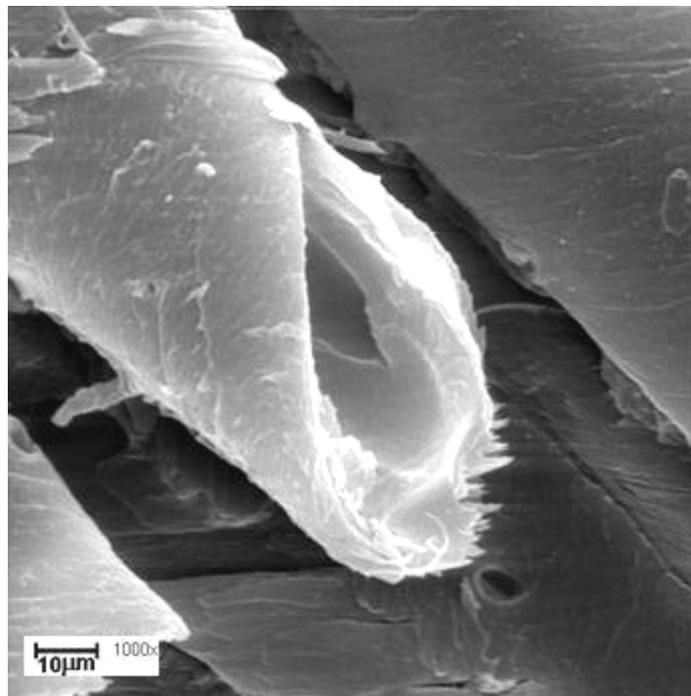


Figura 91 – Detalhe da ponta de um dos tubos como notado na figura 90.

IV. 2 – Caracterização dos Compósitos

IV. 2.1 – Caracterização Mecânica

IV. 2.1.1 – Etapa Exploratória

Na tabela 20 estão mostrados os resultados experimentais obtidos para a tensão de ruptura sob flexão dos compósitos de resina poliéster com 20% em fração volumétrica de fibra de piaçava. Percebe-se, entretanto uma forte influência da disposição das fibras sobre a tensão de ruptura em flexão dos compósitos. Os resultados indicam, como esperado, que as fibras dispostas longitudinalmente ao eixo do compósito atuam efetivamente como reforço para a resina poliéster (Aquino, 2001). É interessante notar que o valor obtido para a tensão de ruptura no compósito com as fibras longitudinais é bastante promissor, pois é superior a de diversos compósitos reforçados por outros resíduos naturais, tal como compósitos poliéster-bagaço de cana-de-açúcar (Cabo *et al.*, 1990; Souza *et al.*, 1997), bem como a produtos comerciais de madeira largamente empregados na indústria de móveis (Monteiro *et al.*, 1998; Youngquist, 1983).

Vale ressaltar que os resultados para a distribuição transversal no compósito justificam o descarte desta possibilidade de utilização da fibra de piaçava (tabela 20).

Tabela 20 - Quadro comparativo da influência da disposição das fibras nas propriedades mecânicas dos compósitos fabricados com carga de piaçava e matriz polimérica.

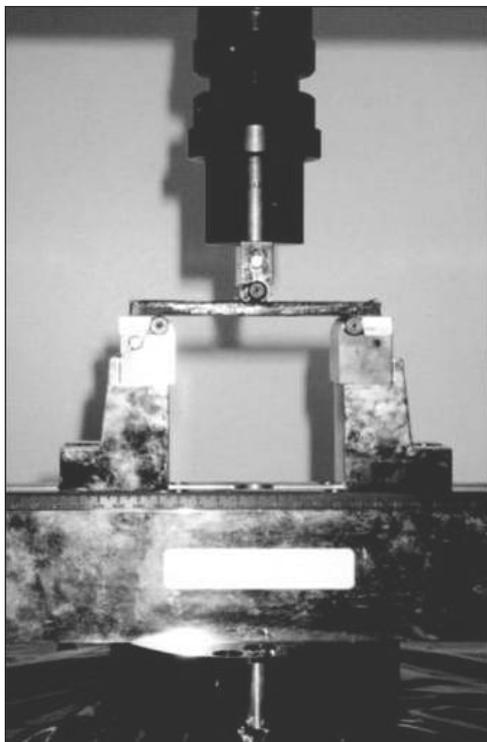
Propriedade do compósito	Disposição das fibras no compósito	
	Longitudinal	Transversal
Tensão de Flexão (MPa)	40,8 ± 8,3 *	6,75 ± 2,1

*resultados preliminares (etapa inicial)

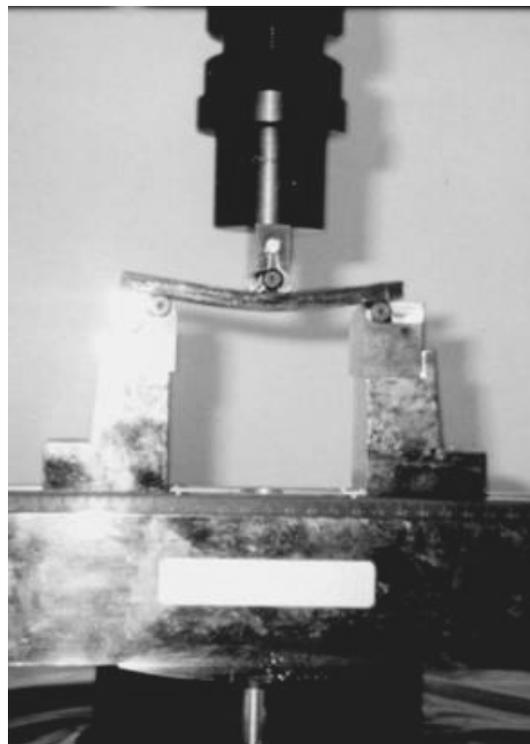
IV.2.1.2 – Ensaio de Flexão

Na figura 92 (a, b, c) estão apresentadas as fotos exibindo o comportamento do corpo de prova durante o ensaio de flexão. Vale destacar que no compósito

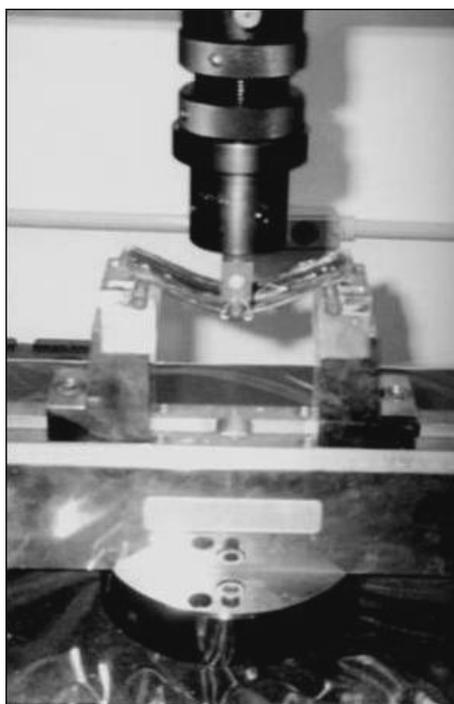
fabricado com a resina do tipo 1, por ser flexível, não houve ruptura do corpo de prova devido ao escorregamento do mesmo – deflexão constante. Já na resina do tipo 2 a ruptura ocorreu.



(a)



(b)



(c)

Figura 92 - Seqüência do ensaio de flexão.

Na figura 93 está mostrado um gráfico ilustrativo obtido neste ensaio

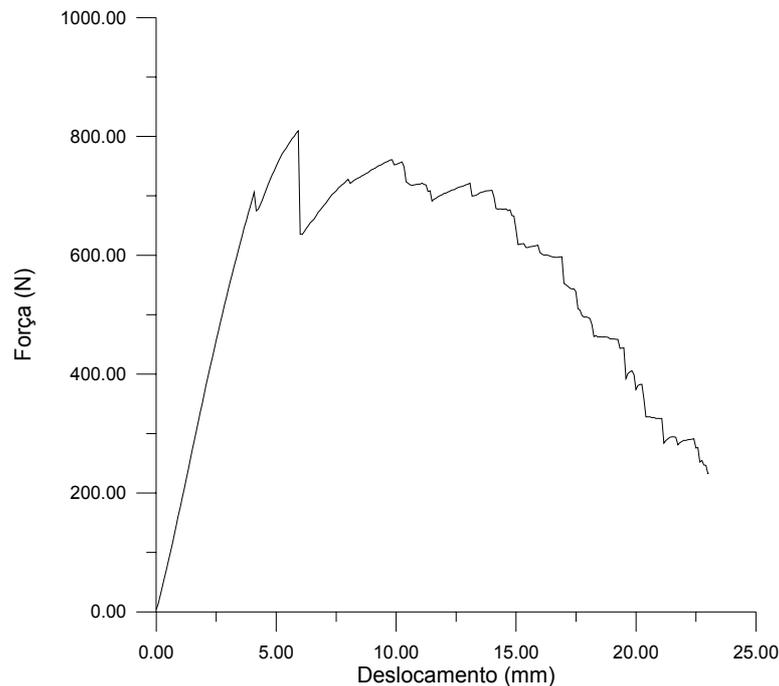


Figura 93 – Gráfico ilustrativo do ensaio de flexão ($F_{Max} = 809,38N$) do compósito com 40% de carga de piaçava.

Na tabela 21 estão apresentados os resultados para os ensaios de flexão dos compósitos produzidos com piaçava e resina poliéster em diferentes formulações. Foram variadas as proporções da carga, tipo de resina e catalisador.

A formulação da resina tipo 1 utilizada, de alta viscosidade, se dá na razão de 10 partes em peso de resina para 0,5 partes de catalisador. Já na resina tipo 2, menos viscosa, de cor avioletada, foram testadas duas formulações: tipo 2A com a mesma razão estequiométrica da tipo 1 e tipo 2B, onde para cada 100 gramas de resina foram utilizadas 1 grama de catalisador.

A tensão máxima teórica foi calculada através da regra das misturas, onde se nota uma coerência entre os valores obtidos experimentalmente. A heterogeneidade das fibras naturais justifica os valores não enquadrados. Observa-se que a resina tipo 2B apresentou o melhor desempenho, provavelmente justificado pela alteração nos valores utilizados para o catalisador.

Na figura 94 está mostrada a variação da tensão máxima à flexão em função do percentual da carga (piaçava) utilizada no compósito para a resina tipo 2B. Pode-se observar que, de acordo com o esperado a partir das equações de

micromecânica de materiais compósitos (Gibson, 1994) há um aumento da resistência com o aumento da fração de piaçava empregada.

Tabela 21 – Resultados para o ensaio de flexão dos compósitos

Compósito			Tensão Máxima (MPa)	
Resina	Proporção Resina: Catalisador	Teor de Piaçava (%)	Experimental	Teórica
Tipo 1	10:0,5 (partes em peso)	0	27,51±7,98	27,51
		10	36,18 ±7,33	38,75
		20	35,60±4,25	50,01
		30	54,68±17,12	61,26
		40	61,23±10,58	72,50
Tipo 2(A)	10:0,5 (partes em peso)	0	36,41±9,90	36,41
		10	64,17±5,49	46,77
		20	69,64±12,49	57,12
		30	64,34±10,9	67,49
		40	60,21± 10,46	77,85
Tipo 2(B)	10: 0,1 (partes em peso)	0	48,12 ± 15,77	48,12
		10	62,84 ± 19,16	57,20
		20	64,75 ± 12,64	66,50
		30	73,20 ± 13,90	75,70
		40	90,56 ± 8,12	84,90

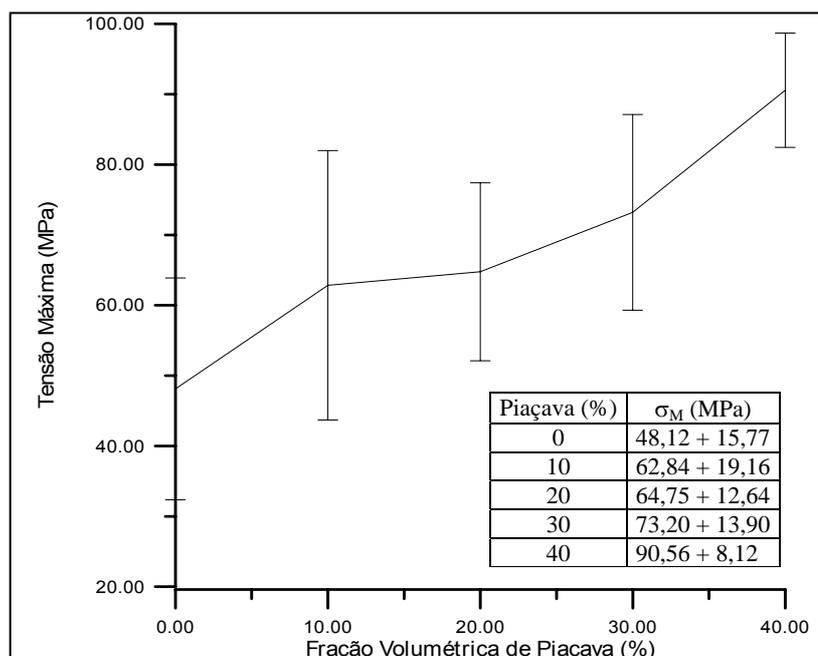


Figura 94 - Variação da tensão da tensão máxima em função da fração volumétrica de piaçava como carga para a resina do Tipo 2B.

IV. 2.1.3 – Ensaio de Flexão para Diferentes Granulometrias

Na tabela 22 são mostrados os resultados dos compósitos produzidos a partir da resina do tipo 1 e da piaçava picada em diversos comprimentos (40% em fração volumétrica). Foi observado que todas as amostras produzidas com a granulometria de 1mm apresentaram fratura frágil, com razoável deformação, caracterizando uma certa ductilidade.

Tabela 22 – Resultados para ensaios de flexão em compósitos com diferentes granulometrias de piaçava

Granulometria da piaçava (mm)	Tensão de ruptura (MPa)*
1	26,36 ± 2,63
5	27,99 ± 4,71
10	33,21 ± 2,92

*(média de 5 ensaios)

Deve-se notar que os resultados apresentados na tabela 22 estão de acordo com os resultados analisados no ensaio de pull-out da fibra da piaçava, onde o comprimento da fibra envolvida na resina poliéster foi variado entre 5 e 40 mm e pode-se observar que a tensão tendeu a se manter constante a partir de um comprimento crítico de 15 mm.

A tabela 23 apresenta dados comparativos dos resultados obtidos para ensaio de flexão simples de algumas madeiras brasileiras (Pfeil, 1994) e o compósito polimérico fabricado experimentalmente com carga de piaçava. Vale ressaltar que os resultados para a distribuição transversal no compósito justificam o descarte desta possibilidade de utilização da fibra de piaçava (tabela 20).

Tabela 23 - Flexão simples de algumas madeiras brasileiras e do compósito de piaçava produzido neste trabalho.

Madeira (nome vulgar)	Flexão Simples (MPa)
Aroeira do Sertão	22,8
Ipê Roxo	23,1
Guarita	18,1
Ipê Amarelo	21,9
Eucalipto	17,2
Ipê-Peroba	14,8
Peroba	13,5
Pinho do Pará	8,7
Compósito de piaçava	90,6*

*valor obtido na etapa final

IV.2.1.4 – ENSAIO DE DMA (DYNAMICAL MECHANICAL ANALYSIS)

As Figuras 95, 96 e 97 mostram uma análise mecânica em condições dinâmicas do compósito polimérico de piaçava, onde se apresenta análise comparativa do comportamento da resina poliéster, tipo 2B utilizada no compósito, que apresentou as melhores propriedades mecânicas e o compósito propriamente dito com fibra de piaçava.

Na figura 95 pode-se observar a curva de “storage modulus (Es), ou seja, o módulo de armazenamento, que corresponde a resposta visco-elástica do material, na condição da tensão estar em fase com a deformação. Nota-se que quanto maior o módulo de armazenamento, Es, mais rígido é o material, pois armazena mais energia. Os valores iniciais para o módulo de armazenamento são de 5800 MPa e 8500 MPa, respectivamente para a resina e o compósito. Este dado indica que a fibra da piaçava aumenta a resistência do sistema.

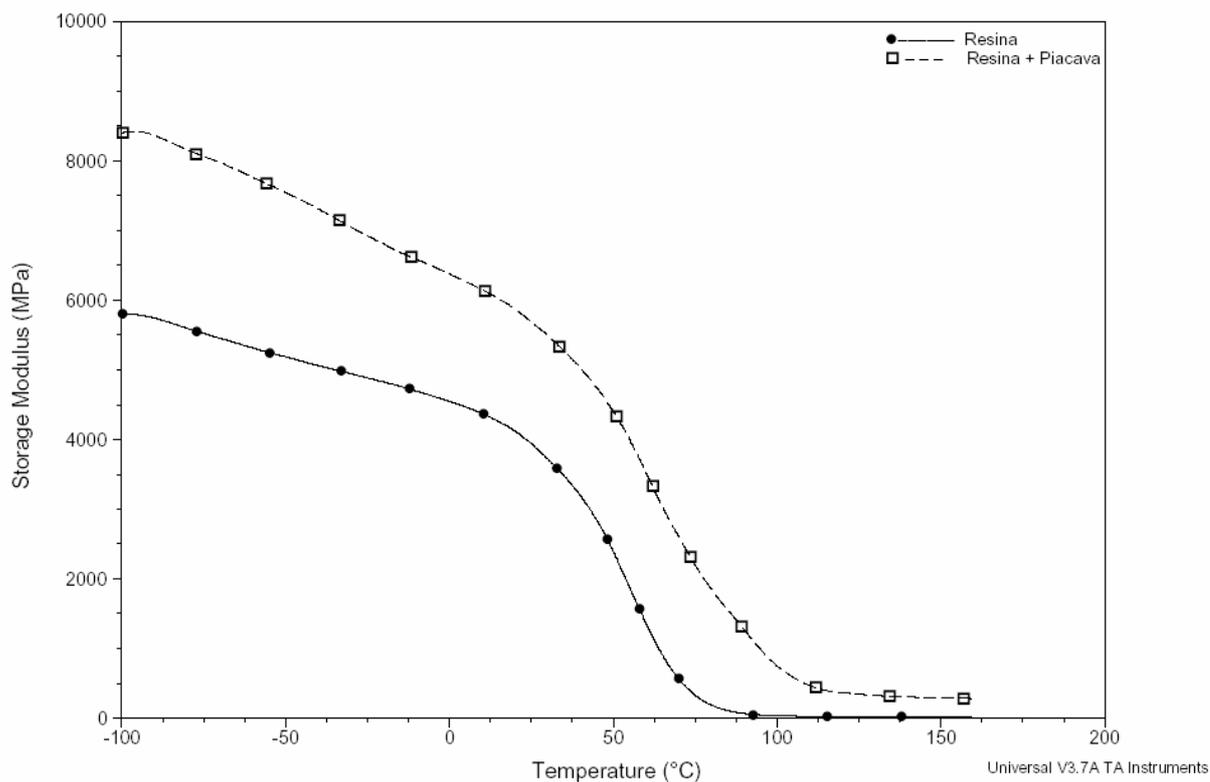


Figura 95 – Curva de Módulo de Armazenamento (“storage modulus”), no ensaio de DMA da resina poliéster e do composto de piaçava com resina poliéster

A figura 96 apresenta a curva de “loss modulus” no ensaio de DMA. O valor inicial para o “loss modulus” ou seja módulo de perda da resina poliéster é de 220 MPa e para o composto de piaçava é de 600 MPa. Estão evidenciados picos de aproximadamente 55°C para a resina poliéster e 70° C para o composto de piaçava, Este deslocamento da temperatura máxima associada ao módulo de perda descreve como consequência um decréscimo da mobilidade da matriz por efeito da introdução da fibra no composto, ou seja a transição vítrea seria deslocada para temperaturas mais altas.

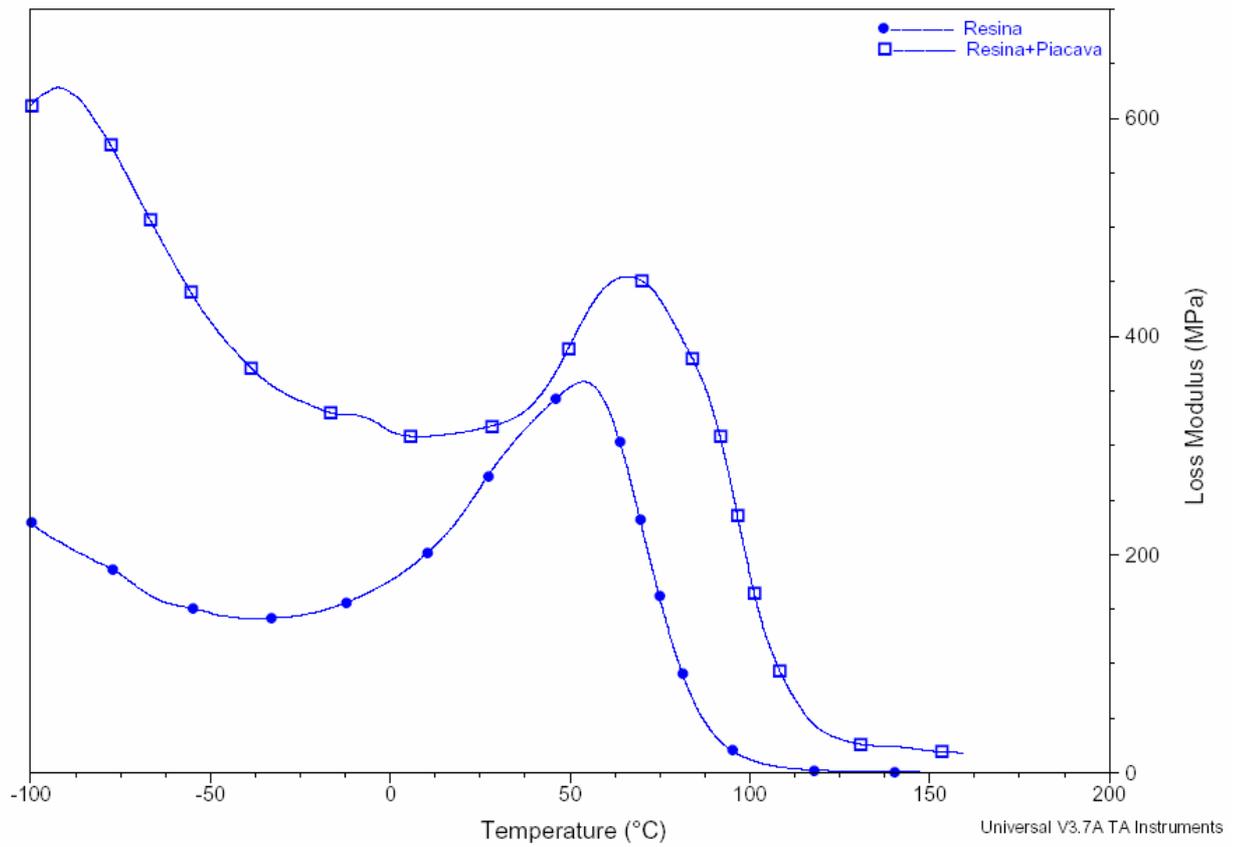


Figura 96 – Curva de Módulo de Perda (“loss modulus”) no ensaio de DMA da resina poliéster e do compósito de piaçava com resina poliéster

As curvas da tangente delta, mostradas na figura 97, iniciam-se com valores de 0,03 para a resina poliéster e 0,06 para o compósito de piaçava, o que confirma as conclusões apresentadas na figura 96. O pico de temperatura da resina de aproximadamente 86° C indica perda de mobilidade das cadeias do polímero por influência das fibras, já que no compósito o pico da temperatura passa para aproximadamente 94° C.

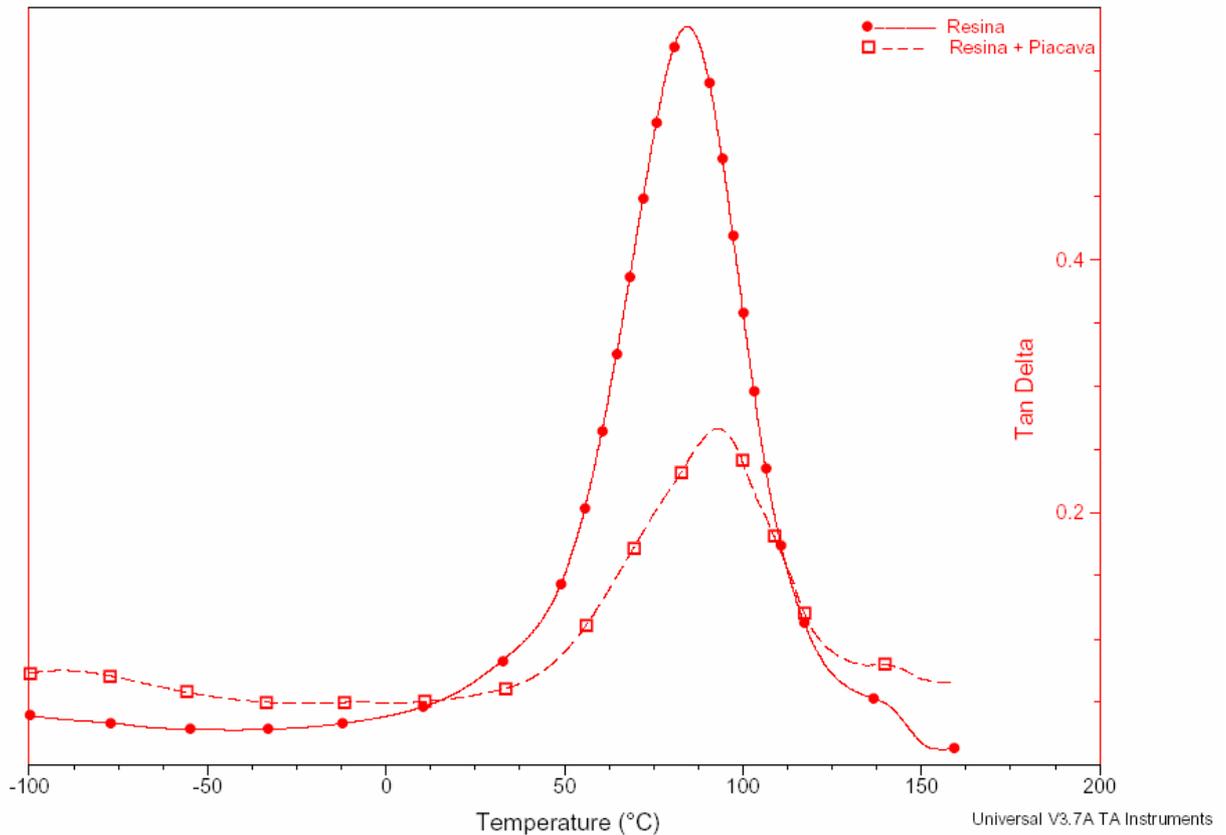


Figura 97 – Curva da “tangente delta” no ensaio de DMA da resina poliéster e do compósito de piaçava com resina poliéster

As curvas de DMA apresentadas comprovam o efeito de reforço da matriz polimérica - resina poliéster por interação com a fibra e demonstram que a fibra interage também com a resina, diminuindo a mobilidade de suas cadeias.

IV. 2.2 – Caracterização Física

A densidade dos compósitos em função da disposição das fibras está apresentada na tabela 24, onde se pode notar que não existe influência da disposição das fibras para o valor da densidade calculada. Na tabela 25 é mostrada a dependência da densidade em função do percentual de piaçava utilizado na confecção dos corpos de prova e é feita uma comparação com a densidade teórica das mesmas (Callister, 2000) obtida através da regra das misturas.

A densidade relativa da resina poliéster (termofixa) varia entre 1,04 – 1,40 (Callister, 2000). A densidade calculada da resina poliéster utilizada foi de 1,11g/cm³

e a densidade calculada da piaçava é de $1,10 \text{ g/cm}^3$.

Pode-se notar que os valores obtidos na prática diferem dos calculados teoricamente, mas decrescem com o aumento da inserção de fibras como era esperado.

Tabela 24 – Densidade em função da disposição das fibras

<i>Propriedade do compósito</i>	Disposição das fibras no compósito (30% em fração volumétrica de piaçava).	
	Longitudinal	Transversal
Densidade (g/cm^3)	$1,09 \pm 0,05$	$1,09 \pm 0,17$

Tabela 25 – Densidade em função do percentual de piaçava no compósito.

COMPÓSITO	DENSIDADE CALCULADA (g / cm^3)	DENSIDADE TEÓRICA (g / cm^3)
Resina Poliéster Tipo1 + 0% Piaçava	$1,11 \pm 0,05$	1,110
Resina Poliéster Tipo1 + 10% Piaçava	$1,17 \pm 0,05$	1,109
Resina Poliéster Tipo1 + 20% Piaçava	$1,14 \pm 0,05$	1,108
Resina Poliéster Tipo1 + 30% Piaçava	$1,09 \pm 0,05$	1,107
Resina Poliéster Tipo1 + 40% Piaçava	$1,01 \pm 0,06$	1,106

IV.2.3 – Caracterização Morfológica

Nas figuras 98 a 108 são apresentadas as micrografias referentes à superfície de fratura do compósito após ensaio de flexão de três pontos.

A figura 98 apresenta o aspecto geral da região de fratura do compósito, mostrando panorama das interfaces. A interface matriz / fibra de piaçava na região de fratura pode ser observada na figura 99.

Outro panorama geral da superfície de fratura está apresentado na figura 100. Observa-se algumas fibras sacadas, onde o comprimento sacado da fibra é pequeno, apesar da interface aberta e alta resistência. Em detalhe a figura 101 mostra o aparecimento de cavidades com presença de fibra abaixo da superfície de fratura. A figura 102 mostra detalhe da interface aberta. É bem conhecido que a compatibilidade entre um material lignocelulósico e uma matriz polimérica possui um

papel determinante nas propriedades do compósito final, porque é através da interface que ocorre a transferência de carga (energia) da matriz para a fibra. Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais fraca do material, local onde ocorre a falha, que acaba comprometendo o reforço do compósito devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra-matriz.

A resina poliéster, matriz no compósito, aparece significativamente deformada na figura 103 e em detalhe na figura 104.

Na figura 105 foi analisada a região de fratura do compósito com 10% de piaçava em fração volumétrica, onde esta apresentou mais uma vez a topografia plana da região. Não existem fibras longas sacadas, com razoável plano de fratura.

Os detalhes 1 e 2 podem ser observados nas figuras 106, 107 e 108. Destaca-se na figura 107 a interface aberta indicada pela seta, o que gera baixa resistência. A transmissão de tensão ocorre devido ao curto comprimento da fibra. Essa transmissão é uniforme na região de fratura.

Na figura 108, destaque para a interface com pouca aderência fibra/matriz. Observa-se a presença de trincas e matriz aparentemente solta da fibra. Isto pode ser atribuído a natureza hidrofílica das fibras naturais. A tendência à absorção de água da piaçava resulta em pouca aderência com a matriz polimérica, normalmente hidrofóbica, o que compromete as propriedades do compósito.

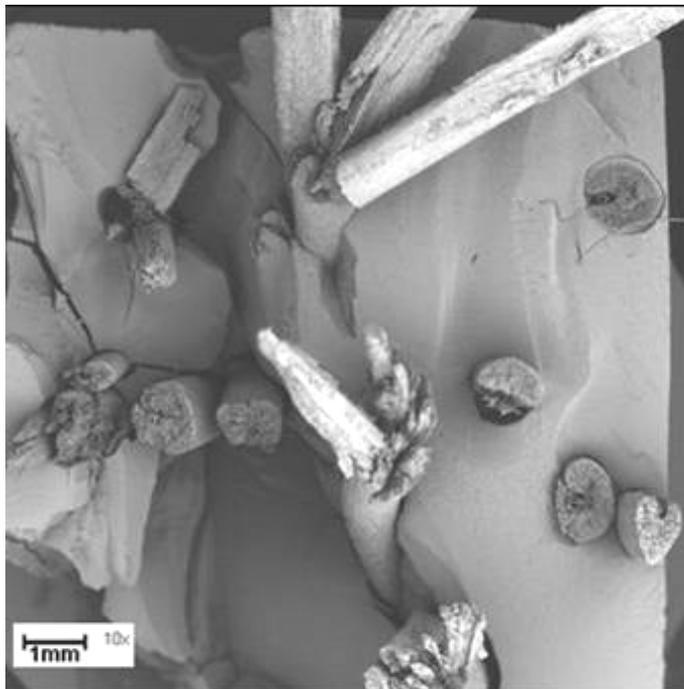


Figura 98 - Aspecto geral da região de fratura.

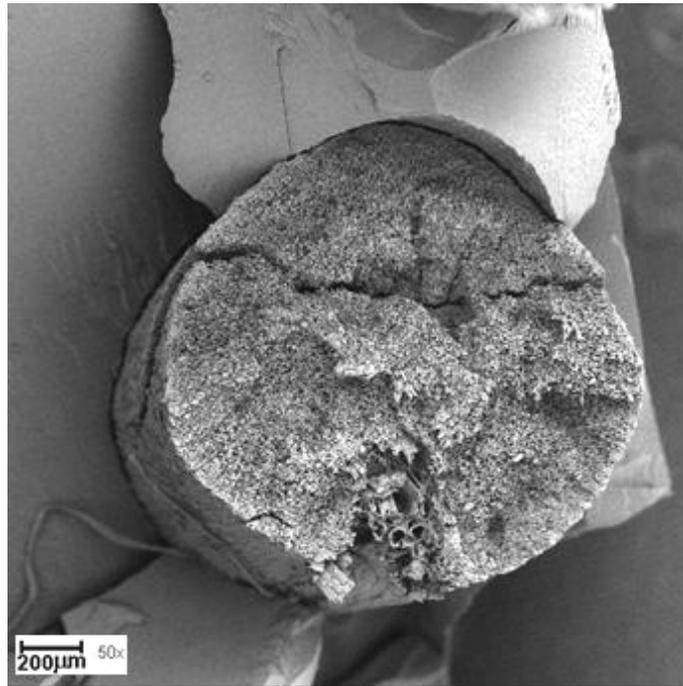


Figura 99 - Aspecto da interface matriz/fibra na região de fratura.

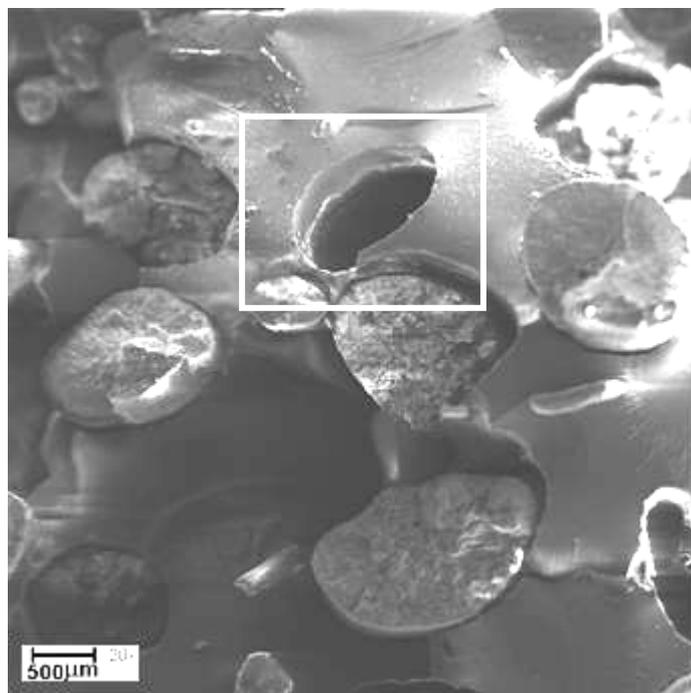


Figura 100 - Aspecto geral da superfície de fratura. As fibras não foram sacadas.

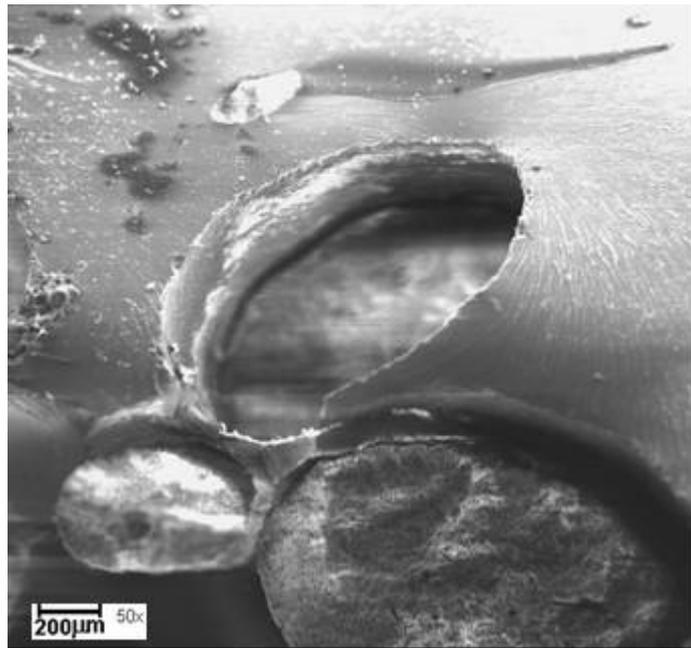


Figura 101 – Aparecimento de cavidades

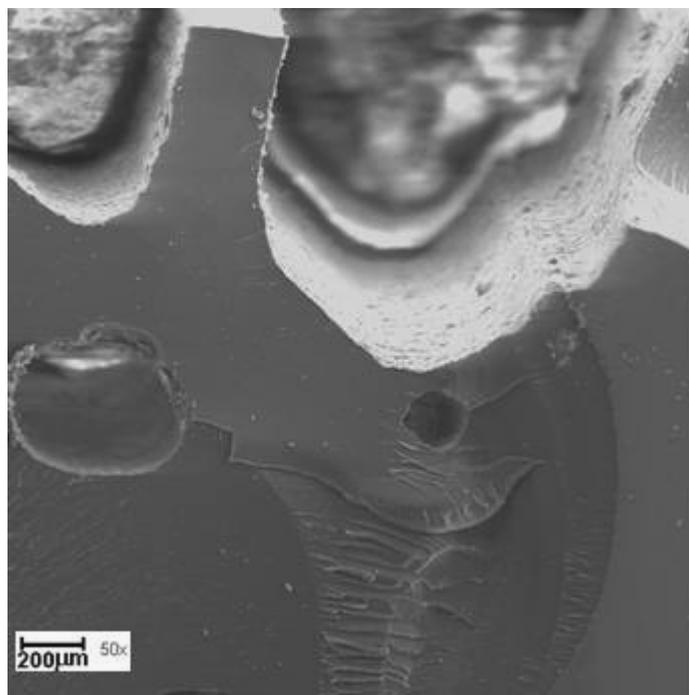


Figura 102 - Destaque para a interface com destacamento da piaçava

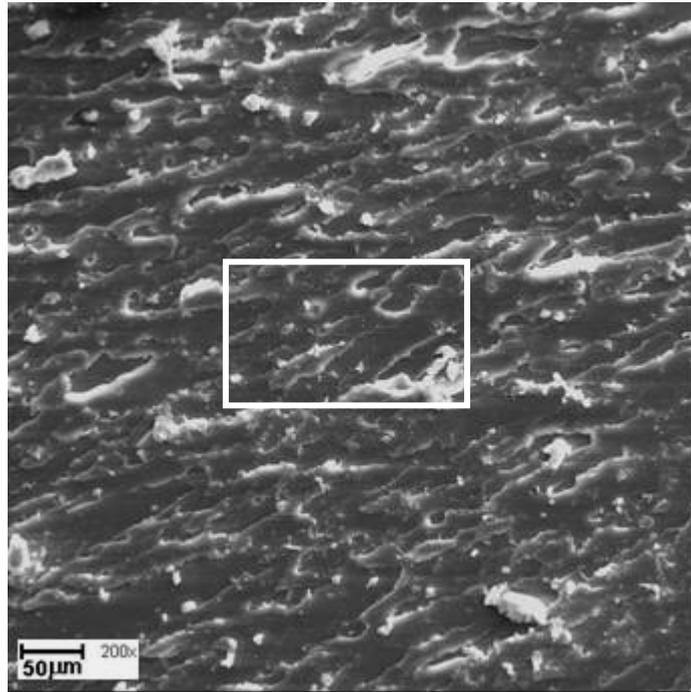


Figura 103 - Resina poliéster deformada.

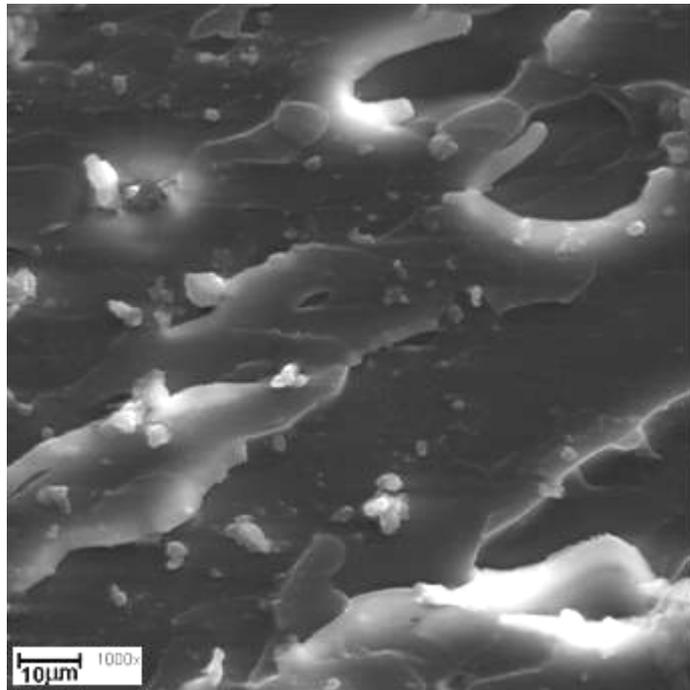


Figura 104 – Detalhe da figura 103

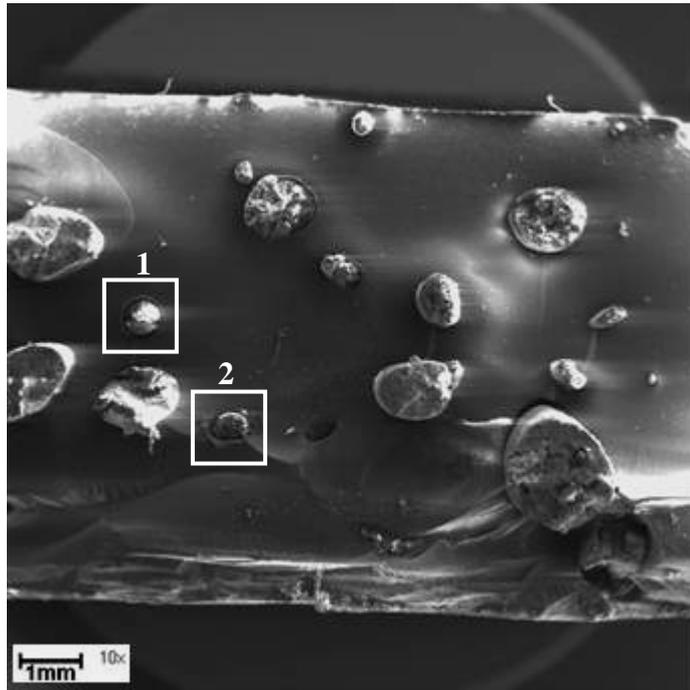


Figura 105 - Aspecto geral da região de fratura do compósito com 10% de piaçava em fração volumétrica.

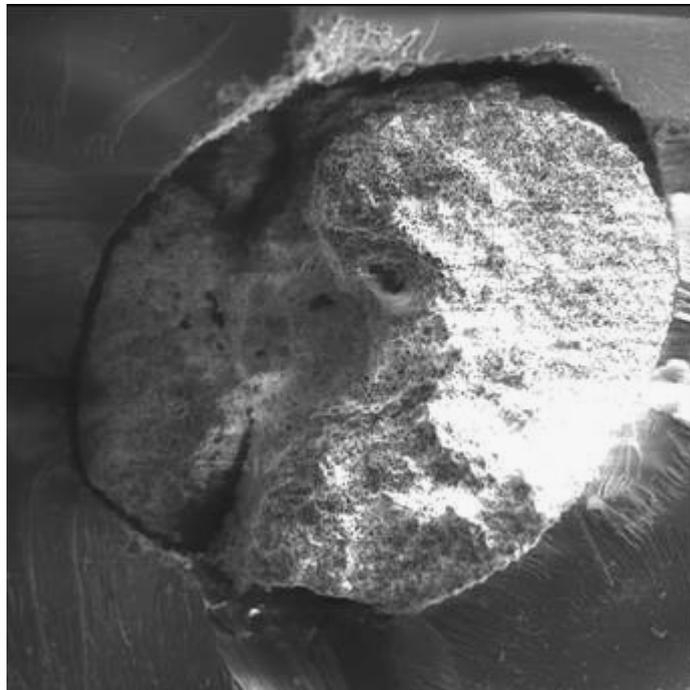


Figura 106 – Detalhe 1 da figura 105, onde nota-se o rompimento no plano de fratura apesar da interface aberta.

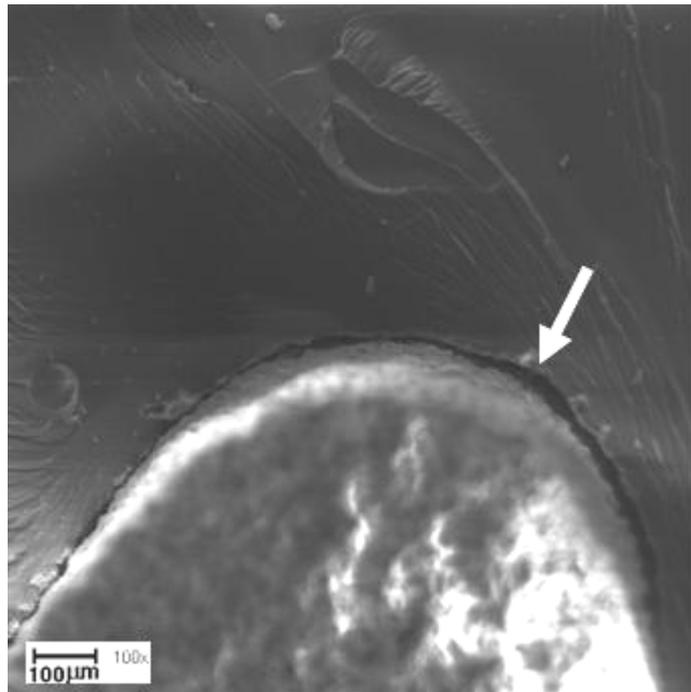


Figura 107 – Detalhe 1 da figura 105 visto em maior aumento. Destaque para a interface aberta indicada pela seta.

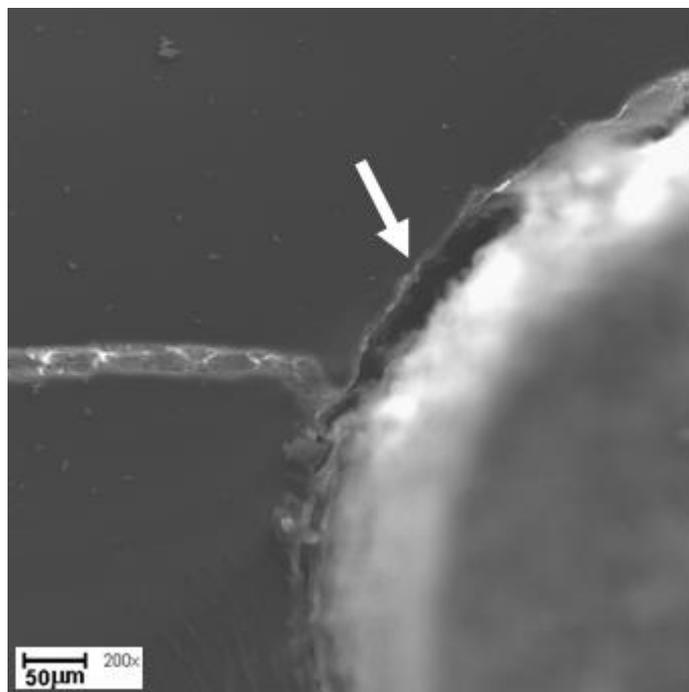


Figura 108 – Detalhe 2 da figura 105. Destaque para a interface com pouca aderência fibra-matriz e com presença de trincas.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

V.1 – Considerações Finais

Os resultados obtidos para as propriedades das fibras de piaçava, tanto soltas quanto reforçando matriz de poliéster, mostram que existe uma potencialidade de aplicação deste material tanto como substituto da madeira quanto como carga em compósitos de matriz polimérica.

A análise química da piaçava mostrou ser a fibra mais rica em lignina, comparativamente com outras fibras naturais. Isto confere a piaçava impermeabilidade e rigidez.

A análise de raios-X mostrou que a celulose é o principal constituinte cristalino da fibra da piaçava, similar a outras fibras lignocelulósicas.

A fibra de piaçava possui protusões em sua superfície ricas em silício, que podem facilitar sua aderência em resinas, quando utilizada como reforço em compósitos poliméricos. Estas protusões são ricas em silício, o que está associado à maior rigidez superficial.

O comportamento da degradação térmica da fibra apresentou muitas semelhanças com o comportamento térmico da lignina pura. A temperatura de início de degradação da piaçava obtida em TGA é de 225° C.

A fibra da piaçava apresenta valores para resistência mecânica e módulo de elasticidade inferiores aos da fibra de juta e sisal, porém comparáveis e até superiores aos da fibra de coco. Uma vez que estes valores são superiores aos da resistência mecânica da maioria das resinas poliméricas, a fibra da piaçava serve como reforço em compósitos com matriz polimérica.

As fortes semelhanças entre a piaçava e a fibra de coco são sinais promissores de que a grande quantidade de piaçava atualmente descartada poderá ser efetivamente utilizada como reforço em compósitos poliméricos.

O comprimento crítico de 15 mm obtido no ensaio de pull out, demonstra uma adesão fibra / matriz aparentemente boa e comparável com a obtida para as outras fibras naturais.

O valor obtido para a tensão de ruptura no compósito com as fibras longitudinais é bastante promissor, pois é superior a de diversos compósitos reforçados por outros resíduos naturais, bem como a produtos comerciais de madeira largamente empregados na indústria de móveis

A razão estequiométrica de 100 gramas de resina poliéster insaturada ortoftálica para 1 grama de catalisador, nomeada resina tipo 2B, utilizada para confecção dos compósitos, apresentou os melhores resultados para resistência mecânica do novo material.

A análise mecânica em condições dinâmicas do compósito mostrou significativa rigidez do material, comprovando o efeito de reforço da matriz polimérica - resina poliéster, por interação com a fibra e demonstrando que a fibra interage também com a resina, diminuindo a mobilidade de suas cadeias.

V.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros

Nesta dissertação de doutorado foi dada prioridade às propriedades mecânicas do novo material, deixando o restante do desenvolvimento característico de um novo produto para trabalhos futuros.

Assim sugere-se:

- Tratar superficialmente a piaçava para aumentar a interação polímero – carga.
- Verificar a influência do teor de umidade da piaçava.

-
- Investir em modificação no processamento do compósito a fim de garantir uma distribuição uniforme do polímero pelas fibras da piaçava.
 - Fazer um estudo de custos para viabilizar uma possível produção do novo material, em confronto com materiais convencionais.

V.3 – Trabalhos Publicados a partir desta Tese de Doutorado

- **Evaluation of the Critical Fiber Length of Piassava (*Attalea funifera*) Fibers using the Pull Out Test**, Journal of Materials Science Letters, p.1495-1497, New York, 2003.

-

- **Tensile Mechanical Properties, Morphological Aspects and Chemical Characterization of Piassava (*Attalea funifera*) Fibers** - Journal of Materials Science Letter, 2003.

- **Avaliação das Propriedades Mecânicas da Fibra da Piaçava, utilizando Análise de Weibull** - 58º Congresso Anual da Associação Brasileira de Materiais e Metalurgia – Rio de Janeiro / 2003

- **Comportamento Mecânico e Morfologia da Fratura do Compósito Piaçava/Resina Poliéster** - 58º Congresso Anual da Associação Brasileira de Materiais e Metalurgia – Rio de Janeiro / 2003

- **Fibra da Piaçava como Reforço de Compósitos com Resina Polimérica** - 57º Congresso Anual Internacional da Associação Brasileira de Materiais e Metalurgia – São Paulo / 2002

- **Desenvolvimento de Compósitos de Matriz Polimérica e Piaçava, como Substitutivo de Produtos de Madeira**, Revista Vértices, ano4, janeiro/2002.

- **Estudo do Comportamento: Fibra da Piaçava / Resina Poliéster em Ensaio de Pull Out** - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Natal, RN / 2002.

-
- **Caracterização de Compósitos de Matriz Polimérica e Piaçava** - 56º Congresso Anual da Associação Brasileira de Materiais e Metalurgia – Belo Horizonte / 2001

 - **Characterization of Polymeric Matrix – Piassava Composites** – XVIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise – Águas de Lindóia, SP/2001.

 - **Flexural Mechanical Properties of Piassava Fibers (*Attalea funifera* mart) – Resin Matrix Composites** – Journal of Materials Science Letters 20, 2001, 1017-1019.

 - **Development of Piassava Fiber Reinforced Polymeric Composites** – 1º Simpósio Mineiro de Ciência dos Materiais, UFOP, Ouro Preto / 2001

 - **Characterization of the surface Structure of Piassava Fiber as Reinforcement of Polymeric Composites** – VI Interamerican Congress on Electron Microscopy, Vera Cruz, Mexico / out – 2001.

 - **Propriedades de Compósitos de Piaçava com Matriz Polimérica** – Engenharia e Aplicação de Materiais nº5, parte integrante da revista Metalurgia & Materiais vol, 58 nº 527, novembro de 2000.

 - **Desenvolvimento de Compósitos de Matriz Polimérica e Piaçava** - Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, dezembro de 2000.

 - **Analysis and Characterization of Piassava Fibers** - Anais do 7º Micromat - dezembro de 2000.

 - **Propriedades de Compósitos de Piaçava com Matriz Polimérica** - Anais do 55º Congresso Brasileiro de Materiais – Rio de Janeiro, julho de 2000.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agopyan, V. (1990) *Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento: o uso de fibras vegetais*, São Paulo, Tese (Livre-Docência) São Paulo, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 204p

Agopyan, V; Savastano Jr., H. (1997) Uso de materiais alternativos à base de fibras vegetais na construção civil: experiência brasileira. *In: Seminario Iberoamericano 1997 de Materiales Fibrorreforzados*, 1. Y Reunion del Proyecto Pip VIII.5 Cytel, 3. Cali, 1997; p.23-40.

Aguirela, R.C., Munila, M. H., Pousa, I. R., (1990) *Manual de Los Derivados la caña de Azucar, "Tableros de Partículas de Bogazo"*, 2ª edição , pp. 176.

Aquino RCMP, d'Almeida JRM, Monteiro S. N., (2001), Flexural mechanical properties of piassava fibers (*Attalea funifera*) – resin matrix composites. *J.Mater.Sci.Letters*; 20: 1017-1019.

Aquino, R.C.M.P., D'Almeida, J.R.M., Monteiro, S.N., (2000). Propriedades de Compósitos de Piaçava com Matriz Polimérica, 55º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e de Materiais.

Araqúmica S/A (2000), Rua Arthur Cesar, 200- Araçanguama –SP-Brasil.

Argawal, B.D. and Broutman, L.J., (1980) *Analysis and Performance of Fiber Composites*. John Wiley & Sons, New York.

Askeland, D. R. (1985), *The Science and Engineering of Materials*, 3rd edition, Publishing Company.

ASM International (1992,) *Engineered Materials Handbook, Ceramic and Glasses*; vol.4, pp585-609, pp. 646-651.

ASTM D 3379 □ Tensile Strength and Young's Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials

Baley C, d'Anselme T, Guyader J. (1997), Matériaux composites renforcés par des fibres naturelles. *Composites*, 37(22): 28-34. (in French).

Belitskus, D. (1993) *Fiber and Whisker Reinforced Ceramics for Structural Applications*, Marcel Dekker, Inc

Bledzki AK, Gassan J. (1999) Composites reinforced with cellulose based fibers. *Prog.Polym.Sci.*; 24: 221-274.

Bledzki AK, Reihmane S, Gassan J. (1996) Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *J.Appl.Polym.Sci.* 59: 1329-1336.

Book of ASTM Standards, (2000) Structural Sandwich Constructions - Wood Adesives - ASTM 1916 Race Str. Philadelphia, Pa 19103 , pp. 16 , USA.

Boynard C.A., d'Almeida J.R.M., (2000) Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) – polyester composite materials. *Polym.-Plast.Technol.&Eng.*, 39: 489-499.

Cabo, O. C.; Ortega, M. M. e López, M. S., (1990) - *Manual de los Derivados de la Caña de Azucar.*, 2nd ed., H.N. Silverio (ed.), GEPLACEA, Mexico, p.143.

Calado V., Barreto D. W. d'Almeida J.R.M. (2000) The effect of a chemical treatment on the structure and morphology of coir fibers. *J. Mater.Sci.Letters*; 19: 2151-2153.

Callister, W. D., (2000) *Materials Science and Engineering- an Introduction*, Jonh Wiley and Sons, Canada, pp 445-541.

Campana Filho, S..P., Frollini, E., Curvelo, A.A.S.,(1997) *Organosolo Delignification of Lignocellulose Materials: Preparation and Characterization of Lignin and Cellulose Derivates*, Inst. de Quim, São Carlos – USP.

Campbell, I. M., (1994), *Oxford Science Publications*, pp.96.

Cantwell, W.J e Morton, J., (1991) *The Impact Resistance of Composites Materials - a Review – Composites*; Vol 22, n.5.

Caraschi, J. C. (1997) *Estudo das Relações Estrutura/ Propriedades de Carboximetilcelulose obtida por derivação de Polpa de Bagaço de Cana-de-Açúcar*, Tese (Doutorado em Físico-Química), São Carlos-SP, Universidade de São Paulo-USP, 1-26p.

Castelanos, O. L.(1987), *Materiales Compuestos Termoplásticos, Matrices, Partículas y Fibras Cortas. Ver. Plast. Mod*, ; 54: 722-725.

Chand N, Hashmi S.A.R.(1993) *Mechanical properties of sisal fiber at elevated temperatures. J.Mater.Sci.*; 28: 6724-6728.

Chand N., Rohatgi P.K. (1992) *Potential use, mechanical properties and thermal studies of sabai grass fibre. J.Mater.Sci.Letters* ; 11: 578-580.

Chand N, Tiwary R.K., Rohatgi P.K. (1998) *Bibliography: resource structure properties of natural cellulosic fibres – an annotated bibliography. J.Mater.Sci.*, 23: 381-387.

Chanda,H. ,ROY, S. K., (1987) *Plastic Technology Handbook* , Marcel Dekker Inc. N.Y.; pp. 401.

Chawla, K.K.,(1987) *Composite Materials. Science and Engineering*, Springer-Verlag, New York..

Costa F.H.M.M., d'Almeida J.R.M.(1999) *Effect of water absorption on the mechanical properties of sisal and jute fiber composites. Polym.-Plast.Technol.&Eng.*, 38: 1081-1094.

d'Almeida,J.R.M.; Monteiro,S.N.; Rodriguez,R.J.S.(1999) *in Proc. of the Global*

Symposium on Recycling, Waste Treat. and Clean Technol. REWAS'99, San Sebastian, Spain; p.435.

Das S, Saha A.K., Choudhury P.H., Basak R.K., Mitra B.C., Todd T., Lang S., Rowell R.M.(2000) Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. *J.Appl.Polym.Sci.*; 76: 1652-1661.

Dias, P.B. (2002) *Avaliação de Consistência de Modelos Estatísticos Empregados na Determinação de Propriedades Mecânicas e Metrológicas de Materiais Frágeis*, tese de mestrado, UENF, CCT, LAMAV.

Dodson,B. (2000)*Weibull Analysis* – software.

Duarte, E.T.V. (2000) *Análise Estatística e Metrológica de Propriedades Mecânicas em Materiais Frágeis*, tese de mestrado, UENF, CCT, LAMAV.

Eccersley, T. (1983) *Short fibre reinforced elastomeric composite materials*, Applied Science Publishers, London, pp 125.

Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer,(1998) vol.2, pp.440.

English, L. K. (1987) Fabrication the Future with Composite Materials- part III: Matrix Resins. *Mater. Eng*, 104: 33-37.

Feldmann, D.(1990) Some Considerations on Thermosetting Polymers as Matrixes for Composites. *Prog. Polym. Sci.*, 15: 603-628.

Food And Agriculture Organization Of The United Nations (FAO). (1996). *Committee on commodity problems. Intergovernmental group on hard fibres. Sisal and henequen: summary note on developments in 1995 and 1996*. Manila, 10p. (CCP:HF 96/2)

Freire, E. (1992) *Caracterização e Análise Estrutural de Polipropileno Reforçado com Fibra de Vidro Através do Método de Elementos Finitos*. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros), Rio de Janeiro- RJ, Instituto de Macromoléculas Professora

Eloísa Mano/ Universidade Federal do Rio de Janeiro-- IMA/UFRJ, 1-27p.

Gatenholm, P,(1997), *Interfacial Adhesion and Dispersion in Composites. Molecular Interactions Between Cellulose and Other Polymers.*

Gerstle Jr., F.P. (1985) *Composites.* John Wiley and Sons, New York.

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

Gonçalves A.R., Schuchardt U., Bianchi M.L., Curvelo A.A.S. (2000). Piassava fibers (*Attalea funifera*): NMR spectroscopy of their lignin. *J.Braz.Chem.Soc.*; 11: 491-494.

Guimarães, J.R.C.; Chawla, K.K.,(1978) *Metalurgia*, v. 34, n. 249, p. 549-552.

Hayson,H. W., McGrath, G. C., Collyer, A. A.(1986) *Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics: Fibre, Whiskers and flakes for Composite Applications.* London: Elsevier Applied Science Publishers, 29-64p.

Hearle, J.W.S. (1982) *Polymers and their properties*, John Wiley and Sons, New York.

Hitchon, J.W.; Phillips, D.C.(1979) *Fiber Science and Technology*, v. 12, p. 217- 233.

Hornsby P.R., Hinrichsen.E., Tarverdi K..(1997) Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibers. *J.Mater.Sci.*; 32: 443-449.

Hull, D. (1985)“*An Introduction to Composite Materials*”, pp 1-32

Hull, D.; Clyne, T.W. (1996) *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, 2nd Ed.

IBGE;<http://www1.ibge.gov.br/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/default.shtm>

Irozman, H. D.; Tan, K. W.; Kumar, R. N.; Abubakar, A.; Mohd, Z. A.; Ishak; Ismail, H. (2000), *European Polymer Journal* 36, nº 7, p 1483-1494.

Irowell, R. M.; Sanadi A. R.; Caulfield, D. F.; Jacobson, R. E.; (1997) *In: "Lignocellulosic – Plastic Composites"*, Leão, A. L.; Carvalho, F. X.; Frollini, E. (ed.); USP – UNESP SP.

John, V.M. (1996) Pesquisa e desenvolvimento de mercado para resíduos. *In: Workshop reciclagem e reutilização de resíduos como materiais de construção civil*, São Paulo,. Anais. São Paulo, Antac., p.21-30

John, V.M.; Agopyan, V.(1993) Materiais Reforçados Com Fibras Vegetais. *In: Simpósio Internacional Sobre Materiais Reforçados Com Fibras Para Construção Civil*. São Paulo, 1993. Anais . São Paulo, EP-USP, p.29-38.

Johnson, D.J. (1989) Carbon Fibers: Manufacture, Properties, Structure and Applications, Ch. 6, *Induction to Carbon Science*, Ed. Harry Marsh, Butterworths & Co Ltd.

Júnior, E. H. (1984) *Materiais Conjugados*. São Carlos; Universidade Federal de São Carlos –UFSCar, 24p.

Júnior, E. H.(1989) *Materiais Compósitos.- Engenharia de Materiais*, Campinas.

Júnior, R.B., (1997) *Natural Fiber in Brazil: Utilization, Perspectives and Processing for sisal, Ramie, Jute and Allied Fibers for Composites Production*.

Kelly, A., Mileiko, S. T.:(1983) *Handbook of Composites: Fabrication of Composites (Reinforced Thermoplastics)*. London: Elsevier Science Publishers, 1,Cap.4, v.4,177-219.

Kompella M.K., Lambros J.. (2002) Micromechanical Characterization of Cellulose Fibers. *Pol.Testing*; 21:523-530.

Kulkarni A.G., Satyanarayana K.G., Rohatgi P.K., Vijayan K.(1983) .Mechanical properties of banana fibres (*Musa sepientum*). *J.Mater.Sci.*; 18: 2290-2296.

Lavengood, R. E., Silver, F.M.(1988) *Engineering Materials Handbook*, Engineering Plastic: Interpreting Supplier *Data Sheets*. Metals Park: ASM International; v.2, 638-645p.

Leach, D. (1988) *Developments and Applications of Continuous Fibre Reinforced Thermoplastics*, New York: Van Nostrand Reinhold Co, 576-588p.

Leão, A.L., Carvalho, F.X., Frollini, E. (1997) *Lignocellulose-Plastics Composites*, UNES..

Lee, H., Neville, K. (1967) *“Handbook of Epoxy Resins”*. Macgraw-Hill, New York.

Lee, J.S.; Kang, T. J. (1997) *Carbon*, v. 35, n. 2, p. 209-216.

Li Y, Mai Y.W, Ye L. (2000) Sisal fiber and its composites: a review of recent developments. *Comp.Sci.&Technol.*; 60: 2037-2055.

Lubin, G. (1969) *Handbook of Fibers Glass and Advanced Plastics Composites*, New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1-13p.

Lubin, G.(1982) *Handbook of Composites: An Overview of Composites.*, New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1-14p.

Mack, M. H. (1990) *Split-feed Compounding of Highly Filled Polymers*. *Plast. Eng.*, 46:31-36.

Mallick, P. K.,(1993) *Fiber Reinforced Composites – Materials Manufacturing and Design*; 2nd edition.

Mano, E.B.(1998) *“Introdução à Polímeros”*, pp.51-70.

Matthews, F.L.; Rawlings, R.D. (1994) *Composite Materials: Engineering and Science*, Chapman & Hall.

Mattoso, L.H.C., Ferreira F.C. e Curvelo A.A.S.,(1997) *Sisal Fiber: Morphology and Applications in Polymer Composites*. .

Medina, J. C. (1959) *Plantas Fibrosas da Flora Mundial*, Instituto Agrônomo de Campinas, SP, Brasil.

Mijovic, J. (1989) Thermoplastics Matrices for Advanced Composites. *Polym. News*, 14:177-186.

Mohanty A.K, Misra M. (1995) Studies on jute composites – a literature review. *Polym.-Plast.Technol.&Eng.*; 34: 729-792.

Monteiro, S.N., Rodrigues, R.J.S., Souza, M.V.E., D'Almeida, J.R.M. (1998) *Adv. Performance Materials*, 5, p.1.

Moore, G.R., Kline, D.E. (1984) *Properties and processing of polymer for engineers*, New Jersey.

Moreau, M.S.; (1997) “Ocorrência, manejo, produtividade e canais de comercialização da piaçaveira na Bahia”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Santa Cruz, UESC, Ba.

Nolasco, A.M. (coord.) (1997) *Relatório do Projeto de Aproveitamento dos Resíduos da Agroindústria da Banana no Vale do Ribeira*, 11. Piracicaba, LED-Esalq-USP/SCTDE-SP.

Nunes, R. C. (1989) *Celulose Regenerada em Compósitos Poliméricos*. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Polímeros), Rio de Janeiro-RJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano/ Universidade Federal do Rio de Janeiro-IMA/UFRJ, 1-19p.

Órfão J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L. (1999) *Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model*; 78: 349-358.

Peijs T. (2000) Natural fiber based composites. *Mater.Technol*; 15: 281-285.

Peres, P.I.S.; Carvalho, E.A. (2003) Efeito da Geometria e Granulometria no Módulo de Weibull determinado por Compressão Diametral, *Anais do 58º Congresso da ABM*, RJ,.

Pina, S.R.O.; Piorino-Neto, F.; Pardini, L.C., (1997) *23th Biennial Conference on Carbon*, Newcastle-upon-Tyne-UK.

Prasad S.V., Pavithram C., Rohatgi P.K.(1983) Alkali treatment of coir fibres for coir-polyester composites. *J.Mater.Sci.* ,18: 1443-1454.

Ramiah M.V. (1970) Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. *J.Appl.Polym.Sci.*; 14: 1323-1337.

Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. (1996) *Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. Fuel*, 75: 987-998.

Rong M.Z., Zhang M.Q., Liu Y., Yang G.C., Zeng H.M.. (2001) The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Comp.Sci.&Technol.*; 61: 1437-1447.

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

Rowell, R.; Sanade A.R.; Caulfreld, D.F e Jacolson, R.E, (1997) *Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities*.

Rowland A.P., Roberts J.D. (1994) Lignin and cellulose fractionation in decomposition studies using acid-detergent fiber methods. *Common.Soil Sci.Plant Anal*; 25: 269-277.

Satyanarayana K.G., Sukumaran K., Kulkarni A.G., Pillai S.G.K., Rohatgi P.K. (1986) Fabrication and properties of natural fibre-reinforced polyester composites. *Composites*; 17: 329-333.

Savastano Jr., H. Dantas, F.A.S. Agopyan, V.(1994) *Materiais reforçados com fibras:*

correlação entre a zona de transição fibra-matriz e as propriedades mecânicas. São Paulo, *IPT/Pini*. 1994; 56p. (Publicação IPT 2158 - Boletim 67).

Savastano Jr., H. Luz, P.H.C. Nolasco, A.M. (1997) Seleção de resíduos de alguns tipos de fibra vegetal, para reforço de componentes de construção. *In: Encontro Nacional Sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis*, 1., Canela, nov. Anais. Porto Alegre, Antac. P.107-12.

Schuchardt U., Bianchi M.L., Gonçalves A.R., Curvelo A.A S, Biscolla, F.C., Peres, L.O. (1995) Piassava fibers. (*Attalea funifera*). I. Chemical analysis, extraction and reactivity of its lignin. *Cellulose Chem. & Technol.*; 29: 705-712.

Sheldon, R.P. (1982) *Composite polymeric materials*, Applied Science Publishers, London.

Silva, J.L.G. (1991) *Estudo do comportamento das Fibras de Carbono do Tipo I e do Tipo II em Simples e Tração em Nó*. Tese (Mestrado em Materiais, Processos e Dinâmica de Sistemas), São José dos Campos- SP, Instituto Tecnológico de Aeronáutica- IT, 1-4p.

Sosa Griffin, M.(1994) *Utilización de materias primas vegetales para la producción de materiales de construcción: análisis crítico*. Caracas, p.11, Tabajo Especial (Agregado) Facultad de Arquitectura y Urbanismo, Universidad Central de Venezuela

Souza, M.V., Monteiro, S.N., D'Almeida, J.R.M. (1997) Comportamento Mecânico de Compósitos de Resina Poliéster e Bagaço de Cana-de-Açúcar. *Anais do Congresso Internacional de Metalúrgica e de Materiais*, São Paulo: Comissão Organizadora, 134p.

Stael, G.C. (1998), *Preparação de Materiais Compósitos de Bagaço de Cana -de – Açúcar e Caracterização por Propriedades Mecânicas e RMN no estado sólido*, Tese DSc / UENF / CCT / LAMAV.

Tagawa, T.; Mujata,T. (1997) *Materials Science and Engineering*, v. A238, p. 336-342.

The Reinforced Plastics Handbook, (1994) 1 edition,

Torreira, R.P., (1989) *Fluidos Térmicos*. São Paulo. Ed Hemus Ltda. 285p.

Ullmann`s Encyclopédia of Industrial Chemistry, (2000) vol.2, pp. 115.

Valle, C. E. (1995) *Qualidade Ambiental: o desafio de ser competitivo protegendo o meio ambiente*. São Paulo, Pioneira.

Van Soest P.J. (1963) Use of detergents in the analysis of fibrous feeds II. A rapid method for the determination of fiber and lignin. *J.Assoc.off.Agric.Chem*; 46: 829-835.

Van Soest, P.J. & Wine, R.H, (1968) Determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate. *J. Assoc. Official Agr. Chem.*, 51: 780-85.

Van Vlack, L. H. (1984) *Princípios da Ciência e Tecnologia dos Materiais*, Edit. Campos, Ltda, RJ.

Venkataswamy M.A, Pillai C.S.K., Prasad V.S., Satyanarayana K.G. (1987) Effect of weathering on the mechanical properties of midribs of coconut leaves. *J.Mater.Sci.*; 22: 3167-3172.

Vinha, S. G. (1997) *A piaçaveira e a vegetação associada no sul da Bahia..*

Weibull, W.(1991) *J. Appl. Mechanics*, v. 18, p. 293-297.

Williams, D.J. (1971) *Polymer science and engineering*, Prentice-Hall, New Jersey.

Young, R.A.,(1997) *Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications*. Madison, USA,.

Youngquist, J.A. (1983) *Encyclopedia of Composite Materials and Components*, p.661, M. Grayson (ed.), John Wiley & Sons, New York.

Zanotto, E.D., Migliore Jr., A.R., (1991) *Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução*, vol. 37, no. 247, pp.7-16.

Zwaag, S. van der, (1989) *Journal of Testing and Evaluation*, v. 17, n. 5, p. 292-298.