



**RICARDO GABRIEL DE ALMEIDA MESQUITA**

**INCLUSÃO DE MATERIAIS  
LIGNOCELULÓSICOS NA PRODUÇÃO DE  
COMPÓSITOS PLÁSTICOS**

**LAVRAS – MG  
2013**

**RICARDO GABRIEL DE ALMEIDA MESQUITA**

**INCLUSÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS NA PRODUÇÃO  
DE COMPÓSITOS PLÁSTICOS**

Dissertação apresentada a Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Gustavo Henrique DenzinTonoli (UFLA)

**LAVRAS - MG  
2013**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca da UFLA**

Mesquita, Ricardo Gabriel de Almeida.

Inclusão de materiais lignocelulósicos na produção de  
compósitos plásticos / Ricardo Gabriel de Almeida Mesquita. –  
Lavras : UFLA, 2013.

104 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Bibliografia.

1. Fibras vegetais. 2. Modificação físico-química. 3. Resina  
poliéster. 4. Propriedades. 5. Caracterização. 6. Resíduos. I.  
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 674.84

**RICARDO GABRIEL DE ALMEIDA MESQUITA**

**INCLUSÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS NA PRODUÇÃO  
DE COMPÓSITOS PLÁSTICOS**

Dissertação apresentada a Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 27 de fevereiro de 2013

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli UFLA

Dr. Lourival Marin Mendes UFLA

Dr. Juliano Fiorelli USP

Dr. Gustavo Henrique DenzinTonoli

Orientador

**LAVRAS - MG  
2013**

## AGRADECIMENTOS

Á Deus que me proporcionou tudo isso.

Aos meus pais e avós que sempre me apoiaram.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Ciências Florestais e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia pelo apoio técnico.

Ao professor Gustavo Henrique Denzin Tonoli, pela orientação, oportunidade e apoio.

Aos professores Lourival Marin Mendes e Fabio Akira Mori pela co-orientação.

Á EMBRAPA Instrumentação pelo apoio técnico.

Á CAPES pela bolsa concedida.

Aos amigos e colegas de trabalho da CTM e em especial os da UEPAM pela ajuda em diversas etapas do trabalho, ajuda essa, indispensável para a finalização desse trabalho.

Á Fibrasil pelo apoio técnico.

Aos meus amigos e familiares que sempre me ajudaram e apoiaram.

E a todos que, direta ou indiretamente me ajudaram.

A todos vocês, meu muito obrigado!

## RESUMO

Soluções que levem à produção de plásticos mais sustentáveis têm motivado a comunidade científica a buscar novas alternativas para a substituição das matérias-primas oriundas de fontes não renováveis, tais como as fibras de vidro. Neste contexto as fibras vegetais aparecem como uma boa alternativa, já que possuem baixo custo, boa resistência mecânica, disponibilidade e por serem de origem renovável. O objetivo desse trabalho foi avaliar a substituição de fibras de vidro por fibras lignocelulósicas na produção de compósitos plásticos utilizados em setores da construção civil. A resina utilizada foi do tipo poliéster insaturada ortoftálica com adição de catalisador peróxido de metil-etil-cetona. Foram testados quatro tipos de materiais lignocelulósicos (malva, bagaço de cana, eucalipto e pinus) com e sem modificações físico-químicas. As modificações físico-químicas foram realizadas com hidróxido de sódio, anidrido maleico e tratamento corona. Os compósitos foram avaliados quanto às propriedades físicas e mecânicas. Os resultados demonstraram o potencial da utilização de fibras lignocelulósicas na produção de compósitos plásticos fibro-reforçados, porém as modificações físico-químicas realizadas no material lignocelulósico tiveram comportamento diferente para os diferentes materiais de reforço. Compósitos de feixes de malva foram os que apresentaram melhor desempenho mecânico, contudo as modificações físico-químicas foram mais eficientes para os compósitos de partículas de bagaço de cana e pinus, onde foram observados aumentos nos valores médios de algumas propriedades mecânicas, principalmente para resistência a tração.

Palavras-chave: Fibras vegetais. Resíduos. Resina poliéster.

## **ABSTRACT**

Solutions for the production of sustainable plastics have motivated the scientific community to search for new alternatives for the replacement of raw materials from non-renewable sources such as glass fibers. Therefore, plant fibers appear to be a feasible alternative, since they present low cost, suitable mechanical strength, wide availability, besides being renewable. This work aimed to evaluate the replacement of glass fibers by lignocellulosic fiber on plastic composites used in civil construction sectors. The resin used was ortho unsaturated polyester with addition of catalyst peroxide methyl ethyl ketone. Four plant fibers were tested (malva, sugar cane bagasse, eucalypt and pine) with and without chemical modification. The chemical modifications were performed with sodium hydroxide, maleic anhydride and corona treatment. The composites were evaluated by their physical and mechanical properties. The initial results showed the potential of using plant fiber on the production of fiber-reinforce plastic composites, although the modifications were performed physicochemical behavior different for different reinforcing materials. Composite beams mauve presented the best mechanical performance, however physicochemical changes were more efficient for composite particles sugarcane bagasse and pine, where increases were observed in the mean values of some mechanical properties mainly for resistance traction.

Keywords: Plant fibers. Residues. Polyester resin.

## LISTA DE EQUAÇÃO E QUADRO

Equação 1	Reação de mercerização da fibra vegetal com hidróxido de sódio (ABREU, 2011).....	40
Quadro 1	Normas utilizadas para análise química do material lignocelulósico .....	44
Quadro 2	Compósitos avaliados.....	49



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Reação de formação do poliéster .....	23
Figura 2	Estrutura química da resina ortoftálica.....	24
Figura 3	Estrutura química da resina isoftálica .....	24
Figura 4	Estrutura química da resina tereftálica .....	25
Figura 5	A Bobina de manta de fibra de vidro, B - Fibras de vidro contínuas “ <i>rovings</i> ” .....	27
Figura 6	Manta de fibra de vidro orientada .....	28
Figura 7	Reação de acetilação do material lignocelulósico (MLC) com anidrido acético .....	40
Figura 8	Reação de esterificação do material lignocelulósico (MCL) com anidrido maleico .....	40
Figura 9	A-Matéria-prima e equipamentos utilizados, B-Resina poliéster insaturada ortoftálica, C-Moinho martelo utilizado para geração de partículas e D-Catalisador peróxido de metil-etil-cetona .....	45
Figura 10	Feixes de malva em solução de hidróxido de sódio .....	46
Figura 11	Esterificação com anidrido maleico. A-Condensador de refluxo e banho-maria, B-Anidrido maleico e C-Temperatura e tempo utilizados no banho-maria .....	47
Figura 12	A-Equipamento de tratamento corona e B-Descarga elétrica sendo aplicada no material lignocelulósico.....	48
Figura 13	Confecção dos compósitos. A e B-Alocação da resina sobre o molde de flexão, C-Conformação final dos compósitos, D- Compósitos desmoldados de tração e flexão e E-Espessura dos compósitos .....	50

Figura 14	A-Ensaio mecânico de tração e B-Corpo de prova de tração tipo I .....	51
Figura 15	A-Ensaio mecânico de flexão estática e B-Corpo de prova de flexão .....	52
Figura 16	A e B-Ensaio de resistência ao impacto com entalhe e C-Corpo de prova de impacto com entalhe .....	53
Figura 17	Procedimento de avaliação de absorção de água. A-Pesagem do corpo de prova, B-Imersão dos corpos de prova em água destilada e C-Comprimento do corpo de prova.....	54
Figura 18	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de pinus sem tratamento. (A) Setas indicam formação de bolhas (B) Seta indica o espaço vazio referente ao arrancamento de partícula.....	67
Figura 19	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de pinus modificadas com anidrido maleico. (A) Imagem da superfície de fratura (B) setas indicam penetração da resina nos lumens das fibras .....	68
Figura 20	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de pinus modificadas com corona. (A) Setas indicam partículas rompidas (B) setas indicam penetração de resina nos lumens das fibras .....	68
Figura 21	Imagens de raio-x mostrando as bolhas de ar nos compósitos de pinus sem modificações (PI-S), pinus modificado com anidrido maleico (PI-A) e pinus modificado com corona (PI-C).....	69

Figura 22	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de eucalipto sem tratamento. (A) seta indica a formação de bolha. (B) setas indicam fendas na região interfacial e arrancamento de partículas .....	73
Figura 23	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de eucalipto modificadas com anidrido maleico. (A) Setas indicam arrancamento de partículas (B) setas indicam fendas na região interfacial.....	73
Figura 24	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de eucalipto modificadas com corona. (A) Setas indicam arrancamento de partículas (B) setas indicam fendas na região interfacial e arrancamento de partículas.....	74
Figura 25	Imagens de raio-x demonstrando a formação de bolhas de ar nos compósitos de eucalipto sem modificações (EU-S), eucalipto modificado com anidrido maleico (EU-A) e eucalipto modificado com corona (EU-C) .....	74
Figura 26	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de bagaço de cana sem tratamento. (A) Setas indicam formação de bolhas. (B) Setas indicam rompimento de partícula.....	80
Figura 27	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de bagaço de cana modificadas com anidrido maleico. (A) Seta indica rompimento de partículas (B) setas indicam a região interfacial.....	80

Figura 28	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de bagaço de cana modificadas com corona. (A) Seta indica rompimento de partícula (B) setas indicam rompimento de partícula.....	81
Figura 29	Imagens de raio-x demonstram a formação de bolhas de ar nos compósitos de bagaço de cana sem modificações (BC-S), bagaço de cana modificado com anidrido maleico (BC-A) e bagaço de cana modificado com corona (BC-C).....	81
Figura 30	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com feixes de malva sem tratamento. (A) Círculo indica concentração de feixes e seta indica arrancamento de feixe. (B) Setas indicam arrancamento de feixes e espaços vazios deixados pelo arrancamento das mesmas.....	86
Figura 31	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com feixes de malva modificados com anidrido maleico. (A) Círculo indica concentração de feixes e setas indicam arrancamento de feixes (B) seta indica região interfacial.....	86
Figura 32	Imagens de raio-x mostram a formação de bolhas de ar nos compósitos de malva sem modificações (MA-S) e malva modificado com anidrido maleico (MA-A).....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Mensurações anatômicas do material lignocelulósico .....	56
Tabela 2	Caracterização química do material lignocelulósico .....	57
Tabela 3	Características da resina .....	58
Tabela 4	Influência dos tipos de materiais utilizados sobre as propriedades mecânicas dos compósitos .....	58
Tabela 5	Influência dos tipos de materiais utilizados sobre a absorção de água dos compósitos .....	62
Tabela 6	Influência das modificações físico-químicas das partículas de pinus sobre as propriedades mecânicas dos compósitos .....	64
Tabela 7	Influência das modificações físico-químicas das partículas de pinus sobre a absorção de água dos compósitos .....	66
Tabela 8	Influência das modificações físico-químicas das partículas de eucalipto nas propriedades mecânicas dos compósitos .....	70
Tabela 9	Influência das modificações físico-químicas das partículas de eucalipto na absorção de água dos compósitos .....	71
Tabela 10	Influência da modificação química das partículas de bagaço de cana nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos .....	75
Tabela 11	Influência da modificação química das partículas de bagaço de cana na absorção de água dos compósitos .....	77
Tabela 12	Influência das modificações químicas de feixes de malva nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos .....	82
Tabela 13	Influência das modificações químicas de feixes de malva na absorção de água dos compósitos .....	84

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
<b>2.1</b>	<b>Os objetivos específicos são</b> .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>3.1</b>	<b>Compósitos</b> .....	18
<b>3.2</b>	<b>Matrizes poliméricas</b> .....	19
<b>3.3</b>	<b>Fibras</b> .....	25
<b>3.3.1</b>	<b>Fibras sintéticas</b> .....	25
<b>3.3.1.1</b>	<b>Fibras Kevlar</b> .....	25
<b>3.3.1.2</b>	<b>Fibras de carbono</b> .....	26
<b>3.3.1.3</b>	<b>Fibras de vidro</b> .....	26
<b>3.3.2</b>	<b>Fibras vegetais</b> .....	28
<b>3.3.2.1</b>	<b>Sisal</b> .....	32
<b>3.3.2.2</b>	<b>Casca de coco</b> .....	33
<b>3.3.2.3</b>	<b>Juta</b> .....	34
<b>3.3.2.4</b>	<b>Bagaço de cana-de-açúcar</b> .....	35
<b>3.3.2.5</b>	<b>Partículas de madeira</b> .....	36
<b>3.3.2.6</b>	<b>Malva</b> .....	38
<b>3.4</b>	<b>Modificações químicas e físicas de fibras naturais</b> .....	38
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	43
<b>4.1</b>	<b>Matéria-prima</b> .....	43
<b>4.2</b>	<b>Tratamentos físico-químicos</b> .....	46
<b>4.3</b>	<b>Compósitos avaliados</b> .....	48
<b>4.4</b>	<b>Produção dos compósitos</b> .....	49
<b>4.5</b>	<b>Caracterização dos compósitos</b> .....	50
<b>4.5.1</b>	<b>Caracterização mecânica</b> .....	50

4.5.2	Caracterização física .....	53
4.5.2.1	Absorção de água.....	53
4.5.2.2	Densidade .....	54
4.5.3	Caracterização microestrutural .....	54
4.6	Análise dos dados.....	55
5	RESULTADOS .....	56
5.1	Propriedades anatômicas .....	56
5.2	Caracterização química .....	57
5.3	Caracterização da resina .....	57
5.4	Efeito do tipo de reforço nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos .....	58
5.5	Propriedades físico-mecânicas e microestruturais dos compósitos com material lignocelulósico com tratamentos físico-químicos .....	64
5.5.1	Compósitos de partículas de pinus.....	64
5.5.2	Compósitos de partículas de eucalipto .....	69
5.5.3	Compósitos de partículas de bagaço de cana .....	75
5.5.4	Compósitos de feixes de malva .....	82
6	CONCLUSÕES .....	88
	REFERÊNCIAS .....	89
	ANEXOS .....	99

## 1 INTRODUÇÃO

As novas tecnologias têm exigido cada vez mais, materiais com combinações incomuns de propriedades que não são atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais. Diante disso, combinações e faixas das propriedades de materiais foram e estão sendo ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos (CALLISTER JÚNIOR, 2002).

A busca por materiais mais sustentáveis tem desencadeado uma crescente busca de novas alternativas para substituição das matérias-primas oriundas de fontes não renováveis, tais como as fibras de vidro e provenientes do gás natural e petróleo. Essas iniciativas visam ao uso de fontes naturais renováveis devido à grande necessidade de se preservar o meio ambiente.

Além de questões relacionadas com o meio ambiente e da demanda atual brasileira por produtos alternativos aos polímeros sintéticos, o incentivo à viabilização do uso de fibras/partículas vegetais e resíduos lignocelulósicos torna-se importante para o desenvolvimento tecnológico de compósitos poliméricos. Sendo o Brasil um país caracterizado pela economia de base agroindustrial e com potencialidades de se tornar um dos maiores produtores de fibras vegetais, o desenvolvimento de compósitos reforçados com essas fibras pode resultar em notável crescimento econômico, além de contribuir para o desenvolvimento sustentável.

O fato de o Brasil ser um dos maiores produtores de fibras celulósicas de eucalipto também demonstra a grande expectativa em se adaptar o seu uso para reforço de matrizes poliméricas. Porém, aspectos relativos à compatibilidade das fibras com as matrizes poliméricas e os mecanismos para diminuir sua hidrofobicidade ainda devem ser investigados, a fim de que essa tecnologia possa



ser efetivamente implementada na fabricação industrial de compósitos de menor custo e resistência mecânica que atendam as necessidades dos produtos.

Na literatura existem vários trabalhos que buscam avanços tecnológicos e científicos na elaboração de novos materiais empregando-se resíduos oriundos de indústrias florestais e agrícolas como matéria-prima (CARVALHO; CAVALCANTI, 2006; DA SILVA et al., 2008; JOSEPH; MEDEIROS; CARVALHO, 1999; OLIVEIRA, 2007; SANTOS; AMICO; SYDENSTRICKER, 2006; VIEIRA et al., 2009). O setor da construção civil, em plena expansão no Brasil, apresenta grande possibilidade para utilização desses resíduos como reforço em matrizes poliméricas. Apesar dessas vantagens, existe a necessidade de aplicação dessas pesquisas na indústria de forma a elucidar aspectos fundamentais sobre as variáveis do processo produtivo, sobre as matérias-primas empregadas e sobre a durabilidade dos produtos obtidos, principalmente quando forem utilizadas fibras/partículas de origem natural ou resíduos de outros processos produtivos.

## **2 OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho foi confeccionar e avaliar compósitos plásticos reforçados com fibras lignocelulósicas em substituição às fibras de vidro.

### **2.1 Os objetivos específicos são**

- a) Caracterizar o material lignocelulósico.
- b) Modificar o material lignocelulósico com tratamentos físico-químicos
- c) Avaliar as propriedades mecânicas, microestruturais e absorção de água dos compósitos.
- d) Avaliar a efetividade das modificações realizadas no material lignocelulósico nos compósitos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Compósitos

Os compósitos podem ser definidos como materiais constituídos pela combinação de dois ou mais materiais que, após serem misturados, podem ser perfeitamente identificados em sua massa e apresentam ainda propriedades superiores a de seus materiais constituintes em separados. O crescente interesse por esses materiais pelos diversos segmentos da indústria se deve a boa sinergia na interação dos componentes que o formam, oferecendo melhores características estruturais para determinadas aplicações que seus constituintes não ofereciam individualmente, além de fatores econômicos (CALLISTER JÚNIOR, 2002; CASARIL et al., 2007; LEÃO, 2008; RAGHU et al., 2010).

Um dos principais objetivos da fabricação de compósitos é incorporar novas propriedades aos materiais, principalmente propriedades mecânicas, como aumento da resistência aliada à diminuição de densidade (LEÃO, 2008).

Compósitos são materiais constituídos por uma fase contínua, denominada matriz e que abrange três tipos: cerâmica, polimérica e metálica; e por uma fase descontínua ou dispersa, denominada de reforço. A matriz envolve e suporta os materiais de reforço, mantendo-os em sua posição relativa. A matriz também é responsável por transmitir as forças de cisalhamento entre as camadas de reforço e por proteger o reforço de danos superficiais. A fase de reforço está distribuída na matriz e é geralmente mais rígida e resistente, por isso atua como um reforço à matriz (LEÃO, 2008; MOTA, 2010).

A escolha dos materiais para reforço é bastante complexa, pois existem variações de tipos, formas e tamanhos, podendo ainda se fazer combinações (híbridos). Para a escolha do material de reforço alguns requisitos devem ser levados em consideração, tais como: melhoria nas qualidades desejadas, baixa

absorção de umidade, baixo custo, disponibilidade e compatibilidade com a matriz. Em compósitos poliméricos as fibras são os principais materiais de reforço, como fibras de vidro e fibras/partículas vegetais. Os materiais estruturais devem ter resistência, rigidez e maleabilidade, que geralmente se encontram nas fibras. O seu papel é suportar as cargas máximas e impedir que as deformações ultrapassem limites aceitáveis. O comprimento e a porcentagem de fibras/partículas usadas, também são muito importantes, pois a eficiência da transferência das tensões da matriz para o reforço está intimamente relacionada a eles (JOSEPH; MEDEIROS; CARVALHO, 1999; MANO, 1991; MOTA, 2010; OLIVEIRA, 2007).

Para as propriedades mecânicas dos compósitos contribuem estas duas fases: a fase estrutural, normalmente com módulo de elasticidade alto e elevada resistência mecânica, representada por um material fibroso, e a fase matricial, com módulo baixo e grande alongamento, tipicamente constituída de um material plástico, não quebradiço. A combinação de boas propriedades mecânicas e leveza estrutural tornam os compósitos interessantes materiais de aplicação em engenharia. Um típico exemplo desse sistema é o poliéster reforçado com fibra de vidro, denominado de *GRP* “*glass reinforced polyester*” (MANO, 1991).

### **3.2 Matrizes poliméricas**

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Polímeros são macromoléculas compostas por inúmeras unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligações covalentes (CANEVAROLO JUNIOR, 2006; MANO; MENDES, 2004).

As propriedades dos polímeros dependem de seus materiais de origem, chamados monômeros, do tipo de reação empregada na sua obtenção e também da técnica de preparação (MANO, 1991).

Os polímeros naturais são derivados de plantas e animais e têm sido usados por muitos anos, como a madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda. Alguns polímeros naturais são importantes em processos biológicos e fisiológicos como, por exemplo, as proteínas, enzimas, amido e celulose (MANO, 1991).

Os polímeros sintéticos são as matrizes mais utilizadas e os compósitos processados com essa matriz não envolvem necessariamente altas temperaturas e altas pressões. Além da degradação sofrida pelo reforço com matrizes poliméricas ser menor quando comparada a outras matrizes (OLIVEIRA, 2007).

Os polímeros industriais obtidos através de rotas sintéticas podem ser utilizados como materiais de engenharia, tanto individualmente quanto em sistemas mistos mais complexos. A vantagem do emprego de mistura de componentes, ao invés de um componente único, é bem conhecida para uma diversidade de produtos. De um modo abrangente, os sistemas poliméricos mistos podem ser divididos em dois grupos: os sistemas miscíveis e os imiscíveis (MANO, 1991).

Na mistura de dois componentes, de natureza química diversa, de qualquer dimensão ou forma, para que ocorra uma interação é essencial a existência de áreas de contato entre eles. Em uma mistura polimérica, os constituintes podem interagir entre si, a nível molecular, resultando em uma única fase chamada de sistema miscível, ou interagir somente na interface, ocorrendo mais de uma fase chamada de sistema imiscível, com compatibilidade parcial, ou ainda apenas coexistir, havendo incompatibilidade. A compatibilidade entre os componentes das misturas poliméricas imiscíveis é de grande importância para o desempenho da mistura, pois quando há

incompatibilidade, a interface é a região mais fraca, ou seja, é o local onde ocorre a falha do material. A incompatibilidade causa problemas no processamento e nas propriedades dos compósitos. Quando há compatibilidade interfacial, todos os componentes da mistura podem ser poliméricos ou não. Em qualquer desses casos, sempre que há um componente matricial e um estrutural e o sistema constitui um compósito (MANO, 1991; XIE et al., 2010).

Os sistemas poliméricos mistos têm permitido aos plásticos aplicações que antes decorriam exclusivamente de homopolímeros (polímero com apenas um tipo de mero) e de copolímeros (polímero com mais de um tipo de mero), além de empregos completamente novos, em decorrência da capacitação técnica e criatividade dos especialistas (MANO, 1991).

De forma gradativa e ao longo de vários anos a indústria automobilística tem substituído materiais tradicionais por plásticos, devido tanto a fatores econômicos quanto tecnológicos. Com as crises do petróleo de 1973 e 1979 houve uma maior conscientização para o problema da escassez de combustíveis e uso indiscriminado de fontes naturais não renováveis. Essas crises podem ser consideradas como o momento decisivo da tomada de decisão quanto à construção de carros mais seguros e mais eficientes. Porém os plásticos passaram a fazer parte essencial dos automóveis quando foram desenvolvidos polímeros de alto desempenho. Hoje, considerando-se o volume dos materiais, são utilizados mais plásticos que aço na construção de um veículo, devido ao grande número de aplicações que os polímeros encontram nesse produto (HEMAIS, 2003).

As matrizes poliméricas podem ser classificadas em dois grupos, mediante as características de fusibilidade e ou solubilidade: termoplásticas e termofixas ou termorrígidas.

As resinas termoplásticas deformam-se facilmente sob pressão. Isto é especialmente verdadeiro em altas temperaturas, já que as forças de *van der*

*Waals* são facilmente superadas. Quando esse tipo de resina é aquecida e injetada sob pressão em um molde, elas tomam facilmente a forma do mesmo. Com o resfriamento torna-se novamente rígida. Um polímero desse tipo é denominado resina termoplástica, pois sua plasticidade aumenta com a temperatura. Esse tipo de resina é muito utilizada na fabricação de artigos tais como: paredes plásticas, pisos (cloreto de polivinila e poliestireno), refletores para luz fluorescentes, lentes plásticas e muitos outros (VAN VLACK, 2000).

Nas resinas termofixas a plasticidade não aumenta com a temperatura. A polimerização desenvolve uma estrutura tridimensional, na qual escorregamentos entre moléculas não podem ocorrer. Com efeito, a estrutura toda é uma molécula gigante, pois ela toda é unida por ligações covalentes. Em geral, os polímeros termofixos são mais resistentes que os termoplásticos e podem ser usados em temperaturas mais altas (VAN VLACK, 2000).

As matrizes termofixas podem ser escolhidas para o processo de impregnação em função de muitos parâmetros, pois são mais baratas, mais leves e a maioria apresenta certa resistência à exposição ambiental. Os tipos mais comuns são: resina epóxi, poliéster insaturada e a resina fenólica. A principal característica que essas resinas podem levar aos seus compósitos é a sua resposta ao calor, já que em geral são isotrópicas, não se dissolvendo ao aquecê-las. Os compósitos à base de resina poliéster insaturada apresentam ampla versatilidade em suas propriedades físicas e mecânicas. A desvantagem do emprego de resinas termofixas está ligada à sua baixa resistência à fratura, o que torna necessário o emprego de materiais de reforço (MOTA, 2010; SANCHEZ et al., 2010).

A resina poliéster é um composto orgânico derivado do petróleo. Constituem uma família de polímeros de alto peso molecular, resultantes da condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, classificando-se como resinas saturadas e insaturadas, dependendo dos tipos de ácidos utilizados, que irão caracterizar o tipo de ligação entre os átomos de carbono da cadeia molecular.

Poliéster é um termo que significa: poli (muitos); éster (é uma função química obtida da reação entre um ácido + álcool com a liberação de água). Dessa forma, moléculas de biácido e de biálcool originarão várias moléculas formando o poliéster (INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE POLÍMEROS LTDA - EMBRAPOL, 2012). A resina poliéster saturada é obtida pela reação entre um biálcool e um biácido saturado, resultando em um produto termoplástico (Figura 1).

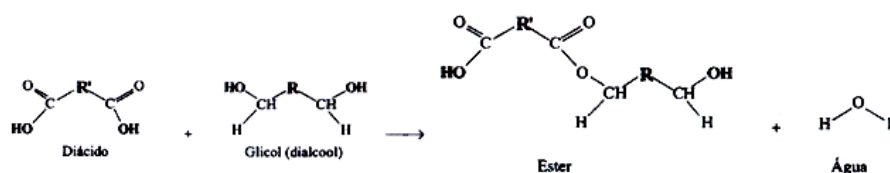


Figura 1 Reação de formação do poliéster  
Fonte: Canevarolo Junior (2006)

A resina poliéster insaturada constitui basicamente de um polímero alquídico, contendo insaturações vinílicas dissolvida em um monômero reativo, ácido saturado e um biálcool, resultando em um produto termofixo, cuja cadeia molecular é composta por simples e duplas ligações entre átomos de carbono. É diluído em um monômero vinílico, inibido, para facilitar sua utilização. Inicialmente encontra-se no estado líquido e após a adição de catalisadores transforma-se para o estado sólido, caracterizando uma estrutura termofixa irreversível. Pode ser utilizada com ou sem reforço, mas uma vez reforçada se transforma em um plástico de engenharia, com ótimas propriedades físico-mecânicas, substituindo muitas vezes materiais como ferro, aço e concreto (EMBRAPOL, 2012).

As resinas do tipo poliéster insaturada, possuem ainda diferentes tipos, tais como: ortoftálica, isoftálica e tereftálica.

A ortoftálica é de uso geral e de menor custo disponível no mercado e por isso são as mais utilizadas comercialmente (Figura 2). São utilizadas para a



fabricação de reservatórios de água, peças para automóveis, telhas, cascos de embarcações, orelhões e outros produtos que não necessitam de alta resistência química (ABCOL, 2012).

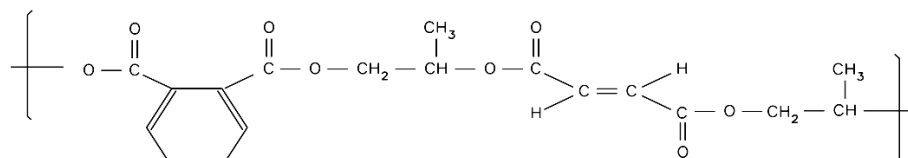


Figura 2 Estrutura química da resina ortoftálica  
Fonte: Resinfiber (2012)

A Isoftálica é comumente utilizada para a fabricação de peças resistentes à água em temperaturas elevadas. Quando se substitui o ácido ortoftálico pelo isoftálico não há necessidade de muita adição de glicol (Figura 3). Apesar de serem mais caras apresentam melhor resistência química. O ácido isoftálico age na sua formação gerando um produto de maior resistência ao impacto. Ela é utilizada em moldes de fibra de vidro, piscinas, barcos e outros (ABCOL, 2012).

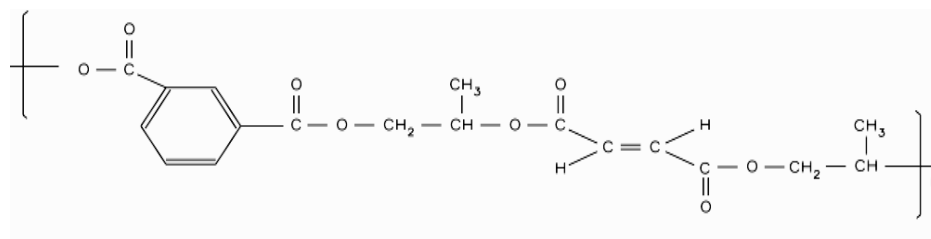


Figura 3 Estrutura química da resina isoftálica  
Fonte: Resinfiber (2012)

A tereftálica possui elevada resistência mecânica e é de extrema importância quando se busca resistência ao impacto e à termo-distorção (Figura 4). Aliado a isso, o seu rápido ciclo de cura aumenta a produtividade. Pode ser empregada em piscinas, carrocerias de caminhões e outros (POLIRESINAS, 2012).

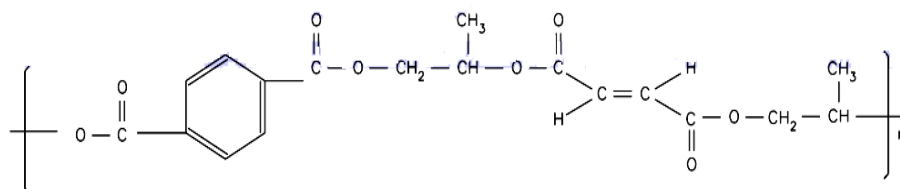


Figura 4 Estrutura química da resina tereftálica  
Fonte: Resinfiber (2012)

### 3.3 Fibras

Este tópico visa abordar os diferentes tipos de fibras utilizadas como reforço em matrizes poliméricas, porém com maior ênfase nas fibras vegetais.

#### 3.3.1 Fibras sintéticas

Dentre as fibras que estão sendo mais utilizadas para a produção de polímeros reforçados com fibras sintéticas destacam-se as fibras Kevlar 49 (*aramid*), fibras de carbono e as fibras de vidro (FIORELLI, 2005).

##### 3.3.1.1 Fibras Kevlar

São fibras orgânicas e apresentam três estruturas moleculares diferentes, como nylon, aramida e poliestireno. Esse tipo de fibra é utilizada principalmente na indústria aeroespacial e automobilística. Quando comparadas com outros tipos de fibra a aramida apresenta uma resistência específica muito grande, acima de qualquer outro tipo de fibra disponível no mercado (FIORELLI, 2005).

### 3.3.1.2 Fibras de carbono

As fibras de carbono são produzidas a partir de um componente básico chamado de PAN (Poliacrinolitrila). Dependendo do tipo de tratamento feito na fibra básica é possível fabricar fibras de carbono em diversas configurações de resistência e módulo de elasticidade (FIORELLI, 2005).

### 3.3.1.3 Fibras de vidro

Após a segunda guerra mundial intensificou-se a criação e a utilização de novos tipos de polímeros, surgindo de forma lenta e gradual o uso de termofixos e fibra de vidro como reforço de peças moldadas em resina poliéster insaturada, substituindo algumas vezes os metais e suas ligas (RISSON et al., 1998).

As fibras de vidro possuem baixo coeficiente de dilatação térmica, boas propriedades mecânicas, baixo peso e custo inferior, quando comparadas a outras fibras sintéticas. As propriedades das fibras de vidro se devem a sua composição de vidro. O vidro é um ótimo agente de reforço porque apresenta alta resistência à tração e alto módulo de elasticidade. Outro fator importante é que o vidro não sofre ataque biológico. As fibras de vidro são produzidas a partir de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), por meio da adição de óxido de cálcio, boro, sódio e alumínio. São materiais amorfos e sua cristalização ocorre após prolongado tratamento em altas temperaturas. As fibras de vidro são divididas em três categorias: E (*electrical*), C (*chemical*) e S (*high tensile strength*). A fibra de vidro mais comercializada é a do tipo “E” e ela é comumente empregada na fabricação de caixas d’água. A fibra do tipo E (*E-glass*) apresenta alta resistência e alto módulo de elasticidade. Elas podem ser encontradas de várias formas tais como: fios têxteis, mantas de fios contínuos, mantas de fios picados, bobinas dentre

outros (FIORELLI, 2002; HULL, 1995; MOTA, 2010; OTA, 2004; RISSON et al., 1998).

Nas formas de mantas e tecidos, são fornecidas em bobinas e utilizadas na laminação manual (Figuras 5A e 6). Na forma de fibras contínuas “rovings” são utilizadas para laminação à pistola, e outros processos de fabricação, como enrolamento “filamento *widing*” (Figura 5B) (MOTA, 2010).

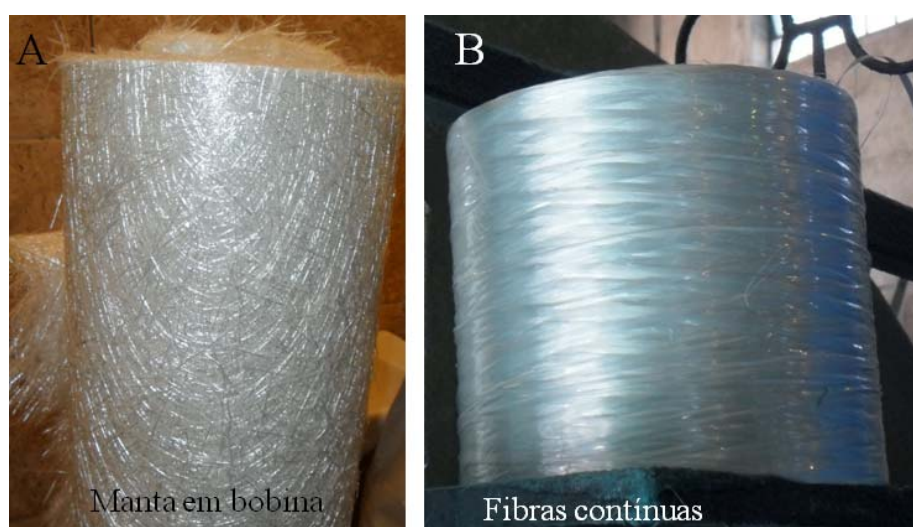


Figura 5 A Bobina de manta de fibra de vidro, B - Fibras de vidro contínuas “rovings”

A inclusão de fibras como reforço (principalmente fibras de vidro) é comum em matrizes de resinas poliésteres insaturadas, para melhoria na capacidade de absorção de energia de fratura de compósitos, que sem o reforço das fibras, na maioria das vezes, falharia de maneira brusca após iniciada a fissuração. As caixas d’água e telhas plásticas foram alguns dos primeiros materiais de construção fibro-reforçados produzidos em escala industrial, que devido ao seu baixo custo e ao seu ótimo comportamento mecânico, tem sido um dos materiais de construção mais utilizados. Porém, tem como grande desvantagem, serem provenientes de fontes não renováveis.



Figura 6 Manta de fibra de vidro orientada

### 3.3.2 Fibras vegetais

Conceitualmente fibras são células peculiares a angiospermas, constituindo geralmente a maior porcentagem de seu lenho, no qual normalmente desempenham a função de sustentação. São células esbeltas, de extremidades afiladas, pontiagudas e com poucas e pequenas pontuações (BURGER; RICHTER, 1991). Porém na área de ciência dos materiais é comum se designar partículas e feixes de caules ou folhas de fibras. Contudo esses feixes e partículas não são compostos somente por fibras, mas sim por todos os outros elementos (células) de condução, sustentação e reserva do vegetal. Vale ressaltar ainda que algumas vezes os traqueídes de gimnospermas são chamados de fibras, mas esse grupo vegetal não apresenta fibras em sua constituição.

Partículas vegetais como reforço em artigos poliméricos têm despertado grande interesse nos países em desenvolvimento pelo seu baixo custo, disponibilidade, economia de energia, boa resistência mecânica, baixa abrasividade aos equipamentos de processo, baixa densidade, por serem de fonte

renovável, não tóxicas e também no que se refere às questões ambientais por serem biodegradáveis e não poluentes (MACVICAR et al., 1999; SOYKEABKAEW et al., 2009).

A utilização desses compósitos em placas, telhas de cobertura e componentes pré-fabricados, pode representar significativa contribuição para o crescimento da infraestrutura desses países. O uso de partículas lignocelulósicas nesses compósitos pode ser consagrado, graças a constantes aperfeiçoamentos das matérias-primas, processos produtivos com consumo racionalizado de energia e custos de investimento cada vez menores. Inúmeras espécies vegetais apresentam potencial para uso como elemento de reforço em compósitos e já vem sendo objeto de alguns estudos, tais como as partículas de madeira, juta, sisal, coco, bambu, bagaço de cana-de-açúcar, bananeira, entre outras (CARVALHO; CAVALCANTI, 2006; DA SILVA et al., 2008; JOSEPH; MEDEIROS; CARVALHO, 1999; OLIVEIRA, 2007; SANTOS; AMICO; SYDENSTRICKER, 2006; VIEIRA et al., 2009).

O emprego dessas partículas/fibras como reforço em compósitos pode ser feito isoladamente ou em compósitos híbridos, substituindo parcialmente as fibras industriais de vidro. As principais desvantagens no emprego dessas partículas/fibras em compósitos poliméricos estão relacionadas à natureza polar e hidrofílica, bem como, a susceptibilidade dessas aos ataques de fungos e bactérias. A alta absorção de umidade de materiais lignocelulósicos é um obstáculo considerável, pois pode resultar em inchamento das partículas/fibras e afetar a estabilidade dimensional do compósito, mas esse problema é minimizado pelo recobrimento da partícula pelo polímero. A interação ou interface das partículas naturais com a matriz polimérica é uma questão importante, e os problemas podem ser minimizados pela modificação da superfície do material lignocelulósico ou pela adição de compatibilizantes

(CARVALHO; CAVALCANTI, 2006; GARKHAIL; HEIJENRATH; PEIJS, 2000; PASQUINI et al., 2006; STAMBOULIS et al., 2000).

Outro problema relacionado às fibras naturais é a baixa estabilidade térmica apresentada. Portanto deve-se atentar para a produção de compósitos a altas temperaturas que podem levar às fibras/partículas a degradação térmica, principalmente quando se utiliza extrusão térmica e compressão a quente. As fibras vegetais sofrem perda de massa em temperaturas em torno de 220°C, devido à degradação das hemiceluloses. Polímeros que tem somente ligações covalentes C-C e C-H, como o poli (isopreno), polipropileno e polietileno apresentam faixas de temperaturas de decomposição térmica diferentes, 291-311°C, 336-366°C e 375-436°C respectivamente (DE PAOLI, 2008; MARINELLI et al., 200; XIE et al., 2010).

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para substituir fibras de vidro em compósitos poliméricos para várias aplicações, principalmente no setor automotivo (AVEROUS; BOQUILLON, 2004; BLEDZKI; GASSAN, 1999; LU et al., 2006; MOHANTY et al., 2000; NISHINO et al., 2003; OKSMAN et al., 2006; SAMIR et al., 2005; SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004). Os resultados indicaram que o desempenho mecânico dos compósitos estudados foi satisfatório, mas enfatizaram que uma otimização de formulações e parâmetros do processo devem ser mais investigados. Algumas patentes (MI et al., 1999; MUELLER, 1983; PRATER; OHASHI, 1995) também foram publicadas mostrando métodos para melhorar a dispersão, a compatibilidade das partículas vegetais com matrizes poliméricas e melhorias no processamento dos compósitos. Entretanto, as principais informações sobre as variáveis do processo de produção e das matérias-primas empregadas encontram-se protegidas por essas patentes.

O fato de o Brasil ser o quarto maior produtor de celulose do mundo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL - BRACELPA,

2012) demonstra a grande expectativa em se adaptar o seu uso para reforço em matrizes poliméricas como uma alternativa ao uso das fibras de vidro amplamente utilizadas na produção de artigos de resina poliéster para artigos plásticos de baixo custo.

A implementação técnica do uso de partículas/fibras lignocelulósicas no setor produtivo poderá adequar a linha de produção em fábricas de baixa capacidade instalada, com o objetivo de atender aos pequenos mercados. Por conseguinte, tal panorama beneficiaria os consumidores devido a uma competição mais acirrada, com melhores e mais diversificados produtos. Adicionalmente, aumenta a possibilidade de uso de matérias-primas alternativas, tais como resíduos do setor produtivo primário ou secundário, com o objetivo de minimizar seus custos. Portanto, observa-se que a implantação do processo de laminação de compósitos poliméricos reforçados com materiais lignocelulósicos em países em desenvolvimento, tal como o Brasil, pode gerar benefícios sociais, econômicos e ambientais.

No setor automotivo, as partículas/fibras naturais já vêm sendo utilizadas e incorporadas em seus produtos. Exemplo disso é a empresa Mercedes-Benz que já utiliza sisal, juta, algodão e coco em revestimentos das paredes traseiras e laterais dos caminhões médios e leves (MERCEDEZ-BENZ, 2012).

Em compósitos reforçados por partículas curtas há um comprimento crítico de partículas, necessário para que a resistência máxima possa ser alcançada. Quando o comprimento das partículas é maior que o comprimento crítico, a transferência de tensões torna-se eficiente e haverá rompimento das partículas, gerando compósitos de elevada resistência mecânica (JOSEPH; MEDEIROS; CARVALHO, 1999).



### 3.3.2.1 Sisal

O sisal pertence ao grupo das monocotiledôneas, a família *Agavaceae* e ao gênero *Agave*. O sisal de *Agave sisalana* Perr é nativo de *Yucatan* (México) e foi introduzido no Brasil em 1903. Possui sistema radicular fibroso, não possui caule e as folhas são isentas de pecíolos, podendo alcançar dois metros de comprimento (MEDINA, 1954).

Anatomicamente as fibras de sisal se enquadram no grupo das fibras denominadas estruturais, cuja função é dar sustentação e rigidez às folhas. Extraído o material se apresenta na forma de feixes, variando em comprimento desde 40 até 160 cm, com 1/8 a 1/3 mm de diâmetro, mais espessas na base, de seção angular ou quase cilíndrica, de coloração branco-creme ou branco-pérola. Os feixes fibrosos, os quais por sua vez, são constituídos de um grande número de células justapostas (fibras) e intimamente soldadas por uma substância de natureza péctica, que não se separam em seus elementos durante as operações de manufatura. Esses feixes são vulgarmente chamados de fibras e são grossos, ásperos e rígidos sendo classificados como “fibras” duras. As células (fibras verdadeiras) que constituem o feixe de sisal são alongadas, de paredes espessadas e lúmen reduzido, de seção poligonal, medindo de 0,8 a 7,5 mm de comprimento e de 0,007 a 0,047 mm de diâmetro (MEDINA, 1954).

Alguns trabalhos com resina poliéster e feixes de sisal já foram realizados e os compósitos gerados apresentaram boas propriedades mecânicas (CARVALHO; CAVALCANTI, 2006; JOSEPH; MEDEIROS; CARVALHO, 1999). Joseph, Medeiros e Carvalho (1999) utilizando resina poliéster e feixes de sisal (30%) de diferentes comprimentos observaram que os maiores valores de resistência à tração foram obtidos com comprimento entre 35 e 45 mm, ficando os valores em torno de 44 MPa. Os mesmos autores analisaram o efeito do teor de feixes (com 35 mm de comprimento) e observaram que os maiores

valores de resistência à tração foram encontrados para teores acima de 20% e abaixo de 50%, os valores variaram de 30 a 50 MPa.

### 3.3.2.2 Casca de coco

Da casca do coco, são extraídos os feixes de fibras de diferentes comprimentos, que servem para a fabricação de uma diversidade riquíssima de artigos como vestuário, tapetes, sacaria, almofadas, colchões, acolchoados para a indústria automobilística, escovas, pincéis, capachos, passadeiras, cordas marítimas, cortiça isolante e cama de animais (FERREIRA; WARWICK; SIQUEIRA, 1997).

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) pertence à família *Arecaceae* e possui sistema radicular fasciculado, caule tipo estipe, folhas compostas, inflorescências paniculadas e fruto tipo drupa. O fruto é formado por uma epiderme lisa ou epicarpo, que envolve o mesocarpo espesso e fibroso, ficando mais para o interior uma camada muito dura, o endocarpo (FERREIRA; WARWICK; SIQUEIRA, 1997).

Do fruto retira-se, desde tempos imemoriais, no Extremo Oriente e na Oceania, uma “fibra” (cairo) utilizadíssima em cabos, cordas, redes de pesca e no calafeto de barcos. É muito resistente à ação da água salgada, muito elástica, pois chega a estirar de 25% de seu próprio comprimento sem romper. As células que formam o cairo são curtas e atingem apenas o comprimento de 0,7 milímetros. O preparo do cairo consta de seis operações: curtume, pressão, cardagem, limpeza, classificação e enfardamento (GOMES, 1984).

A casca do coco, depois de processada, produz feixes longos e curtos, brancas e marrons. Esses feixes são encontrados entre a casca e a concha interior de um coco. O Brasil está desperdiçando a maioria da sua produção de fibra de coco enquanto que países como Índia e Sri Lanka estão comercializando e

gerando divisas para seus países e produtores. Estima-se que o desperdício seja acima de US\$60 milhões ano (BRAZILIAN FIBRES, 2012).

Segundo Monteiro et al. (2006) estudando a incorporação de feixes de coco em resina poliéster a rugosidade superficial dos feixes fibrosos de coco colabora na adesão da resina durante o processo de cura e assim melhora a tensão interfacial, acarretando melhor resistência mecânica do compósito. Monteiro et al. (2008) investigando a inclusão de feixes fibrosos de coco, observaram que os maiores valores de módulo de elasticidade e resistência mecânica foram encontrados para compósitos com mais de 10% de feixes e menos de 40%. Porém, concluíram que o feixe de coco tende a reduzir essas mesmas propriedades e atribuíram isso ao fato da dificuldade de transferência dos esforços da matriz para o feixe em consequência da baixa tensão interfacial.

### **3.3.2.3 Juta**

A juta (*Corchorus capsularis* L.) cultivada na Amazônia é uma planta dicotiledônea, têxtil, anual, pertencente à família *Tiliaceae*. O clima ideal é o tropical, com temperaturas variando de 22 a 32°C e a umidade relativa do ar em torno de 90% (SILVA, 1989a).

A juta é uma cultura de grande importância socioeconômica nos Estados do Pará e Amazonas, por gerar emprego e por contribuir na balança comercial desses estados (SILVA, 1989a).

Os feixes fibrosos da juta são utilizados juntamente com os de malva (*Urena lobata* L.) no preparo de sacos de aniagem (sarrapilheira), “tela” (peças de aniagem para confecção de sacos para acondicionamento de grãos e cereais). A Argentina é um dos grandes consumidores dessas peças. Como subprodutos citam-se cordas, tapetes e peças artesanais (SILVA, 1989a).

Sinha e Panigrahi (2009) estudaram compósitos de resina poliéster e feixes de juta modificados com plasma e concluíram que a exposição ao plasma deixou os feixes mais rugosos e mais hidrofóbicos gerando uma melhor interação. Observaram também, que a exposição ao plasma por 10 minutos foi a que resultou em melhores valores mecânicos e que a exposição por 15 minutos provocou degradação dos feixes.

#### **3.3.2.4 Bagaço de cana-de-açúcar**

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) foi introduzida no Brasil pelos portugueses no início do século XVI em dois Estados: Pernambuco e São Paulo. Não houve muitas mudanças até o início da década de 70, quando foi criado o Programa Brasileiro do Alcool (PROÁCOOL) que provocou um grande aumento da área cultivada com cana no Brasil (MENDES, 2011).

O Brasil é um grande produtor de cana-de-açúcar e como consequência gera milhares de toneladas de resíduos lignocelulósicos de bagaço de cana. O bagaço de cana é o resíduo gerado após a moagem, nesse processo a fibra é separada do caldo. Depois da extração do caldo, o bagaço de cana é constituído de 46% de fibras, 50% de água e 45 de sólidos dissolvidos. O bagaço é formado por um conjunto de partículas com tamanhos variando de 1 a 25 mm. O bagaço de cana pode ser reaproveitado como combustível gerando energia, como adubo, ração e mais recentemente tem sido aplicado em painéis e compósitos (FIORELLI et al., 2011; MENDES, 2011; MENDES et al., 2010; SANCHEZ et al., 2010).

A composição química do bagaço varia de acordo com diversos fatores, tais como: tipo de cana, tipo de solo e as técnicas de colheita. A fibra do bagaço é constituída de celulose (26,6 a 54,3%), hemiceluloses (14,3 a 24,4%) e lignina (22,7 a 29,7 %) (MENDES, 2011).

Sanchez et al. (2010) estudando a incorporação de bagaço de cana sem tratamento químico e com tratamento químico (NaOH) em resina poliéster encontraram que o tratamento das partículas melhorou as propriedades de impacto,  $1820 \text{ J.m}^{-2}$  (sem modificação) e  $2558 \text{ J.m}^{-2}$  (com modificação), aumentou o módulo de elasticidade à flexão, 3400 MPa (não modificadas) e 4041 MPa (modificadas) e também melhorou a compatibilidade partícula/matriz.

Paiva e Frollini (1999) analisaram a inclusão de diferentes proporções de partículas de bagaço de cana (30%, 40%, 50% e 70%) utilizando uma matriz termofixa fenólica. Os resultados de resistência ao impacto variaram de  $5,7 \text{ KJ.m}^{-2}$  a  $8,6 \text{ KJ.m}^{-2}$  sendo que os valores aumentaram com o aumento na proporção de partículas, mas ressaltaram que esses valores são baixos para aplicações em que essa propriedade é muito exigida. Para absorção de água ocorreu ao contrário, o aumento na proporção de partículas provocou aumento da absorção de umidade.

### **3.3.2.5 Partículas de madeira**

Os projetos de reflorestamento no Brasil tiveram início com a introdução do eucalipto em 1904. A madeira oriunda de plantios florestais é utilizada principalmente para a produção de lâminas, compensados, aglomerados, carvão, madeira serrada, celulose e móveis. Dos plantios podem ser obtidos outros produtos, como resinas, óleos essenciais e medicamentos, além de colaborarem para o sequestro de carbono e contribuírem para a conservação das florestas naturais (SOARES; CARVALHO; VALE, 2003).

A área de florestas de *Eucalyptus* está em franca expansão na maioria dos Estados brasileiros com tradição na silvicultura deste grupo de espécies, ou em Estados considerados como novas fronteiras da silvicultura, com crescimento médio no país de 7,1% ao ano entre 2004-2009. A expansão na área plantada é

resultado de um conjunto de fatores e entre os aspectos mais relevantes estão o rápido crescimento, ciclo de rotação curto, alta produtividade e a expansão e direcionamento de novos investimentos por parte de empresas de segmentos que utilizam sua madeira como matéria-prima em processos industriais. As expansões previstas para a área de celulose e papel tem sido a alavanca do crescimento nas áreas plantadas desse gênero (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF, 2012).

O gênero *Eucalyptus* pertence à família *Myrtaceae* e apresenta dezenas de espécies. Pertencem ao grupo das angiospermas e por isso apresentam uma estrutura do lenho bem mais variada que as gimnospermas. Isso se deve ao grande número de tipos celulares presentes no sistema axial, incluindo elementos de vaso, traqueídes, vários tipos de fibras e células parenquimáticas (RAVEN et al., 1996).

Redighiere e Costa (2008) investigaram o uso de partículas de eucalipto (modificadas quimicamente) em compósitos de polietileno e constataram que a modificação química provocou uma pequena melhora nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos fabricados com partículas tratadas com PE-g-MA, além de diminuir a absorção de água.

O gênero *Pinus* pertence à família *Pinaceae* é composto por plantas lenhosas, em geral arbóreas, de altura que varia de 3 a 50 m. No Brasil é cultivado principalmente na região sul, porém a maioria das espécies é proveniente da América do Norte. A atividade de reflorestamento com o gênero *Pinus* no Sul do Brasil possui ciclo de longo prazo e promove o desenvolvimento social e econômico em uma extensão regional e tem participação extremamente importante na economia nacional (VASQUES et al., 2007).

Hillig et al. (2008) pesquisaram a inclusão de diferentes resíduos da indústria moveleira em compósitos de polietileno, dentre eles, serragem de pinus

e eucalipto. Os resultados mecânicos foram superiores para os compósitos de eucalipto (30% de serragem): resistência à tração 25,44 MPa (eucalipto) e 19,32 MPa (pinus); resistência à flexão 38,76 MPa (eucalipto) e 25,58 MPa (pinus); módulo de elasticidade 1638,3 MPa (eucalipto) e 1047 MPa (pinus); impacto 59 J.m<sup>-1</sup> (eucalipto) e 47 J.m<sup>-1</sup> (pinus).

### **3.3.2.6 Malva**

A malva (*Urena lobata* L.) é uma planta dicotiledônea pertencente à família *Malvaceae*. É uma planta anual, tropical, produtora de fibras liberianas, que são extraídas de suas hastes após a colheita e o desfibramento mecânico. A colheita é feita quando as plantas estão com cerca de 80 % floradas, isso porque nessa fase, as plantas oferecem uma fibra de melhor qualidade (mais fina, sedosa e macia) e também por facilitar a sua desagregação do lenho por ocasião da maceração biológica (SILVA, 1989b).

Os feixes fibrosos de malva são utilizados juntamente com os de juta no preparo de sacos de aniagem e telas. Como subprodutos citam-se cordas, tapetes e peças artesanais (SILVA, 1989b).

## **3.4 Modificações químicas e físicas de fibras naturais**

A interação ou interface das partículas/fibras naturais com a matriz polimérica é uma questão importante, devido à natureza hidrofóbica da matriz e hidrofílica das fibras, mas esses problemas são minimizados pela modificação da superfície das fibras ou pela adição de compatibilizantes. Porém, a integridade das partículas/fibras deve ser preservada e conseqüentemente, suas propriedades mecânicas (CARVALHO; CAVALCANTI, 2006; GARKHAIL; HEIJENRATH; PEIJS, 2000; PASQUINI et al., 2006; STAMBOULIS et al., 2000).

Um agente de acoplamento (ou compatibilizante) é um produto químico que funciona na interface para criar uma ponte química entre o reforço e a matriz. Ele melhora a adesão interfacial quando uma extremidade da molécula é presa à superfície do reforço e a outra extremidade reage com o polímero (XIE et al., 2010).

A modificação química das fibras é necessária para diminuir o seu caráter hidrofílico, aumentando assim, sua interação com a matriz hidrofóbica. A modificação química e o tratamento químico das partículas/fibras podem ser feitos por vários métodos: acetilação com anidrido acético, esterificação com anidrido maleico, tratamento alcalino (mercerização), plasma, corona e outros (SHALWAN; YOUSIF, 2012).

Os anidridos acéticos e maleico como agentes esterificantes de materiais lignocelulósicos apresentam grandes vantagens em termos de custo e eficiência, além de serem utilizados em larga escala industrial. A esterificação conduz a uma baixa polaridade, ocasionando uma maior compatibilidade entre as partículas/fibras e a matriz apolar. A acetilação com anidrido acético tem como objetivo substituir as hidroxilas presentes nas fibras naturais por grupos ésteres, diminuindo a polaridade e conseqüentemente, a hidroflicidade das fibras (Figura 7). O tratamento com anidrido maleico (Figura 8) proporciona ligações covalentes através da interface e após o tratamento a energia de superfície das partículas/fibras aumenta para um nível mais próximo da energia de superfície da matriz, obtendo dessa forma uma melhor molhabilidade e uma melhor adesão interfacial (ABREU, 2011; BLEDZKI; GASSAN, 1999; KAPULSKIS; JESUS; MEI, 2005).





Figura 7 Reação de acetilação do material lignocelulósico (MLC) com anidrido acético  
Fonte: Abreu (2011)

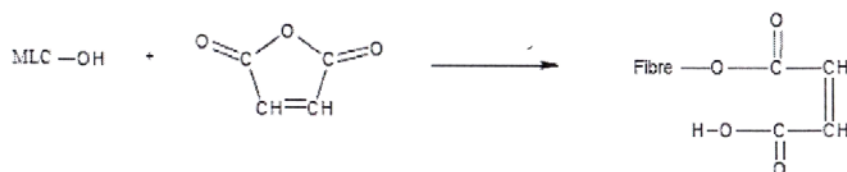
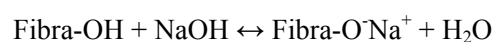


Figura 8 Reação de esterificação do material lignocelulósico (MCL) com anidrido maleico  
Fonte: Abreu (2011)

Nos tratamentos alcalinos ocorre a quebra de ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, conferindo uma superfície mais rugosa com maior superfície de contato que auxilia no ancoramento mecânico, porém nesse processo ocorre remoção de lignina, hemiceluloses além de outros componentes da partícula/fibra (Equação 1). Esse processo de quebra também disponibiliza grupos que antes eram inacessíveis a agentes químicos (ABREU, 2011; BLEDZKI; GASSAN, 1999; SANCHEZ et al., 2010).



Equação 1 Reação de mercerização da fibra vegetal com hidróxido de sódio (ABREU, 2011).

Sanchez et al. (2010) investigando a incorporação de partículas de bagaço de cana modificadas quimicamente com NaOH em compósitos de resina

poliéster, encontraram que o tratamento das partículas melhorou as propriedades de impacto, aumentou o módulo de elasticidade à flexão e também melhorou a compatibilidade partícula/matriz. Notou ainda que as partículas tratadas apresentaram significativo aumento na estabilidade térmica e na temperatura de início de perda de massa. Destacou ainda que o processo de mercerização das partículas resultou em perda dos compostos solúveis do bagaço.

Descargas de plasmas são utilizadas para modificação da estrutura de superfície e da energia de superfície de partículas/fibras lignocelulósicas, isso porque elas não penetram abaixo de 10 nm o que significa que praticamente todo o volume de uma película espessa permanece não modificada. Em geral a hidrofobicidade é alcançada através da redução da energia de superfície (BELGACEM; GANDINI, 2008; BLEDZKI; GASSAN, 1999; NAVARRO et al., 2003). Pode-se aumentar o caráter hidrofílico da superfície quando o tratamento é conduzido ao gás argônio (BELGACEM; GANDINI, 2005; YUAN; JAYARAMAM; BHATTACHARYYA, 2004) ou pode-se formar uma superfície hidrofóbica quando usados gases fluorados (SAHIN, 2007; NAVARRO et al., 2003).

A modificação de uma superfície polimérica exposta ao plasma transcorre através do impacto das espécies fortemente reativas do plasma com as moléculas superficiais do polímero, isso acarreta reações que modificarão a composição da superfície. As ligações iniciais dos polímeros são trocadas por novas funções, as quais alteram a energia superficial do material (GIORDANO, 2007).

Sinha e Panigrahi (2009) investigaram o tratamento com plasma em feixes de juta com diferentes tempos de exposição e concluíram que o tratamento com plasma deixou os feixes mais rugosos e mais hidrofóbicos gerando uma melhor interação feixe/matriz. Observaram ainda que o tratamento com plasma diminui a quantidade de grupos hidrofílicos como COOH e OH.

Descargas elétricas por corona e plasma a frio são formas de tratamentos físicos que ativam a oxidação superficial das fibras celulósicas mudando sua energia de superfície. Durante o tratamento por descarga corona, espécies ativas (íons, elétrons e moléculas excitadas de oxigênio) são geradas, as quais podem reagir com a superfície de polímeros ocasionando quebra de cadeias e formação de radicais, criando dessa forma grupos polares na superfície e conseqüentemente aumentam a sua energia de superfície e adesão. O tratamento corona possibilita também alterações na topografia, ocasionando aumento de rugosidade ou aspereza superficiais (GIORDANO, 2007).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Este tópico apresenta informações sobre os tipos de reforços utilizados, bem como, os tipos de tratamentos físico-químicos e a forma de aplicação dos mesmos nos reforços lignocelulósicos. Descreve também a forma de confecção dos compósitos e os ensaios físico-mecânicos que os mesmos foram submetidos.

### 4.1 Matéria-prima

Foram utilizados cinco tipos de materiais de reforço, quatro lignocelulósicos e um sintético. Os materiais lignocelulósicos utilizados foram: feixes de malva, partículas de *Pinus oocarpa*, partículas de *Eucalyptus grandis* e partículas de bagaço de cana. O material sintético utilizado foi a fibra de vidro.

Os feixes de malva são oriundos de uma empresa localizada na região Amazônica (AM), o bagaço de cana foi doado pela empresa Monte Alegre produtora de açúcar e localizada na cidade de Areado (MG). As partículas de pinus e eucalipto foram retiradas de árvores (30 anos de idade) extraídas do *campus* da Universidade Federal de Lavras (MG). As fibras de vidro foram doadas pela empresa Fibrasil, localizada no município de Lavras.

Esses materiais lignocelulósicos foram caracterizados quanto a suas propriedades morfológicas (comprimento, largura e diâmetro do lume) e químicas; lignina, extrativos, cinzas e holocelulose (Quadro 1). A mensuração das fibras e traqueídes foi realizada com o auxílio do *software Wincel Regent PRO* e microscópio ótico *Olympus BX41*. Para cada característica anatômica adotou-se uma base amostral de 30 medições e seguiu-se a terminologia recomendada por *International Association of Wood Anatomists - IAWA* (1989). As mensurações foram realizadas no laboratório de Anatomia da Madeira da Universidade Federal de Lavras. Foram calculadas algumas relações das

dimensões das células; coeficiente de flexibilidade e fração parede (PAULA, 1993; PAULA; ALVES, 1989).

Coeficiente de flexibilidade (CF), dado pela relação entre o diâmetro do lume e o diâmetro da célula, expresso em porcentagem.

Fração parede (FP), dado pela relação entre a espessura da parede celular e o raio da célula, expresso em porcentagem.

Quadro 1 Normas utilizadas para análise química do material lignocelulósico

Teor	Normas
Extrativos	ABTCP M3/69 (1974)
Lignina	ABTCP M70/71 (1974)
Cinzas	ABTCP M11/77 (1974)
Holocelulose	Por diferença

Os feixes de malva e a manta de vidro foram previamente cortadas manualmente com tesoura, reduzindo seu comprimento a aproximadamente 3 cm. O eucalipto, o pinus e o bagaço de cana foram processados em moinho martelo com peneira de abertura de 1,88 mm de diâmetro, promovendo a geração de partículas, as quais foram classificadas em peneiras de 20 e 24 *mesh*, sendo utilizadas as partículas retidas na peneira de 24 *mesh* (Figuras 9A e 9C). A proporção de material (partículas e feixes) utilizado foi de 15% (massa) em relação à massa de resina. A proporção do material e o comprimento foram baseados em trabalhos prévios (JOSEPH; MEDEIROS; CARVALHO, 1999; MONTEIRO et al., 2006; VIEIRA et al., 2009). As partículas foram secas em estufa a 105°C por 24 horas antes de serem incorporadas à resina.

A matriz polimérica utilizada foi composta por resina poliéster insaturada ortoftálica doada pela empresa Fibrasil localizada em Lavras, MG (Figura 9B). A matriz foi caracterizada quanto ao pH, teor de sólidos e viscosidade. O pH foi determinado de forma direta com auxílio de um pHmetro ou potenciômetro. O teor de sólidos foi determinado pesando-se 1 g da resina,

secando em estufa a  $103 \pm 3^\circ\text{C}$  por 24 horas. Após esse tempo as amostras passaram por um dessecador e foram novamente pesadas. O teor de sólidos percentual foi determinado pela massa final dividido pela massa inicial vezes 100. A viscosidade foi determinada pelo método do copo graduado, para medição do tempo de passagem do líquido pelo copo. A viscosidade foi calculada em centipoise (cP).

O agente catalisador utilizado foi o peróxido de metil-etil-cetona, 2% (massa) em relação à massa de resina (Figura 9D). Essa porcentagem é utilizada pela empresa doadora da resina e em vários trabalhos já realizados (JOSEPH; MEDEIROS; CARVALHO, 1999; SANCHEZ et al., 2010; VIEIRA et al., 2009).



Figura 9 A-Matéria-prima e equipamentos utilizados, B-Resina poliéster insaturada ortoftálica, C-Moinho martelo utilizado para geração de partículas e D-Catalisador peróxido de metil-etil-cetona

## 4.2 Tratamentos físico-químicos

O tratamento do material lignocelulósico foi realizado com o objetivo de melhorar a interface reforço-matriz e diminuir a hidrofilicidade do material lignocelulósico.

Foi realizado um pré-tratamento no material lignocelulósico com intuito de facilitar a modificação com anidrido maleico e tratamento corona. O pré-tratamento foi executado com NaOH (pH = 12) por 2 horas conforme trabalho prévio de Abreu (2011). Após 2 horas de imersão o material lignocelulósico foi lavado com água destilada e seco ao ar livre (Figura 10).

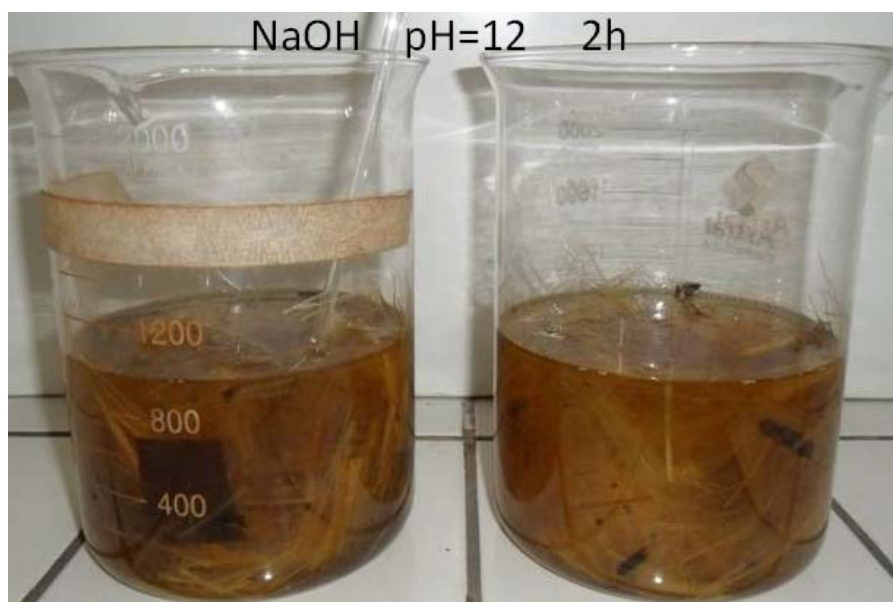


Figura 10 Feixes de malva em solução de hidróxido de sódio

Reações de esterificação das matérias-primas lignocelulósicas com anidrido maleico, também foram realizadas conforme trabalhos prévios (ABREU, 2011; CANTERO et al., 2003) para melhorar a compatibilização do reforço vegetal com a matriz polimérica hidrofóbica. O material lignocelulósico

foi imerso em uma solução de anidrido maleico e acetona em um balão acoplado a um condensador de refluxo (Figura 11A). A quantidade de anidrido maleico foi de 10% em relação à massa de material lignocelulósico (Figura 11B). O anidrido maleico foi dissolvido em acetona (proporção 25:1 v/m). A mistura foi aquecida em banho-maria a 50 °C por vinte e quatro horas (Figura 11C). Posteriormente o material lignocelulósico foi filtrado e lavado várias vezes com álcool etílico e acetona. Por fim, o material lignocelulósico foi seco ao ar livre e em seguida seco em estufa a 105 °C por 24 horas.



Figura 11 Esterificação com anidrido maleico. A-Condensador de refluxo e banho-maria, B-Anidrido maleico e C-Temperatura e tempo utilizados no banho-maria

Descargas elétricas (tratamento corona) foram realizadas para a modificação da estrutura de superfície e da energia de superfície do material lignocelulósico (BELGACEM; GANDINI, 2008; BLEDZKI; GASSAN, 1999). O tratamento foi aplicado no material lignocelulósico seco (105 °C/24hs) por 5 minutos a uma distância de aproximadamente 1 cm (Figura 12B). Optou-se por



um período menor de tempo por conta do risco de combustão do material lignocelulósico como ocorrido nos feixes de malva.



Figura 12 A-Equipamento de tratamento corona e B-Descarga elétrica sendo aplicada no material lignocelulósico

### 4.3 Compósitos avaliados

A confecção dos compósitos se deu em duas fases, conforme o Quadro 2. Na primeira fase foram confeccionados compósitos com fibras de vidro, feixes de malva, partículas de pinus, eucalipto e bagaço de cana. Essa primeira fase é composta por cinco tratamentos e visou confeccionar compósitos com material lignocelulósico sem nenhuma forma de tratamento físico-químico. A segunda fase é composta por sete tratamentos, quatro tratamentos com os mesmos materiais lignocelulósicos da fase 1, porém com tratamento com anidrido maleico e mais três tratamentos com as partículas tratadas com o tratamento corona. O material lignocelulósico desses sete tratamentos foi previamente tratado com NaOH. Não foram confeccionados compósitos de feixes de malva com tratamento corona porque esse material entrou em combustão quando submetido à descarga elétrica (tratamento corona).

Quadro 2 Compósitos avaliados

<b>Tratamentos</b>	<b>Material utilizado para confecção do compósito</b>
VI	Fibra de vidro
PI-S	Partículas de pinus sem tratamento
MA-S	Feixes de malva sem tratamento
BC-S	Partículas de bagaço de cana sem tratamento
EU-S	Partículas de eucalipto sem tratamento
PI-C	Partículas de pinus com tratamento corona
BC-C	Partículas de bagaço de cana com tratamento corona
EU-C	Partículas de eucalipto com tratamento corona
PI-A	Partículas de pinus tratadas com anidrido maleico
MA-A	Feixes de malva tratados com anidrido maleico
BC-A	Partículas de bagaço de cana tratadas com anidrido maleico
EU-A	Partículas de eucalipto tratadas com anidrido maleico

#### 4.4 Produção dos compósitos

Os compósitos foram produzidos em escala laboratorial. Para malva e fibra de vidro a resina poliéster insaturada foi aplicada sobre uma manta de material lignocelulósico. Para pinus, eucalipto e bagaço de cana a resina foi misturada ao material lignocelulósico e posteriormente vertida no molde. Os compósitos foram confeccionados, em moldes de ferro, de acordo com as instruções das normas para avaliação dos testes físico-mecânicos (Figuras 14B, 15B, 16C e 17C): ASTM D256 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2010), ASTM D638-01 (ASTM, 2003), ASTM D790 (2000), ASTM D570 (ASTM, 1998).

Os feixes vegetais de malva e fibra de vidro foram alocados nos moldes e prensados manualmente até obterem conformação de manta. Já o bagaço de cana, o eucalipto e o pinus foram misturados à resina e posteriormente vertidos sobre o molde (Figuras 13A e 13B). Após a alocação do material nos moldes foi colocada uma barra de ferro em cima do molde, apenas para dar conformação nos corpos de prova (Figura 13C). Após a cura os compósitos foram

desmoldados e levados para climatização (Figura 13D e 13E). Os moldes de ferro foram untados com silicone para facilitar a remoção dos compósitos.

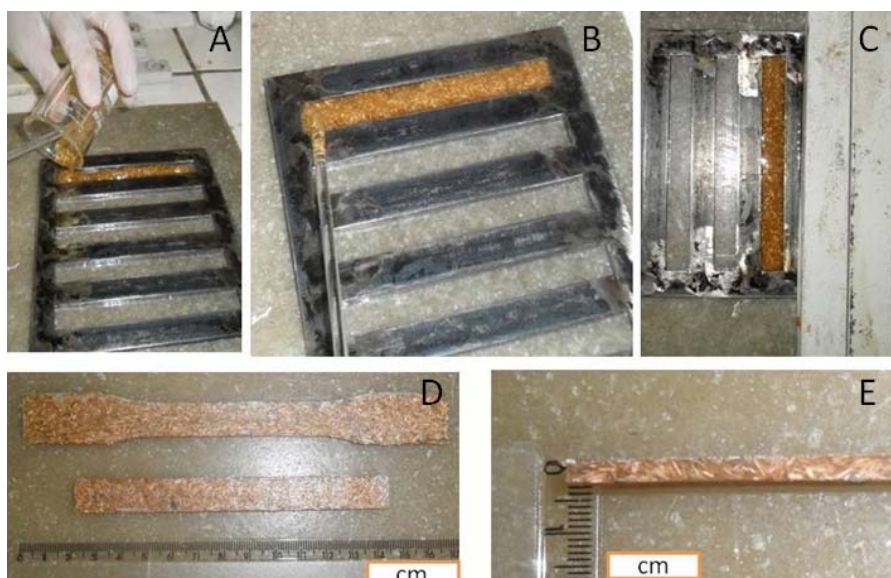


Figura 13 Confeção dos compósitos. A e B-Alocação da resina sobre o molde de flexão, C-Conformação final dos compósitos, D-Compósitos desmoldados de tração e flexão e E-Espessura dos compósitos

#### 4.5 Caracterização dos compósitos

Os compósitos foram submetidos a ensaios mecânicos, de resistência à absorção de água e de caracterização microestrutural. Esses testes foram realizados após a cura e estabilização em câmara climática a  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $65\pm 5\%$ .

##### 4.5.1 Caracterização mecânica

O comportamento mecânico frente aos ensaios de resistência à tração ( $f_t$ ) e módulo elástico ( $E_t$ ) foram executados conforme a norma ASTM D638-01 (ASTM, 2003). O equipamento utilizado para o ensaio foi a máquina universal

de ensaios Emic DL 3000 com célula de carga de 3000 kgf, velocidade de ensaio 5 mm/minuto e  $L_0$  (distância entre as garras antes do ensaio) de 97,6 cm (Figura 14). O teste foi feito na EMBRAPA Instrumentação localizada em São Carlos, SP.

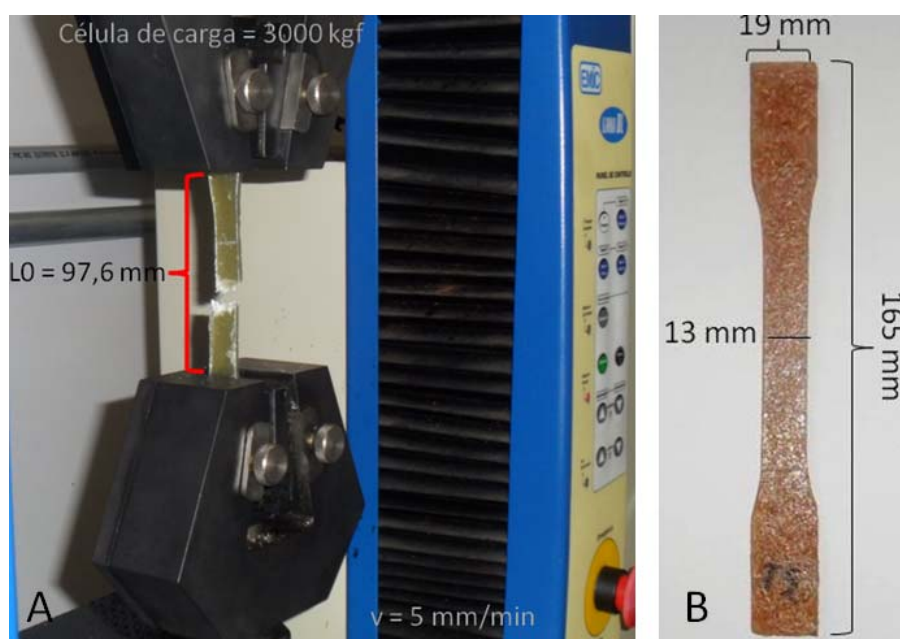


Figura 14 A-Ensaio mecânico de tração e B-Corpo de prova de tração tipo I

Os ensaios de flexão estática de três pontos para módulo de ruptura (MOR) e módulo elástico ( $MOE_f$ ) foram conduzidos conforme ASTM D790 (ASTM, 2000). O equipamento utilizado foi a máquina universal de ensaios EMIC com célula de carga de 50 kgf, velocidade de ensaio de 2 mm/minuto e vão (L) de 7,5 cm (Figura 15). A velocidade de ensaio foi determinada com base em trabalhos encontrados na literatura para facilitar a comparação de dados. O teste foi feito na EMBRAPA Instrumentação localizada na cidade de São Carlos, SP.

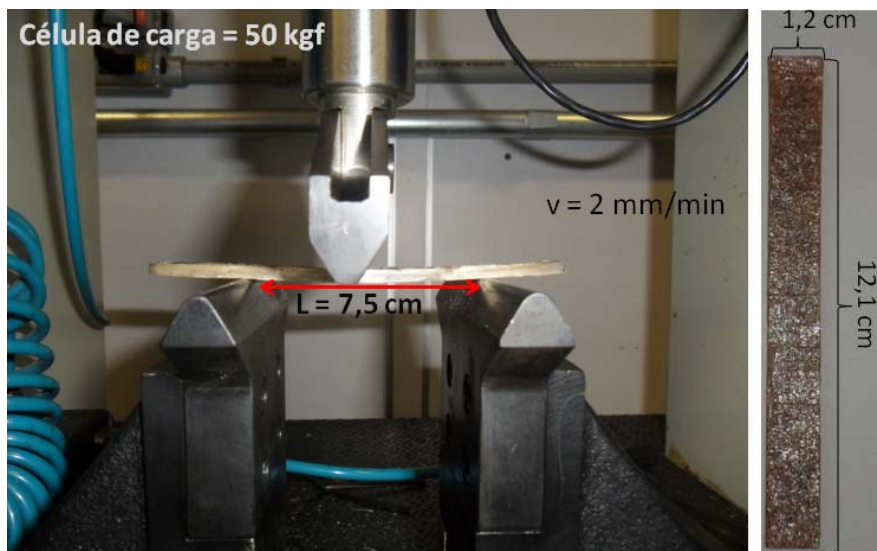


Figura 15 A-Ensaio mecânico de flexão estática e B-Corpo de prova de flexão

O ensaio de resistência ao impacto (I) foi avaliado seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D256 (ASTM, 2010). O equipamento utilizado foi o *Tinius Olsen* com martelo de 2,82 J (Figuras 16A e 16B). O entalhe foi realizado com equipamento *Tinius Olsen*. O teste foi feito na EMBRAPA Instrumentação na cidade de São Carlos, SP.

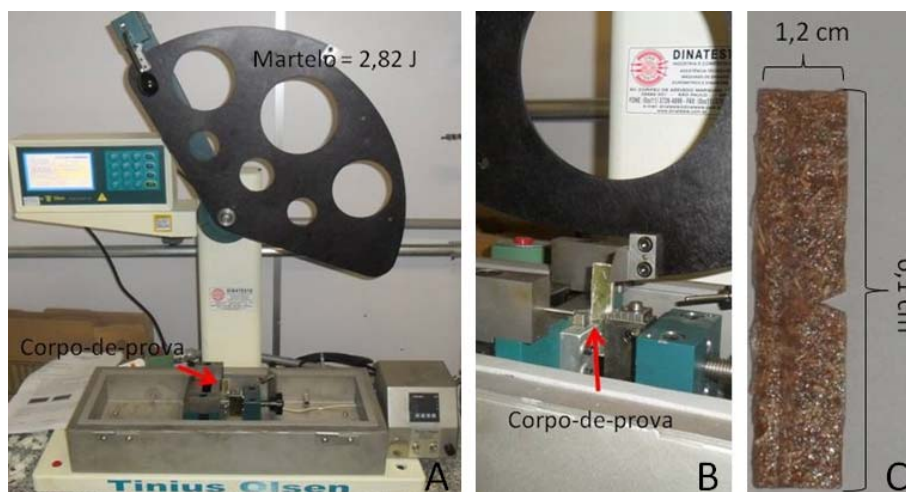


Figura 16 A e B-Ensaio de resistência ao impacto com entalhe e C-Corpo de prova de impacto com entalhe

#### 4.5.2 Caracterização física

Esse tópico irá descrever dois tipos de caracterização física: absorção de água e densidade.

##### 4.5.2.1 Absorção de água

A absorção de água (AA) dos compósitos foi determinada de acordo o procedimento descrito na norma ASTM D570 (ASTM, 1998). O método escolhido foi o de imersão prolongada, até a saturação do material. A saturação dos compósitos ocorreu após 1200 horas. As dimensões dos corpos de prova foram adaptados e fabricados com uma forma retangular de 3 x 1,2 x 0,32 cm, comprimento, largura e espessura respectivamente. A absorção de água foi executada no laboratório de painéis de madeira da Universidade Federal de Lavras (Figura 17).

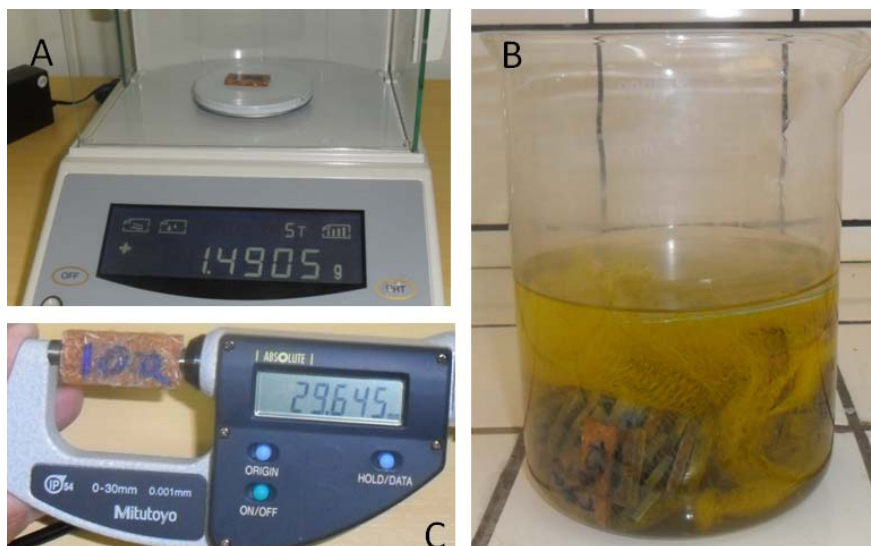


Figura 17 Procedimento de avaliação de absorção de água. A-Pesagem do corpo de prova, B-Imersão dos corpos de prova em água destilada e C-Comprimento do corpo de prova

#### 4.5.2.2 Densidade

A densidade (D) dos compósitos foi medida antes do ensaio de absorção de água, onde se coletou os dados da massa dos compósitos e as dimensões dos mesmos. A densidade aparente foi calculada dividindo-se a massa pelo volume.

#### 4.5.3 Caracterização microestrutural

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi efetuada para avaliar a interface entre o material lignocelulósico e a matriz polimérica. As imagens foram obtidas após os ensaios mecânicos na região de fratura. O MEV foi realizado com equipamento *Zeiss DSM 940A* no laboratório de fitopatologia da Universidade Federal de Lavras. Comparações entre tipos de materiais lignocelulósicos e entre modificações foram realizadas com intuito de avaliar se

o reforço vegetal foi arrancado ou rompido. Foi analisado ainda a ocorrência de espaços vazios entre reforço/matriz e se a matriz penetrou nos lumes e espaços vazios do material lignocelulósico.

Imagens de raio-x também foram realizadas com equipamento *Faxitron x-ray* com a finalidade de se observar falhas e formação de bolhas nos compósitos

#### **4.6 Análise dos dados**

Os dados dos ensaios físico-mecânicos foram analisados segundo um delineamento inteiramente casualizado onde as médias foram comparadas por meio do teste de *Scott-Knott* a 5% de significância. A análise estatística foi realizada com o auxílio do *software SISVAR*.

A análise proveniente do MEV e raio-x foram realizadas por meio de descrição visual.

Primeiramente os compósitos foram comparados de acordo com os tipos de reforços utilizados. Posteriormente os compósitos foram comparados conforme o tipo de tratamento físico-químico de cada material de reforço.



## 5 RESULTADOS

Este tópico primeiramente apresenta a caracterização da matéria-prima utilizada, seguido da caracterização dos compósitos.

### 5.1 Propriedades anatômicas

Os resultados das dimensões das células vegetais encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 Mensurações anatômicas do material lignocelulósico

Material	C (µm)	(µm)	E (µm)	L (µm)	CF (%)	FP (%)
Eucalipto	988,8	8,4	5,2	18,5	45,4	55,9
Pinus	3154,3	44,2	6,9	51,4	86,0	26,7
Malva	3238,1	5,1	5,8	16,7	30,6	69,4
Bagaçõ	2133,5	13,9	6,5	27,4	50,8	47,3

Onde: C-comprimento da célula, □-diâmetro do lume, E-espessura da parede celular, L-largura da célula, CF-coeficiente de flexibilidade e FP-fração parede.

As células de malva e pinus foram as que apresentaram os maiores comprimentos. As células de bagaçõ ficaram em uma posição intermediária e as de eucalipto foram as que apresentaram o menor comprimento. O comprimento das células é um parâmetro importante, pois está diretamente relacionado à resistência da madeira (NISGOSKI, 2005).

O maior diâmetro do lume foi encontrado para traqueídes de pinus e o menor para as fibras de malva. Eucalipto e bagaçõ de cana apresentaram valores intermediários.

Traqueídes de pinus e fibras de bagaçõ de cana apresentaram paredes mais espessas e largura de células maiores que eucalipto e malva.

A fração parede está relacionada com a rigidez da célula e valores acima de 60% caracterizam células mais rígidas (GUIMARÃES JUNIOR; NOVACK;

BOTARO, 2010). Somente as células de malva apresentaram FP acima de 60% e as mesmas apresentaram os menores valores de flexibilidade. Pinus foi o material que apresentou o menor valor de fração parede e o maior valor de flexibilidade, essas relações também foram encontradas em *Pinus taeda* por Nisgoski (2005) com valores semelhantes. A fração parede de eucalipto ficou bem próxima de 60%, resultado esse inferior ao encontrado em *Eucalyptus grandis* por Paula (1995) em torno de 70%.

### 5.2 Caracterização química

Os dados da análise química dos materiais lignocelulósicos são representados na Tabela 2.

Tabela 2 Caracterização química do material lignocelulósico

Material	Extrativos	Lignina	Cinzas	Holocelulose
		%		
Bagaço	2,74	28,59	7,49	61,18
Pinus	2,71	29,31	0,16	67,82
Eucalipto	3,17	26,55	0,35	69,93
Malva	0,91	12,67	0,95	85,47

A quantidade de extrativos em malva foi baixa e o eucalipto foi o que apresentou maior quantidade de extrativos. A malva apresentou uma quantidade muito pequena de lignina e o material que apresentou maior quantidade foi o pinus. Para cinzas o destaque foi para bagaço de cana que obteve um valor alto de cinzas. Os materiais com maior teor de holocelulose foram malva e eucalipto.

### 5.3 Caracterização da resina

A Tabela 3 representa algumas características da resina utilizada. A análise química da resina não foi liberada pela empresa fabricante.

Tabela 3 Características da resina

Resina poliéster insaturada ortoftálica	
pH	8,3
Viscosidade	236,22 cP
Teor de sólidos	53,18%

#### 5.4 Efeito do tipo de reforço nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos

A análise de variância da influência dos diferentes materiais avaliados foi significativa para todas as propriedades mecânicas (Anexo A) e os resultados do teste de médias para as propriedades mecânicas dos compósitos se encontram a seguir, valores médios seguidos do desvio padrão (Tabela 4).

Tabela 4 Influência dos tipos de materiais utilizados sobre as propriedades mecânicas dos compósitos

Material	Flexão (MPa)		Impacto (kJ.m <sup>-2</sup> )	Tração (MPa)	
	MOE <sub>f</sub>	MOR	I	E <sub>t</sub>	f <sub>t</sub>
VI	2794 ± 654 C	44 ± 13 B	16,00 ± 3,94 A	1850 ± 585 B	18,9 ± 5,4 B
BC-S	3492 ± 227 C	33 ± 2 B	1,15 ± 0,11 C	1827 ± 109 B	11,4 ± 1,6 C
PI-S	3606 ± 156 C	34 ± 3 B	1,34 ± 0,20 C	2051 ± 181 B	13,2 ± 3,2 C
EU-S	4334 ± 238 B	37 ± 3 B	2,13 ± 0,40 C	2296 ± 105 A	16,9 ± 2,4 B
MA-S	7179 ± 1197 A	83 ± 16 A	13,87 ± 3,17 B	2691 ± 667 A	31,0 ± 4,3 A

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ). Onde: (MOE<sub>f</sub>) módulo de elasticidade na flexão, (MOR) módulo de ruptura na flexão, (I) resistência ao impacto, (E<sub>t</sub>) módulo de elasticidade na tração e (f<sub>t</sub>) resistência à tração. VI são compósitos de fibra de vidro, BC-S são compósitos de bagaço de cana sem modificações, PI-S são compósitos de pinus sem modificações, EU-S são compósitos de eucalipto sem modificações e MA-S são compósitos de malva sem modificações.

Na avaliação do MOE<sub>f</sub> os compósitos de VI, BC-S e PI-S foram estatisticamente iguais entre si e diferiram dos compósitos EU-S e MA-S. Os compósitos de EU-S e MA-S também apresentaram diferença estatística entre si e o maior valor médio foi observado para os compósitos de MA-S.

Na avaliação da propriedade MOR, somente os compósitos de malva

apresentaram diferença estatística dos demais, obtendo maior valor médio. Não houve diferença estatística entre os compósitos VI, EU-S, PI-S e BC-S para MOR.

No entanto, na avaliação da resistência ao impacto, os compósitos de fibra de vidro diferiram dos demais compósitos apresentando o maior valor médio. Já os compósitos de MA-S diferiram dos demais compósitos (PI-S, BC-S e EU-S) apresentando valor médio maior que esses. Os compósitos de PI-S, BC-S e EU-S não diferiram estatisticamente.

Verificou-se para o  $E_t$  que os compósitos de BC-S, PI-S e VI foram estatisticamente iguais e diferiram dos de MA-S e EU-S. Os compósitos de MA-S e EU-S não apresentaram diferença estatística entre si e foram os compósitos que apresentaram melhor desempenho, ou seja, obtiveram os maiores valores médios para  $E_t$ .

Para os valores de  $f_t$  observa-se que os compósitos MA-S foram os que apresentaram melhor desempenho diferenciando-se estatisticamente dos demais compósitos. Os compósitos EU-S e VI foram estatisticamente iguais e diferiram dos compósitos de BC-S e PI-S. Os menores valores médios foram obtidos para os compósitos de BC-S e PI-S, os quais não apresentaram diferença estatística entre si.

Dentre os materiais lignocelulósicos os de bagaço de cana foram os que apresentaram os menores valores médios para todas as propriedades e isso pode estar relacionado à degradação mecânica das fibras no processo de moagem e a constituição química.

Comparadas com outras fibras, as de bagaço de cana apresentam menor resistência à tração, menor módulo de elasticidade e maior absorção de água devido ao seu maior teor de hemiceluloses e lignina (SANCHEZ et al., 2010). Como os resultados dos compósitos são altamente dependentes do reforço (partículas/fibras) isso explica os valores mais baixos das propriedades dos

compósitos de BC-S. O alto teor de cinzas também pode ter contribuído para o menor desempenho dos compósitos BC-S, pois altos teores de cinzas, extrativos e lignina diminuem as propriedades mecânicas dos compósitos, prejudicam a aderência partícula/matriz e interferem na cura das matrizes (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2012).

O destaque obtido para compósitos confeccionados com malva nas propriedades mecânicas, inclusive com melhor desempenho que os compósitos comumente produzidos com fibra de vidro (exceto para resistência ao impacto), pode estar relacionado a dois fatores, o primeiro relacionado à dimensão dos feixes utilizados e o segundo, que no caso deste trabalho os valores obtidos para compósitos de fibra de vidro foram inferiores aos encontrados em literatura e isso pode estar associado a menor porcentagem de fibras de vidro utilizadas na fabricação dos compósitos (15%). Joseph, Medeiros e Carvalho (1999) afirmam que o teor e o comprimento dos feixes afetam as propriedades de tração em compósitos poliméricos reforçados com sisal. Esses autores concluíram que o comprimento ideal situa-se na faixa de 35-45 mm onde as propriedades de tração aumentam e que a resistência à tração aumenta com teores de fibra entre 20 e 50%. Apesar de ter sido utilizado 15% de feixes de malva neste estudo os valores encontrados para  $E_t$  foram superiores aos encontrados por esses autores quando utilizaram 20% de sisal (1950 MPa) e os valores de  $f_t$  foram bem semelhantes (31,8 MPa).

Os maiores valores médios para MOE e  $E_t$  para malva e eucalipto também estão relacionados com a fração parede (FP) apresentadas pelas fibras que os constituem, uma vez que, a FP está relacionada com a rigidez das células. Outro fator importante que contribuiu para o bom desempenho de EU-S e MA-S é a quantidade de celulose que é responsável pela resistência das fibras. Esses compósitos foram os que apresentaram maior teor de holocelulose e maiores valores médios de MOR e  $E_t$ . Os menores valores de MOE e  $E_t$  para pinus e

bagaço podem estar relacionados aos menores valores de FP e aos maiores valores de coeficiente de flexibilidade (Tabela 3).

Os valores encontrados neste estudo para  $f_t$  e I foram inferiores aos obtidos por Vieira et al. (2009) que encontraram 70 MPa para  $f_t$  e 80 kJ.m<sup>-2</sup> para I, em compósitos de poliéster ortoftálico com de fibra de vidro. Entretanto, isso provavelmente se deve a maior proporção de fibra de vidro utilizada pelos autores (25%).

Os resultados de  $E_t$  encontrados neste estudo foram superiores aos encontrados por Espert, Vilaplana e Karlsson (2004) que avaliaram compósitos de polipropileno com 20% de fibras de celulose provenientes do processo *Kraft*, já para  $f_t$  os resultados foram semelhantes. Os valores encontrados pelos autores foram de 1100 MPa para  $E_t$  e 14 MPa para  $f_t$ .

Bons resultados foram obtidos para os compósitos produzidos com partículas de eucalipto, bagaço de cana e pinus, especialmente para o primeiro material, o qual, com exceção da propriedade de resistência ao impacto, se apresentou igual e algumas vezes superior aos compósitos produzidos com fibra de vidro.

A Tabela 5 representa os resultados do teste de médias para a propriedade de absorção de água e densidade, valores médios seguidos do desvio padrão.

Tabela 5 Influência dos tipos de materiais utilizados sobre a absorção de água dos compósitos

Material	AA (%)	D (g.cm <sup>-3</sup> )
VI	1,04 ± 0,10 A	1,142 ± 0,048 A
BC-S	6,36 ± 0,19 C	1,079 ± 0,007 A
PI-S	3,88 ± 0,65 B	1,104 ± 0,011 A
EU-S	4,63 ± 0,81 B	1,080 ± 0,020 A
MA-S	4,51 ± 0,73 B	1,107 ± 0,035 A

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ). Onde: AA é a absorção de água após a saturação dos compósitos, D é a densidade dos compósitos, VI são compósitos de fibra de vidro, BC-S são compósitos de bagaço de cana sem modificações, PI-S são compósitos de pinus sem modificações, EU-S são compósitos de eucalipto sem modificações e MA-S são compósitos de malva sem modificações.

A análise de variância da absorção de água dos diferentes materiais utilizados para a confecção dos compósitos foi significativa (Anexo A). Para a densidade a análise de variância foi não significativa. Verificou-se que, os compósitos que apresentaram menor valor médio de AA foram os produzidos com fibra de vidro, os quais diferenciaram-se estatisticamente dos demais tratamentos. Os compósitos PI-S, EU-S e MA-S foram estatisticamente iguais e diferiram dos compósitos BC-S, os quais apresentaram o maior valor médio de AA. A maior absorção de água por compósitos de material lignocelulósico se deve a higroscopicidade desses materiais. Resíduos agrícolas normalmente apresentam maior porcentagem de hemiceluloses, quando comparados a resíduos de madeira e isso implica em maior quantidade de sítios de ligação química com a água o que pode acarretar em maior absorção de água (LI et al., 2011).

Razera (2006) investigando a incorporação de feixes de pseudocaule de bananeira e de coco (30%) em compósitos fenólicos observou que os compósitos de bananeira absorvem menos água que os de coco, 15 e 21% respectivamente (após 12 semanas). Também foi investigada a incorporação de diferentes proporções de feixes de bananeira e os resultados demonstraram que para

proporções acima de 30% a AA aumenta consideravelmente devido ao menor recobrimento e proteção dos feixes pela resina. Os resultados desses autores são diferentes dos observados neste estudo, contudo deve-se considerar que os menores valores de AA encontrados neste estudo, provavelmente estão relacionados à menor proporção de partículas utilizadas (15%).

Mota (2010) avaliou a incorporação de diferentes proporções (3, 6 e 9%) de feixes de bananeira na absorção de água após a saturação dos compósitos e concluiu que a AA aumenta com o aumento na proporção de feixes fibrosos. O autor encontrou valores de 3,5 - 6 e 8% para AA de compósitos com 3, 6 e 9% de bananeira, respectivamente.

Em outro estudo, Vieira et al. (2009) avaliaram compósitos de resina poliéster ortoftálica com fibras de vidro e sisal de 3cm de comprimento e proporção de 25% . Os resultados de AA encontrados para os compósitos foram de 4,5% para compósitos de sisal e 0,6% para os de vidro, sendo esses valores semelhantes aos encontrados neste estudo, contudo cabe ressaltar que esses valores foram obtidos após 48h de imersão enquanto que, no presente estudo, a AA de água foi mensurada após 1200h.

Shebani e Van Reenem (2009) avaliaram o uso de partículas de diferentes espécies de madeira em compósitos de polietileno de baixa densidade e observaram, assim com neste estudo, que os compósitos de pinus foram os que absorveram menos água. Os autores atribuíram esse fato a melhor interação do pinus com a matriz e à menor porcentagem de celulose dessa espécie.

Da Silva et al. (2008) analisando a absorção de água de compósitos poliéster insaturado ortoftálico fabricados com fibras de vidro e curauá com sete camadas cada verificou que a AA de compósitos de fibra de vidro é menor que a de compósitos de carauá, 0,97% e 3,37% respectivamente. Porém, esses autores, consideram que esses valores são baixos em se tratando de material lignocelulósico. Tais valores estão próximos aos encontrados para os compósitos



VI e PI-S deste estudo.

### 5.5 Propriedades físico-mecânicas e microestruturais dos compósitos com material lignocelulósico com tratamentos físico-químicos

Esse tópico irá caracterizar cada material lignocelulósico com os respectivos tratamentos físico-químicos.

#### 5.5.1 Compósitos de partículas de pinus

A análise de variância da influência das modificações físico-químicas nos compósitos avaliados foi significativa para as propriedades de  $MOE_f$ , I e  $f_t$  (Anexo A) e os resultados do teste de médias são representados a seguir, valores médios seguidos do desvio padrão (Tabela 6).

Tabela 6 Influência das modificações físico-químicas das partículas de pinus sobre as propriedades mecânicas dos compósitos

Material	Flexão (MPa)		Impacto ( $\text{kJ.m}^{-2}$ )	Tração (MPa)	
	$MOE_f$	MOR	I	$E_t$	$f_t$
PI-S	$3606 \pm 156$ A	$34 \pm 3$ A	$1,34 \pm 0,20$ B	$2051 \pm 181$ A	$13,2 \pm 3,2$ B
PI-A	$3865 \pm 297$ A	$33 \pm 2$ A	$1,31 \pm 0,26$ B	$1782 \pm 603$ A	$13,0 \pm 3,7$ B
PI-C	$3270 \pm 365$ B	$33 \pm 3$ A	$1,62 \pm 0,15$ A	$1759 \pm 514$ A	$17,1 \pm 2,3$ A

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ). Onde: ( $MOE_f$ ) módulo de elasticidade na flexão, (MOR) módulo de ruptura na flexão, (I) resistência ao impacto, ( $E_t$ ) módulo de elasticidade na tração, ( $f_t$ ) resistência à tração, (PI-S) compósitos de pinus sem modificações, (PI-A) compósitos de pinus modificado com anidrido maleico e (PI-C) compósitos de pinus modificados com corona.

Para a propriedade  $MOE_f$  os compósitos PI-S e PI-A foram estatisticamente iguais entre si e diferiram dos compósitos PI-C, os quais apresentaram valor médio inferior. Dessa forma o tratamento corona influenciou de forma negativa para a propriedade  $MOE_f$ .

As propriedades de I e  $f_t$  apresentaram o mesmo comportamento, sendo

que, os compósitos de PI-S e PI-A foram estatisticamente iguais e diferiram dos compósitos PI-C. O tratamento corona influenciou de forma positiva nessas propriedades, pois os valores médios encontrados foram superiores aos dos compósitos de PI-S e PI-A. A menor quantidade de falhas/bolhas de ar encontradas nos compósitos PI-C provavelmente influenciou também para que os valores médios fossem mais elevados (Figura 21).

Hillig et al. (2008) avaliaram compósitos de polietileno de alta densidade com 20 e 30% de serragem de pinus. Constataram que o aumento na proporção de serragem aumentou os valores de MOR passando de 25,58 para 28,22 MPa. Os valores encontrados neste estudo foram superiores aos observados por esses autores, mesmo tendo sido utilizado uma menor quantidade de partículas (15%). Os valores de resistência à tração encontrados por Hillig et al. (2008) não diferiram estatisticamente quando fabricados com 20 e 30% de serragem, 19,32 e 20,14 MPa, respectivamente. Os valores encontrados neste estudo foram inferiores aos desses autores.

Trombetta (2010) avaliou o uso de serragem de pinus com agente de polipropileno maletado (0,5% de anidrido maleico) em compósitos de polipropileno. A proporção de pinus utilizada foi de 20% e o autor encontrou os seguintes resultados: 29,3, 1430, 30 e 671 MPa, para as propriedades de  $f_t$ ,  $E_t$ , MOR e  $MOE_f$ . Os valores de  $MOE_f$ , MOR e  $E_t$  encontrados neste estudo foram superiores aos observados por esse autor, porém a resistência à tração foi inferior.

Sinha e Panigrahi (2009) estudaram a modificação de juta com plasma em diferentes tempos de exposição. A matriz utilizada foi do tipo poliéster insaturada e a proporção de juta foi de 15%. Os resultados demonstraram que a modificação com plasma de 5 e 15 minutos resultou em diminuição da resistência à flexão e que somente compósitos fabricados com juta tratada com plasma (10 minutos) apresentaram valores superiores aos compósitos de juta

sem tratamento. Os autores concluíram que a resistência à flexão não depende apenas da interação juta/matriz, mas também das propriedades da juta e que a degradação da juta foi responsável pela diminuição na propriedade analisada mesmo tendo uma melhor interação juta/matriz.

A Tabela 7 representa os resultados do teste de médias para a absorção de água de compósitos com partículas de pinus, valores médios seguidos do desvio padrão.

Tabela 7 Influência das modificações físico-químicas das partículas de pinus sobre a absorção de água dos compósitos

Material	AA (%)
PI-S	3,88 ± 0,19 A
PI-A	4,34 ± 0,63 A
PI-C	3,90 ± 0,58 A

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ). Onde: (AA) absorção de água após a saturação dos compósitos, (PI-S) compósitos de pinus sem modificações, (PI-A) compósitos de pinus modificado com anidrido maleico e (PI-C) compósitos de pinus modificados com corona.

A análise de variância da influência da modificação físico-química das partículas de pinus na absorção de água dos compósitos não foi significativa (Anexo A). Trombetta (2010) avaliou o uso de serragem de pinus com agente de polipropileno maletado (0,5% de anidrido maleico) em compósitos de polipropileno. A proporção de pinus utilizada foi de 20% e o autor encontrou que os compósitos sem agente de acoplamento se estabilizam antes que os com agente de acoplamento, porém absorvem mais água.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram que do ponto de vista da interação partícula/matriz os tratamentos físico-químicos foram benéficos, visto que, as partículas sem tratamento físico-químico foram arrancadas (Figura 18B), enquanto que nos compósitos com partículas tratadas houve rompimento da partícula (Figuras 19B e 20B). Sinha e Panigrahi (2009)

observaram, por imagens de microscopia eletrônica de varredura, que a superfície de feixes de juta bruta é lisa e quando é aplicado plasma com 5 minutos a superfície fica áspera, para 10 minutos de aplicação a superfície fica rugosa e sofre degradação. Na região de fratura observaram que em compósitos com juta sem modificação ocorreu arrancamento de feixes, porém, nos compósitos com juta modificada ocorreu arrancamento mínimo. Os autores atribuíram esses fatos à rugosidade da superfície da juta modificada e ao desenvolvimento de hidrofobicidade que ofereceram melhor aderência na interface juta/matriz.

Nos compósitos com partículas sem tratamento houve também maior formação de bolhas de ar (Figuras 18A e 21). Como a interação partícula/matriz não é boa isso permite um maior aparecimento de espaços vazios, que são preenchidos por ar. O aumento na resistência dos compósitos com partículas modificadas com corona provavelmente se deve a essa melhor interação partícula/matriz. É possível notar que, em alguns pontos, a resina conseguiu penetrar nos lumens de algumas fibras (Figuras 19B e 20B).

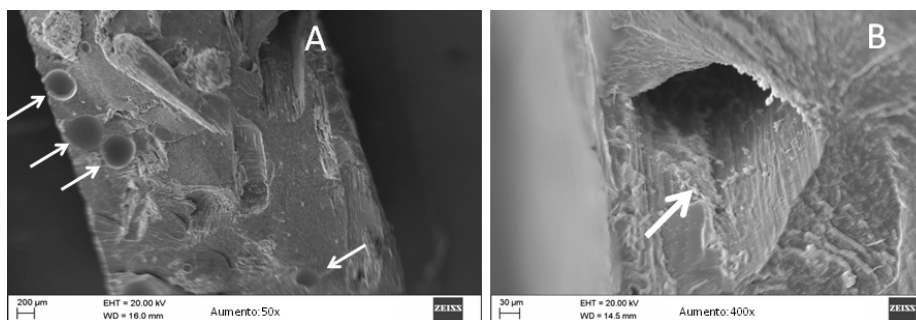


Figura 18 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de pinus sem tratamento. (A) Setas indicam formação de bolhas (B) Seta indica o espaço vazio referente ao arrancamento de partícula

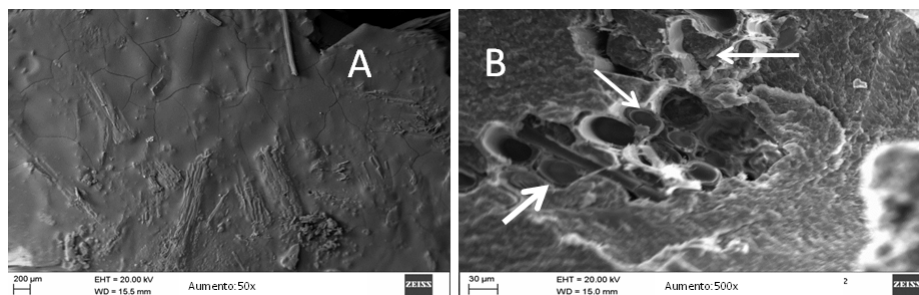


Figura 19 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de pinus modificadas com anidrido maleico. (A) Imagem da superfície de fratura (B) setas indicam penetração da resina nos lumens das fibras

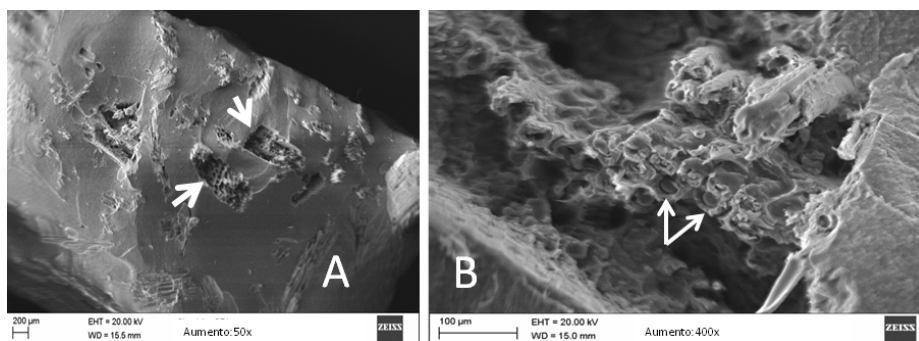


Figura 20 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de pinus modificadas com corona. (A) Setas indicam partículas rompidas (B) setas indicam penetração de resina nos lumens das fibras

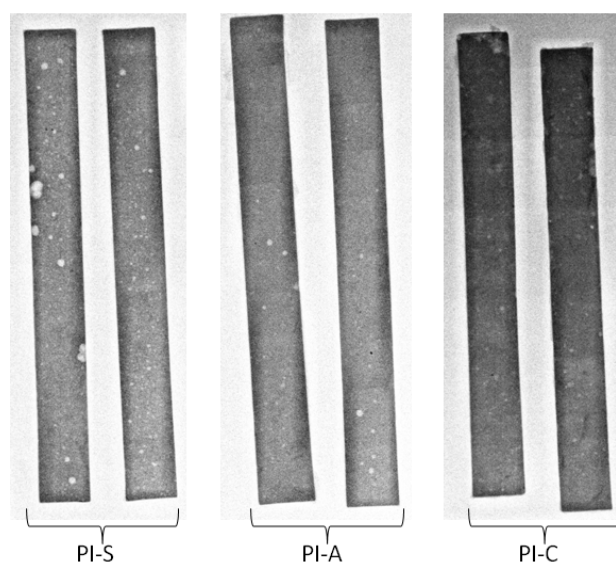


Figura 21 Imagens de raio-x mostrando as bolhas de ar nos compósitos de pinus sem modificações (PI-S), pinus modificado com anidrido maleico (PI-A) e pinus modificado com corona (PI-C)

De maneira geral o tratamento nas partículas de pinus com anidrido maleico foi pouco expressivo, visto que a maioria das propriedades dos compósitos não sofreu alterações. O tratamento com corona foi mais eficaz, pois a maioria das propriedades foi melhorada ou não sofreu alterações. Entretanto a análise microestrutural da região interfacial demonstrou uma melhor interação partículas/matriz para compósitos com tratamentos físico-químicos.

### 5.5.2 Compósitos de partículas de eucalipto

A análise de variância da influência das modificações físico-químicas do material lignocelulósico nos compósitos foi significativa para as propriedades de  $MOE_f$ , MOR, I e  $E_t$  (Anexo A). A Tabela 8 representa os resultados do teste de médias para as propriedades mecânicas dos compósitos, valores médios seguidos

do desvio padrão.

Tabela 8 Influência das modificações físico-químicas das partículas de eucalipto nas propriedades mecânicas dos compósitos

Material	Flexão (MPa)		Impacto (kJ.m <sup>-2</sup> )	Tração (MPa)	
	MOE <sub>f</sub>	MOR	I	E <sub>t</sub>	f <sub>t</sub>
EU-S	4334 ± 238 A	37 ± 3 A	2,13 ± 0,40 A	2296 ± 105 A	16,9 ± 2,4 A
EU-A	3143 ± 237 B	28 ± 3 B	1,50 ± 0,22 B	2036 ± 276 B	16,6 ± 3,0 A
EU-C	3426 ± 379 B	36 ± 5 A	2,04 ± 0,27 A	1877 ± 288 B	17,7 ± 3,6 A

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ). Onde: (MOE<sub>f</sub>) módulo de elasticidade na flexão, (MOR) módulo de ruptura na flexão, (I) resistência ao impacto, (E<sub>t</sub>) módulo de elasticidade na tração, (f<sub>t</sub>) resistência à tração, (EU-S) compósitos de eucalipto sem modificação, (EU-A) compósitos de eucalipto modificado com anidrido maleico e (EU-C) compósitos de eucalipto modificados com corona.

O valores do MOE<sub>f</sub> e E<sub>t</sub> dos compósitos EU-C e EU-A foram estatisticamente iguais e diferiram dos EU-S. As modificações físico-químicas influenciaram de forma negativa para essa propriedade, já que o valor médio dos compósitos de EU-S foram superiores aos dos EU-A e EU-C.

Na avaliação do MOR e I os compósitos EU-S e EU-C foram iguais estatisticamente e diferiram dos compósitos EU-A. Os compósitos EU-A apresentaram valor médio inferior aos demais.

Hillig et al. (2008) analisando os valores de MOR de compósitos fabricados com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem de eucalipto (20%) encontraram valores parecidos com os compósitos de eucalipto anidrido maleico deste estudo (30,2 MPa). Os autores ainda utilizaram um agente de acoplamento *polybond 3009* (HDPE grafitizado com anidrido maleico) e analisaram também a influência da proporção de fibras e concluíram que o aumento na porcentagem de fibras de 20% para 30% resultou em aumento do MOR (38,7 MPa). Já os resultados de f<sub>t</sub> deste estudo foram inferiores aos encontrados por esses autores (23,3 MPa) para 20% de serragem. Deve-se ressaltar que os autores observaram que a proporção de serragem de eucalipto

influenciava a  $f_t$  e isso pode explicar os menores valores encontrados neste estudo onde se utilizou 15% de partículas.

A Tabela 9 representa os resultados do teste de médias da influência das modificações físico-químicas sobre a absorção de água, valores médios seguidos do desvio padrão.

Tabela 9 Influência das modificações físico-químicas das partículas de eucalipto na absorção de água dos compósitos

Material	AA (%)
EU-S	4,63 ± 0,81 A
EU-A	4,69 ± 0,10 A
EU-C	4,29 ± 0,51 A

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ). Onde: (AA) absorção de água dos compósitos após a saturação, (EU-S) compósitos de eucalipto sem modificação, (EU-A) compósitos de eucalipto modificado com anidrido maleico e (EU-C) compósitos de eucalipto modificados com corona.

A análise de variância da influência da modificação físico-química das partículas de eucalipto na absorção de água dos compósitos não foi significativa (Anexo A).

Redighieri e Costa (2008) estudaram o efeito de diferentes proporções de partículas de eucalipto (40, 50 e 60%) e diferentes quantidades de agente de acoplamento (PE-g-MA) em compósitos de polietileno. Foi observado que a proporção de partículas influencia a absorção de água e os maiores valores de AA foram encontrados para compósitos com 60% de partículas. Compósitos com partículas tratadas apresentaram menor absorção de água quando comparados aos de partículas sem tratamento. Para compósitos com 40% de partículas foram encontrados valores de 7% para compósitos com partículas tratadas e 11% para compósitos com partículas sem tratamento. Esses valores são superiores aos deste estudo provavelmente devido à menor proporção de partículas utilizadas. O caráter hidrofílico de fibras naturais é responsável pela



absorção de água nos compósitos e, portanto um maior conteúdo de fibras leva a uma maior quantidade de água absorvida (ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004).

A microscopia eletrônica de varredura revelou uma maior formação de bolhas de ar em compósitos de partículas sem tratamento (Figuras 22A e 25). Contudo a quantidade de bolhas formadas nos compósitos EU-A e EU-C também foi grande (Figura 25). Conforme as Figuras 23B 24B é possível notar que na interface partícula/matriz existem fendas que demonstram que o tratamento químico não foi eficiente. Essas fendas também colaboram para um maior aparecimento de bolhas de ar, mas a maior quantidade de bolhas foi encontrada em compósitos sem tratamento.

É possível notar também que em todos os tratamentos houve arrancamento de fibras (Figuras 22 a 24). Seguindo a mesma tendência das propriedades mecânicas, que não apresentaram melhoras quando comparados os valores de compósitos com e sem tratamento, as imagens de MEV não demonstraram melhorias na região de interface. Em alguns casos os valores das propriedades mecânicas foram menores que os observados para compósitos com partículas sem tratamento ( $MOE_f$ , MOR e  $E_t$ ). Isso provavelmente se deve à degradação das fibras pelos tratamentos químicos, esses tratamentos podem ter resultado em enfraquecimento das fibras assim como resultados encontrados por Razera (2006) que avaliou a incorporação de feixes de bananeira (50%) modificados com NaOH e ar ionizado em compósitos fenólicos.

Foram realizados testes nos feixes de bananeira tratada e não tratada e os resultados demonstraram que o tratamento com NaOH (5% e 1h) levou a uma diminuição da resistência à tração, a autora atribuiu essa diminuição a uma possível diminuição da cristalinidade, além da possibilidade de ter ocorrido degradação das fibras em decorrência da degradação de cadeias de celulose e hemiceluloses. A extração da lignina também poderia ter alterado o arranjo das

fibras de tal forma que diminuiu a resistência à tração das fibras.

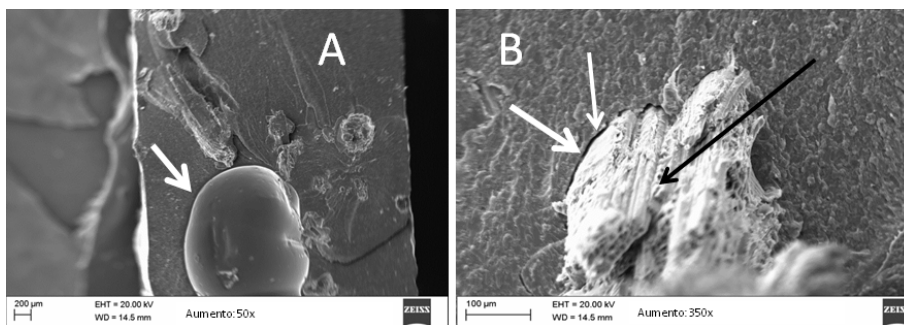


Figura 22 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de eucalipto sem tratamento. (A) seta indica a formação de bolha. (B) setas indicam fendas na região interfacial e arrancamento de partículas

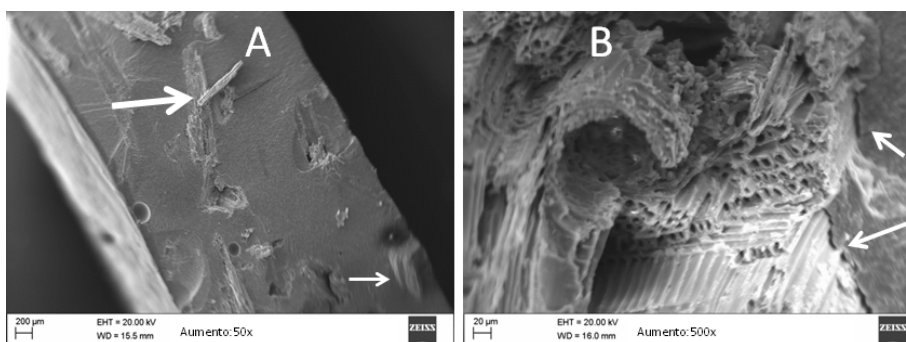


Figura 23 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de eucalipto modificadas com anidrido maleico. (A) Setas indicam arrancamento de partículas (B) setas indicam fendas na região interfacial

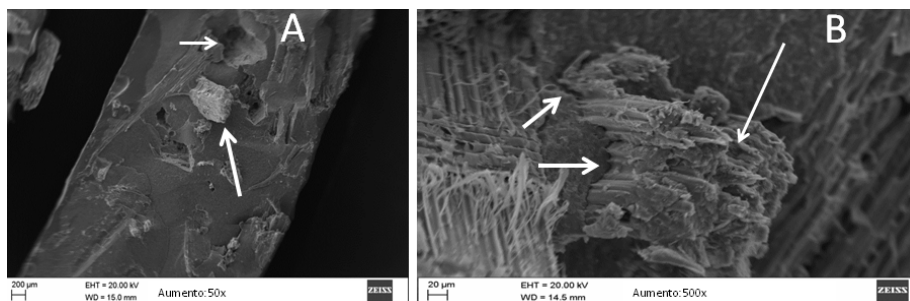


Figura 24 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de eucalipto modificadas com corona. (A) Setas indicam arrancamento de partículas (B) setas indicam fendas na região interfacial e arrancamento de partículas

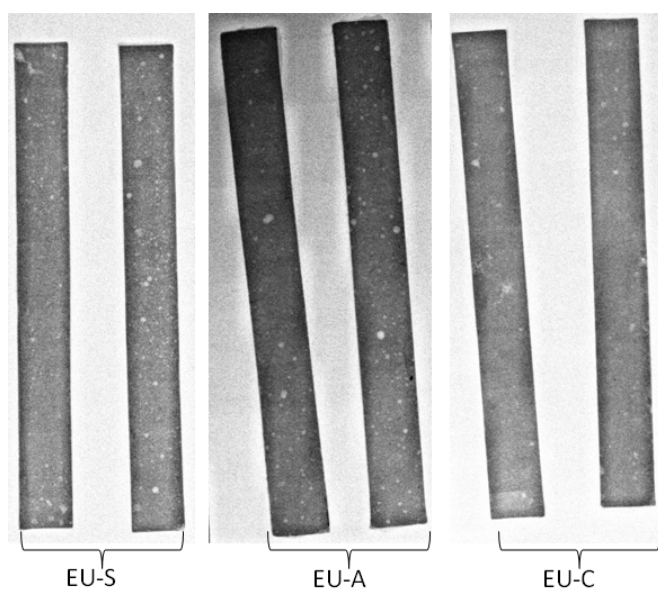


Figura 25 Imagens de raio-x demonstrando a formação de bolhas de ar nos compósitos de eucalipto sem modificações (EU-S), eucalipto modificado com anidrido maleico (EU-A) e eucalipto modificado com corona (EU-C)

De maneira geral não ficou claro a eficácia dos tratamentos físico-químicos das partículas de eucalipto, pois eles não alteraram ou prejudicaram as propriedades mecânicas dos compósitos e também não foram observadas

melhorias na região de interface partículas/matriz. Mais estudos são necessários para verificar outras condições e metodologias para a aplicação das modificações físico-químicas.

### 5.5.3 Compósitos de partículas de bagaço de cana

A análise de variância da influência da modificação físico-química das partículas de bagaço de cana nos compósitos foi significativa para as propriedades de  $MOE_f$  e  $f_t$  (Anexo A). Na Tabela 10 são representados os resultados do teste de médias para as propriedades físico-mecânicas dos compósitos, valores médios seguidos do desvio padrão.

Tabela 10 Influência da modificação química das partículas de bagaço de cana nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos

Material	Flexão (MPa)		Impacto ( $\text{kJ.m}^{-2}$ )	Tração (MPa)	
	$MOE_f$	MOR	I	$E_t$	$f_t$
BC-S	$3492 \pm 227$ A	$33 \pm 2$ A	$1,15 \pm 0,11$ A	$1827 \pm 109$ A	$11,4 \pm 1,6$ B
BC-A	$2493 \pm 237$ B	$28 \pm 3$ A	$1,00 \pm 0,13$ A	$1637 \pm 251$ A	$14,3 \pm 1,9$ A
BC-C	$2582 \pm 402$ B	$31 \pm 3$ A	$1,26 \pm 0,28$ A	$1735 \pm 151$ A	$15,2 \pm 2,5$ A

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ). Onde: ( $MOE_f$ ) módulo de elasticidade na flexão, (MOR) módulo de ruptura na flexão, (I) resistência ao impacto, ( $E_t$ ) módulo de elasticidade na tração, ( $f_t$ ) resistência à tração, (BC-S) compósitos de bagaço de cana sem modificação química, (BC-A) compósitos de bagaço de cana modificados com anidrido maleico e (BC-C) compósitos com bagaço de cana modificados com corona.

Para as propriedades MOE e  $f_t$  os compósitos de BC-A e BC-C mostraram-se iguais estatisticamente e diferiram dos compósitos BC-S. Para a propriedade  $MOE_f$  as modificações promoveram a diminuição dos valores médios, portanto, tiveram efeito negativo sobre essa propriedade, contudo, para a propriedade  $f_t$  as modificações promoveram aumento nos valores médios, sendo assim, as modificações foram positivas para  $f_t$ .

Os efeitos da mercerização como um tratamento para melhorar as

propriedades mecânicas, especialmente a resistência à tração de fibras lignocelulósicas, tem sido extensivamente estudados (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2012). O fato de o reforço ter passado por um pré-tratamento com NaOH provavelmente contribuiu para o aumento dos valores médios da resistência à tração obtidos por compósitos reforçados com partículas modificadas.

Resultados contrários são encontrados na literatura, Sanchez et al. (2010) utilizando a mesma resina, proporção de 15% de bagaço e modificação química com NaOH encontraram que as propriedades  $MOE_f$ ,  $I$  e  $E_t$  aumentavam em compósitos confeccionados com bagaço de cana tratado com NaOH. Os autores encontraram para  $MOE_f$  valores de 3400 MPa sem modificação e 4041 MPa com modificação, para  $I$  foram encontrados valores de  $1820 \text{ J.m}^{-2}$  sem modificação e  $2558 \text{ J.m}^{-2}$  com modificação e para  $E_t$  foram observados valores de 702 MPa não modificado e 856 MPa modificada.

Porém, diferente do estudo desses autores, neste trabalho, as partículas além do pré-tratamento com NaOH, passaram por tratamento com anidrido maleico e tratamento corona que podem ter causado algum tipo de degradação às fibras. Para a propriedade  $f_t$  esses autores encontraram a mesma tendência deste estudo e concluíram que  $f_t$  aumenta em compósitos confeccionados com fibras de bagaço de cana tratada com NaOH. Esse aumento na resistência evidencia a eficácia da modificação química que possibilitou um melhor ancoramento mecânico.

Nota-se que os valores de  $MOE_f$  encontrados por Sanchez et al. (2010) para compósitos de bagaço de cana sem modificação são muito semelhantes aos encontrados neste trabalho, já os valores de  $E_t$  neste estudo se apresentaram superiores aos encontrados por esses autores.

Cantero et al. (2003) estudaram a inclusão de linho natural e polpa de linho em compósitos de polipropileno modificados com anidrido maleico. Os resultados encontrados para resistência à tração são superiores (19 MPa) aos

encontrados neste estudo. Os autores observaram também que os valores de resistência à tração de compósitos sem incorporação do linho são superiores e atribuem isso à interação entre o material de reforço e à matriz.

Paiva e Frollini, caracterizando compósitos de matriz termofixa fenólica com adição de partículas de bagaço de cana, observaram que a resistência ao impacto aumenta com o teor de fibras, e isso talvez explique o baixo desempenho encontrado nos compósitos deste trabalho. A menor porcentagem de partículas utilizadas por esses autores foi de 30% e o valor de resistência ao impacto foi de 5,7 kJ.m<sup>-2</sup>.

Wirawan et al. (2010) avaliaram compósitos de PVC fabricados com bagaço de cana (40%) modificado com NaOH (1%) e encontraram resultados de tração com a mesma tendência deste estudo. O E<sub>t</sub> de compósitos de bagaço de cana sem modificação foi de 957 MPa, enquanto que para os com modificação aumentou ligeiramente para 980MPa. Já para f<sub>t</sub> o aumento foi mais expressivo, passando de 16 MPa para 25 MPa em compósitos com modificação química.

A Tabela 11 representa os resultados do teste de médias da influência das modificações físico-químicas sobre a absorção de água de compósitos de bagaço de cana, valores médios seguidos do desvio padrão.

Tabela 11 Influência da modificação química das partículas de bagaço de cana na absorção de água dos compósitos

Material	AA (%)
BC-S	6,36 ± 0,73 A
BC-A	8,42 ± 0,27 B
BC-C	5,75 ± 0,98 A

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Onde: (AA) absorção de água dos compósitos após a saturação, (BC-S) compósitos de bagaço de cana sem modificação química, (BC-A) compósitos de bagaço de cana modificados com anidrido maleico e (BC-C) compósitos com bagaço de cana modificados com corona.

A análise de variância da influência da modificação físico-química das

partículas de bagaço de cana na absorção de água dos compósitos foi significativa (Anexo A). Observou-se que os compósitos BC-S e BC-C foram estatisticamente iguais e diferiram dos compósitos BC-A os quais, apresentaram aumento nos valores médios de AA. A modificação com anidrido maleico teve efeito negativo sobre essa propriedade já que esses compósitos absorveram mais água.

Sanchez et al. (2010) utilizando resina poliéster ortoftálica, proporção de 15% de bagaço de cana e modificação química com NaOH (10%) observaram que a absorção de água pela resina é praticamente nula, já que ela possui caráter hidrofóbico e que as fibras é que são as grandes responsáveis pela absorção de água. Foi observado, que compósitos com partículas sem tratamento absorveram mais água que os com partículas tratadas. Os autores atribuem isso a melhor interação partícula/matriz que acarreta em menor aparecimento de espaços vazios na região interfacial. Os autores encontraram AA para compósitos sem tratamento de 10,57% e com tratamento 3,35% após 72h de imersão. Comparando os resultados desses autores com os deste estudo pode-se considerar que os valores encontrados neste estudo foram baixos, visto que a absorção de água foi medida após a saturação das fibras (1200 horas).

Razera (2006) avaliou a incorporação de feixes de bananeira (50%) modificados com NaOH e ar ionizado em compósitos fenólicos. Foi constatado que os compósitos com bananeira modificada com ar ionizado absorveram menos água (15%). Compósitos com bananeira sem modificação ficaram em uma posição intermediária com 16% de AA. Contudo compósitos modificados com NaOH foram os que absorveram mais água, isso foi atribuído à extração de componentes e à redução considerável na cristalinidade, que facilitou a difusão da água através das fibras e o alojamento destas, por ter maior proporção de domínios não cristalinos. Os valores de AA bem acima dos encontrados neste estudo provavelmente estão relacionados à maior proporção de feixes de

bananeira utilizados pelos autores.

Wirawan et al. (2010) avaliaram a incorporação de bagaço de cana (40%) com diferentes modificações químicas, dentre elas NaOH (1% por 30 minutos) em compósitos de PVC. Os compósitos confeccionados com bagaço modificado com NaOH absorveram mais água que os não modificados 13,45% e 9,53%, respectivamente. Segundo os autores o tratamento alcalino pode converter a celulose I em uma celulose mais hidrofílica, celulose II, aumentando a área de superfície da celulose e que provavelmente, a remoção de lignina (hidrofóbica) facilita a penetração de água, ao mesmo tempo em que, a remoção de hemiceluloses não influencia muito na redução da absorção de água, uma vez que, ainda existem muitos grupos hidrofílicos acessíveis na celulose. Segundo John e Anandjiwala (2008) o tratamento alcalino levou a um aumento na quantidade de celulose amorfa à custa de celulose cristalina.

Pode-se observar nas imagens de MEV que a região de interface partícula/matriz de compósitos com partículas tratadas não apresenta fendas, o que demonstra uma melhora na interação das partículas com a resina (Figuras 27B e 28B). Contudo essa melhora na interação só se refletiu na propriedade de  $f_t$ , as outras propriedades permaneceram inalteradas. Esse aumento na resistência à tração pode ser explicado pela menor quantidade de bolhas presentes nos compósitos com partículas tratadas, já que no teste de tração esse tipo de defeito tem grande influência nos resultados (Figuras 26A a 28A). Foi possível notar pelas imagens de MEV que houve uma maior formação de bolhas nos compósitos com partículas sem tratamento físico-químico, porém o mesmo não foi observado nas imagens de raio-x, onde não se nota formação de grande quantidade de bolhas em nenhum dos tratamentos avaliados (Figura 29). As bolhas visualizadas nas imagens de MEV são pequenas e por isso podem não ter aparecido nas imagens de raio-x.

O bagaço de cana apresentou um alto teor de cinzas, que representa



compostos minerais e inorgânicos. As imagens de raio-x refletiram esse alto teor de cinzas, representado por uma grande quantidade de sílica. A sílica se destacou nas imagens como pontos escuros devido à maior densidade (Figura 29). Os compósitos com bagaço de cana que passaram por tratamentos físico-químicos também apresentaram sílica, porém em menor quantidade. Isso se deve provavelmente à lavagem e filtragem do bagaço de cana quando tratado com NaOH.

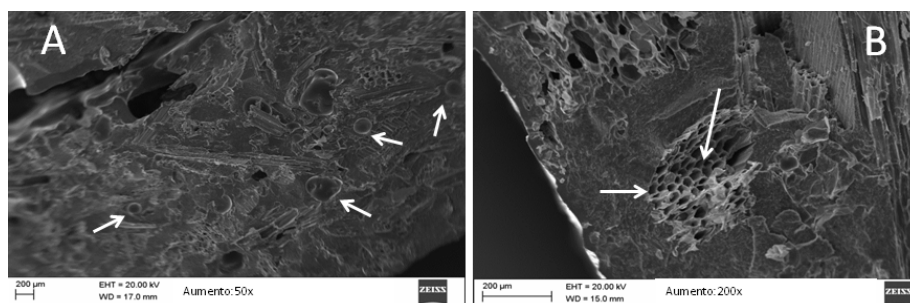


Figura 26 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de bagaço de cana sem tratamento. (A) Setas indicam formação de bolhas. (B) Setas indicam rompimento de partícula

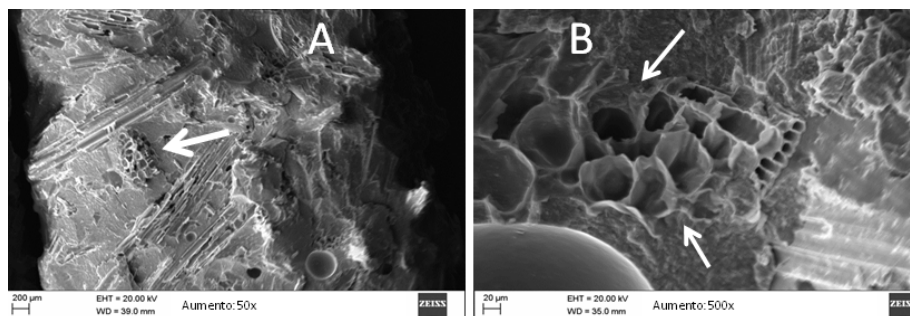


Figura 27 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de bagaço de cana modificadas com anidrido maleico. (A) Seta indica rompimento de partículas (B) setas indicam a região interfacial

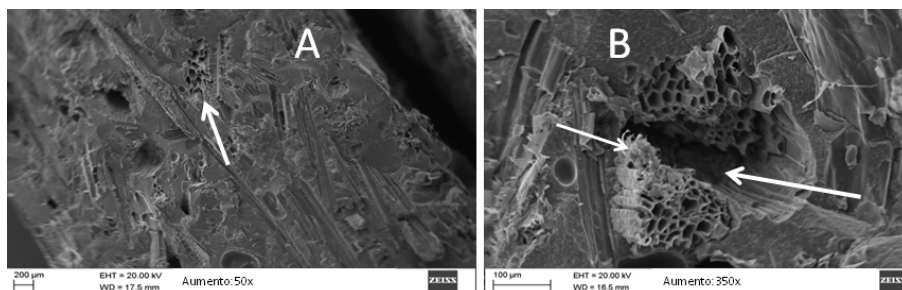


Figura 28 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com partículas de bagaço de cana modificadas com corona. (A) Seta indica rompimento de partícula (B) setas indicam rompimento de partícula

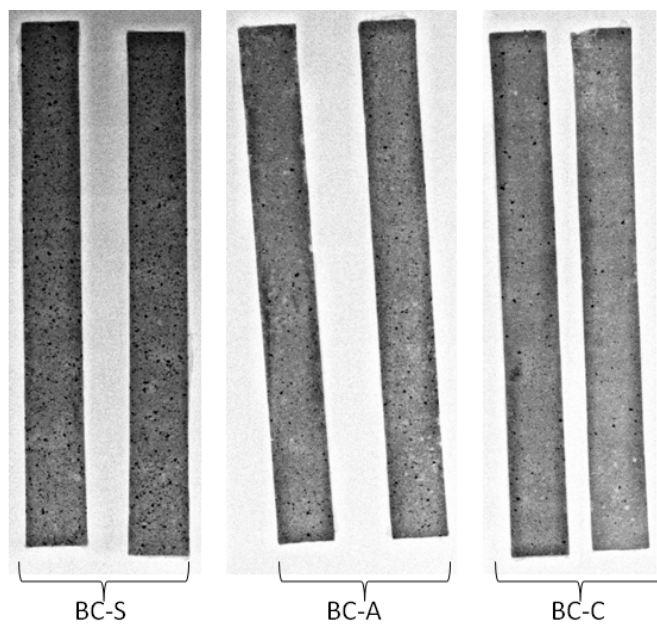


Figura 29 Imagens de raio-x demonstram a formação de bolhas de ar nos compósitos de bagaço de cana sem modificações (BC-S), bagaço de cana modificado com anidrido maleico (BC-A) e bagaço de cana modificado com corona (BC-C)

De maneira geral os tratamentos físico-químicos das partículas de bagaço de cana foram na maioria eficientes, já que para algumas propriedades

dos compósitos, observou-se uma melhora e em outras o tratamento não acarretou em alterações. Os resultados encontrados nas propriedades mecânicas confirmam as observações feitas nas imagens de MEV, onde foi observada uma melhora na interação partícula/matriz.

#### 5.5.4 Compósitos de feixes de malva

A análise de variância da influência da modificação química dos feixes de malva nos compósitos foi significativa para as propriedades de  $MOE_f$ , MOR e I (Anexo A). A Tabela 12 representa os resultados do teste de médias para as propriedades físico-mecânicas dos compósitos, valores médios seguidos do desvio padrão.

Tabela 12 Influência das modificações químicas de feixes de malva nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos

Material	Flexão (MPa)		Impacto ( $\text{kJ.m}^{-2}$ )	Tração (MPa)	
	$MOE_f$	MOR	I	$E_t$	$f_t$
MA-S	$7179 \pm 1197$ A	$83 \pm 16$ A	$13,87 \pm 3,17$ A	$2691 \pm 667$ A	$31,0 \pm 4,3$ A
MA-A	$5659 \pm 425$ B	$51 \pm 8$ B	$9,52 \pm 2,68$ B	$1982 \pm 565$ A	$26,3 \pm 7,2$ A

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ). Onde: ( $MOE_f$ ) módulo de elasticidade na flexão, (MOR) módulo de ruptura na flexão, (I) resistência ao impacto, ( $E_t$ ) módulo de elasticidade na tração, ( $f_t$ ) resistência à tração, (MA-S) compósitos de malva sem modificação química e (MA-A) compósitos de malva modificada com anidrido maleico.

Os compósitos MA-S e MA-A foram estatisticamente diferentes para as propriedades de  $MOE_f$ , MOR e I. Os valores encontrados para essas propriedades foram inferiores para os compósitos confeccionados com feixes de malva que sofreram modificação química, demonstrando um efeito negativo da modificação sobre essas propriedades. Os compósitos MA-A e MA-S foram estatisticamente iguais para as propriedades de  $E_t$  e  $f_t$ .

Mishra et al. (2000) estudaram a incorporação de material vegetal de

cânhamo, sisal e bananeira em matriz de resina *Novolac*. Também foram avaliados: a adição de anidrido maleico como agente de acoplamento e a quantidade de reforço que variou de 40 a 60%. Os resultados de  $MOE_f$  demonstraram que os melhores desempenhos foram obtidos em compósitos com 50% de reforço e que o anidrido maleico não acarretou em melhorias para todos os materiais de reforço. Para a propriedade de resistência ao impacto os compósitos com anidrido maleico tiveram um aumento.

Alvarez, Rusckade e Vazquez (2003) utilizando uma matriz biodegradável e incorporando sisal sem e com modificação por NaOH observaram que os valores de  $MOE_f$  e  $E_t$  não apresentaram quase nenhuma diferença quando comparados compósitos com sisal modificado ou sem modificação. Neste estudo a mesma tendência foi observada para a propriedade  $E_t$ .

Joseph, Medeiros e Carvalho (1999) pesquisaram a incorporação de feixes de sisal (20%) com 3,5 cm de comprimento em compósito poliéster insaturado e encontraram valores médios de 31,8 MPa para  $f_t$  e de 1950 MPa para  $E_t$ , esses valores são bem próximos aos encontrados neste estudo. Os autores observaram que os valores dessas propriedades aumentam com o aumento na proporção de feixes (até 50% de feixes).

Carvalho, Cavalcanti e Cavalcanti (2000) encontraram valores médios de  $MOE_f$  em torno de 1200 MPa para compósitos de resina poliéster ortoftálica com incorporação de tecidos tricotados de juta (22% de juta). O valor de  $MOE_f$  neste estudo foi superior ao desses autores, mesmo utilizando uma menor quantidade de feixes.

Razera (2006) avaliou a incorporação de feixes de bananeira (50%) modificados com NaOH e ar ionizado em compósitos fenólicos. Foram realizados testes nos feixes de bananeira tratada e não tratada e os resultados demonstraram que o tratamento com NaOH (5% e 1h) levou a uma diminuição

da resistência à tração, a autora atribuiu essa diminuição a uma possível diminuição da cristalinidade, além da possibilidade de ter ocorrido degradação das fibras em decorrência da degradação de cadeias de celulose e hemiceluloses. E a extração da lignina poderia ter alterado o arranjo das fibras de tal forma que diminuiu a resistência à tração das fibras. Já o tratamento com ar ionizado promoveu uma melhora na resistência à tração das fibras. Para os resultados de impacto o tratamento com ar ionizado não influenciou ( $116 \text{ J.m}^{-1}$ ) compósitos com bananeira sem tratamento ( $120 \text{ J.m}^{-1}$ ) e para compósitos com bananeira modificada com NaOH ocorreu uma diminuição dos valores médios ( $78,4 \text{ J.m}^{-1}$ ). A diminuição dos valores de impacto também foi atribuída a uma possível degradação das fibras.

A Tabela 13 representa os resultados do teste de médias da influência das modificações químicas sobre a absorção de água de compósitos de malva, valores médios seguidos do desvio padrão.

Tabela 13 Influência das modificações químicas de feixes de malva na absorção de água dos compósitos

Material	AA (%)
MA-S	$4,51 \pm 0,65 \text{ B}$
MA-A	$2,91 \pm 0,65 \text{ A}$

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ). Onde: (AA) absorção de água dos compósitos após a saturação, (MA-S) compósitos de malva sem modificação química e (MA-A) compósitos de malva modificada com anidrido maleico.

A análise de variância da influência da modificação química dos feixes de malva na absorção de água dos compósitos foi significativa (Anexo A). Observou-se que os compósitos MA-A diferiram dos MA-S e que, por isso, a modificação química teve efeito positivo sobre essa propriedade já que ocasionou diminuição da absorção de água. A menor absorção de água também

está relacionada com a menor quantidade de bolhas de ar presente nos compósitos MA-A (Figura 32).

Angrizani et al. (2006) avaliaram o efeito da incorporação de feixes de 3 cm de sisal (28%) modificados com NaOH (2M/1hora) na absorção de água de compósitos poliéster isoftálico. Foi encontrado que a modificação afetou a AA de forma positiva, já que promoveu redução da AA. Compósitos com sisal modificado apresentaram valores de 16% contra 22% dos sem modificação. Esses valores estão bem acima dos encontrados neste estudo, porém a metodologia de medição de AA foi feita em água fervente por 2 horas. Segundo Espert, Vilaplana e Karlsson (2004) a temperatura aumenta a absorção de água dos materiais compósitos.

Alvarez, Ruscecade e Vazquez (2003) utilizando uma matriz biodegradável e incorporando sisal sem e com modificação por NaOH concluíram que os compósitos com sisal modificado teve maior absorção de água. Segundo os autores isso estaria relacionado à mudança de celulose I para celulose II.

Os resultados do MEV mostram que os feixes de malva estão concentrados em determinadas regiões e que houve arrancamento de feixes em ambos os tratamentos (Figuras 30A e 31A). A região de interface reforço/matriz apresentou fendas nos dois tratamentos (Figuras 30B e 31B). O tratamento químico provavelmente causou degradação dos feixes de malva já que as propriedades mecânicas apresentaram valores menores que os de compósitos com feixes sem tratamento.

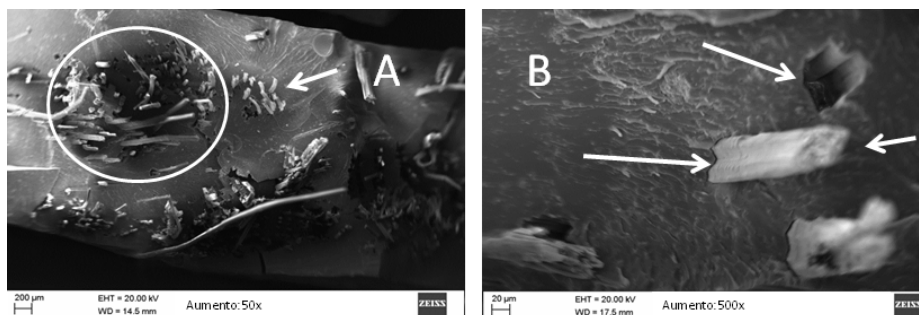


Figura 30 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com feixes de malva sem tratamento. (A) Círculo indica concentração de feixes e seta indica arrancamento de feixe. (B) Setas indicam arrancamento de feixes e espaços vazios deixados pelo arrancamento das mesmas

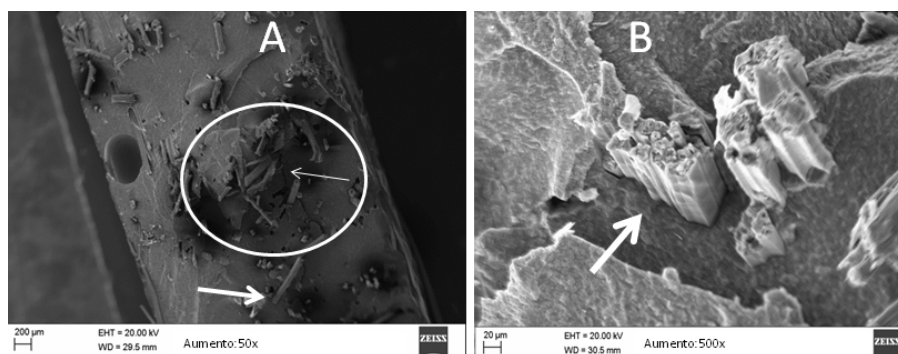


Figura 31 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura de compósitos fabricados com feixes de malva modificados com anidrido maleico. (A) Círculo indica concentração de feixes e setas indicam arrancamento de feixes (B) seta indica região interfacial

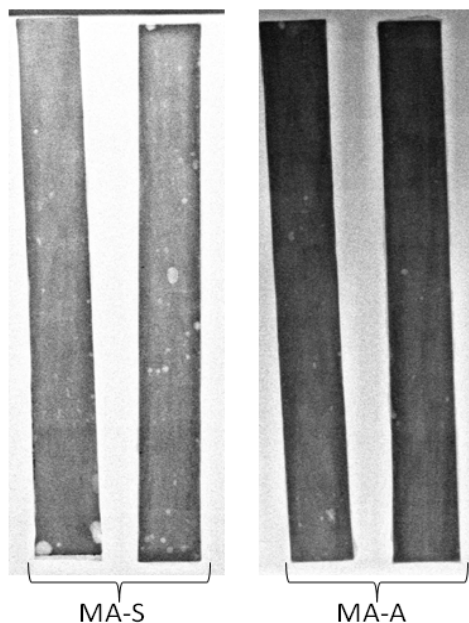


Figura 32 Imagens de raio-x mostram a formação de bolhas de ar nos compósitos de malva sem modificações (MA-S) e malva modificado com anidrido maleico (MA-A)

De maneira geral os tratamentos químicos foram satisfatórios para as propriedades físicas. Para as propriedades mecânicas não ficou claro a eficácia dos tratamentos químicos porque para algumas propriedades os tratamentos implicaram em diminuição dos valores médios e outras não sofreram alterações. Na região interfacial também não foram observados avanços no sentido de melhorar a dispersão e a interação feixe/matriz. Contudo devido ao excelente desempenho dos feixes desse reforço novas pesquisas devem ser realizadas com novas formulações e metodologias.



## 6 CONCLUSÕES

As partículas lignocelulósicas apresentaram bons resultados, pois para as propriedades mecânicas de flexão ( $MOE_f$  e MOR) e tração ( $E_f$  e  $f_t$ ) os valores médios foram superiores ou iguais aos de compósitos com fibra de vidro. Os feixes de malva obtiveram excelente desempenho muito provavelmente devido ao comprimento dos feixes.

As modificações físico-químicas foram mais expressivas para os compósitos de pinus e bagaço de cana, onde as propriedades mecânicas de flexão (MOR), resistência ao impacto e tração ( $E_t$  e  $f_t$ ) apresentaram valores médios iguais ou maiores que os compósitos com reforço sem modificações físico-químicas.

A absorção de água foi pouco afetada pelos tratamentos físico-químicos já que para a maioria dos materiais a absorção de água permaneceu inalterada, exceto para compósitos de bagaço de cana tratados com anidrido maleico onde observou-se um aumento na absorção de água e para compósitos de malva tratadas com anidrido maleico onde observou-se uma diminuição da absorção de água.

Dentre as modificações realizadas o pré-tratamento com NaOH mais corona, foram os que acarretaram em maiores valores médios para várias propriedades mecânicas, porém os maiores acréscimos foram observados para resistência à tração.

Novos estudos devem ser realizados utilizando-se diferentes concentrações e tempos de modificações, bem como maiores teores de reforço.

## REFERÊNCIAS

ABCOL. 2012. Disponível em: <<http://www.abcol.com.br/ortoftalica.asp>>. Acesso em: 6 mar. 2012.

ABREU, A. L. **Modificação química de resíduo lignocelulósico para preparação de compósito**. 2011. 110 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

ALVAREZ, V. A.; RUSCEKADE, R. A.; VAZQUEZ, A. Mechanical properties and water absorption behavior of composites made from a biodegradable matrix and alkaline-treated sisal fibers. **Journal of Composite Materials**, Lancaster, v. 37, n. 17, p. 1575-1588, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 256**. Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics. West Conshohocken, 2010. 20 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790**. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. West Conshohocken, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638**. Standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 570**. Standard test method for water absorption on plastics. West Conshohocken, 1998.

ANGRIZANI, C. A. et al. Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos poliéster. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: [s. n.]. 2006. 1 CD ROM.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. 2012. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/index.php>>. Acesso em: 8 jan. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. 2012. Disponível em <<http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF10-BR.pdf>>. Acesso em: 17 abr. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPAEL - ABTCP. **Normas técnicas ABCP**. São Paulo, 1974. 62 p.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, p. 111–122, 2004.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Surface modification of cellulose fibres. In: \_\_\_\_\_. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 385-400.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Surface modification of cellulose fibres. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 114-121, 2005.

BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 24, p. 221–274, 1999.

BRAZILIAN FIBRES. 2012. Disponível em: <[http://www.brazilianfibres.com.br/?page\\_id=17&lang=pt](http://www.brazilianfibres.com.br/?page_id=17&lang=pt)>. Acesso em: 12 mar. 2012.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991. 153 p.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2006. 282 p. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/93566465/Ciencia-dos-polimeros-Canevarolo-Jr-Sebastiao-V>>. Acesso em: 14 fev. 2013.

CANTERO, G. et al. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behavior of flax/polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 63, n. 9, p. 1247-1254, 2003.

CARVALHO, L. H.; CAVALCANTI, W. S. Propriedades mecânicas de tração de compósitos poliéster/ tecidos híbridos sisal/vidro. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 33-37, 2006.

CARVALHO, L. H.; CAVALCANTI, W. S.; CAVALCANTI, J. M. F. Influência da arquitetura do tecido nas propriedades de compósito poliéster/tecido de juta. In:

- CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro. **Anais...** São Pedro: [s. n.], 2000.
- CASARIL, A. et al. Análise micromecânica dos compósitos com fibras curtas e partículas. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 408–419, 2007.
- DA SILVA, R. V. et al. Desenvolvimento de um compósito laminado híbrido com fibras natural e sintética. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 154–161, 2008.
- DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. São Paulo: João Carlos de Andrade, 2008. 228 p.
- ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 35, p. 1267-1276, 2004.
- FERREIRA, J. M. S.; WARWICK, D. R. N.; SIQUEIRA, L. A. **A cultura do coqueiro no Brasil**. 2. ed. ver. e ampl. Brasília: Embrapa-SPI; Aracaju: Embrapa-CPATC, 1997. 292 p.
- FIORELLI, J. **Estudo teórico e experimental de vigas de madeira laminada colada reforçadas com fibra de vidro**. 2005. 108 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2005.
- FIORELLI, J. et al. Painéis de partículas a base de bagaço de cana e resina de mamona: produção e propriedades. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 33, n. 4, p. 401-406, 2011.
- FIORELLI, J. **Utilização de fibras de carbono e de fibras de vidro para reforço de vigas de madeira**. 2002. 168 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2002.
- GARKHAIL, S. K.; HEIJENRATH, R. W. H.; PEIJS, T. Mechanical properties of natural-fibre-mat-reinforced thermoplastics based on flax fibres and polypropylene. **Applied Composite Materials**, Switzerland, v. 5, p. 351–372, 2000.
- GIORDANO, J. B. **Tratamento corona sobre superfícies têxteis**. 2007. 161 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2007.

GOMES, R. P. **O coqueiro-da-baía**. 5. ed. São Paulo: Nobel, 1984.

GUIMARÃES JUNIOR, M. et al. Caracterização de polpas de bambu modificadas quimicamente visando melhorias em suas interações interfaciais para aplicações em compósitos. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, Bilbao, v. 13, n. 3, p. 89-102, jul. 2012.

GUIMARÃES JUNIOR, M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R. Caracterização anatômica de fibra de bambu (*Bambusa vulgaris*) visando sua utilização em compósitos poliméricos. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, Bilbao, v. 11, n. 7, p. 442-456, 2010.

HEMAIS, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 107-114, 2003.

HILLIG, E. et al. Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 32, n. 2, p. 299-310, 2008.

HULL, D. **Na introduction to composite materials**. Cambridge: Cambridge University, 1995.

INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE POLÍMEROS LTDA 2012. Disponível em: <<http://www.embrapol.com.br/resina.htm>>. Acesso em: 6 mar. 2012.

INTERNATIONAL ASSOCIATION OF WOOD ANATOMISTS. Iwaa list of microscopic features for hardwood identification. **Boletim IAWA**, Leiden, v. 10, n. 3, p. 221-259, 1989.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, Brookfield, v. 29, p. 187-207, 2008.

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçado por fibras curtas de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, p. 136-141, out./dez. 1999.

KAPULSKIS, T. A.; JESUS, R. C.; MEI, L. H. I. Modificação química de fibras de coco e de sisal visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas. **Anais...** Campinas: Unicamp, 2005. 1 CD ROM.

LEÃO, M. A. **Fibras de licuri**: um reforço alternativo de compósitos poliméricos. 2008. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

LI, X. et al. Effect of oxalic acid and steam pretreatment on the primary properties of UF-bonded rice straw particleboards. **Industrial Crops and Products**, Oxford, v. 33, p. 665-669, 2011.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 63, p. 198–204, 2006.

MACVICAR, R.; MATUANA, L.M.; BALATINECZ, J.J. Aging mechanism in cellulose fiber reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, p. 189–96, 1999.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. São Paulo: E. Blucher, 2004. 191 p.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. E. Blucher, 1991. 182 p.

MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MEDINA, J. C. **Sisal**. São Paulo: Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo, 1954.

MENDES, R. F. **Efeito do tratamento térmico sobre as propriedades de painéis OSB**. 2010. 216 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz”, Piracicaba, 2011.

MENDES, R. F. et al. Painéis aglomerados produzidos com bagaço de cana em associação com madeira de eucalipto. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 285-295, 2010.

MERCEDEZ-BENZ. Disponível em: <[http://www1.mercedes-benz.com.br/meio\\_ambiente/frmfibradesisal.htm](http://www1.mercedes-benz.com.br/meio_ambiente/frmfibradesisal.htm)>. Acesso em: 7 maio 2012.

MISHRA, S.; NAIK, J. B.; PATIL, Y. P. The compatibilising effect of maleic anhydride on swelling and mechanical properties of plant-fiber-reinforced novolac composites. **Composites Science Technology**, Newark, v. 60, p. 1729-1735, 2000.

MI, Y. et al. **Bamboo fiber reinforced polypropylene composites**. USA. Patent nº 5.882.745, 16 Mar. 1999.

MOHANTY, A. K.; KHAN, M. A.; HINRICHSSEN, G. Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 31, p. 143-150, 2000.

MONTEIRO, S. N. et al. Efeito da incorporação de fibras de coco no comportamento dinâmico mecânico de compósitos com matriz poliéster. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 111-115, Out./Dec. 2008.

MONTEIRO, S. N. et al. Efeito da interface fibra/matriz sobre a resistência de compósitos poliméricos reforçados com fibras de coco. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, p. 305-402, 2006.

MOTA, R. C. S. **Análise de viabilidade técnica de utilização da fibra de bananeira com resina sintética em compósitos**. 2010. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MUELLER, B. **Reinforced plastic home canningring**. USA. Patent nº 4408694, 1983.

NAVARRO, F. et al. Highly hydrophobic sisal chemi thermo mechanical pulp (CTMP) paper by fluorotrimethylsilane plasma treatment. **Cellulose**, Heidelberg, v. 10, n. 4, p. 411-424, 2003.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de caracterização da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 2005. 160 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NISHINO, T. et al. Kenaf reinforced biodegradable composite. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 63, p. 1281–1286, 2003.

OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, p. 2776–2784, 2006.

OLIVEIRA, J. F. S. **Estudos da influência da configuração em compósitos poliméricos híbridos**. 2007. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

OTA, W. N. **Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional**. 2004. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Matriz termofixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 9, p. 78-87, abr/jun. 1999.

PASQUINI, D. et al. Surface esterification of cellulose fibers: characterization by DRIFT and contact angle measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 295, p. 79-83, 2006.

PAULA, J. E.; ALVEZ, J. L. H. Estudo Anatômico de madeiras indígenas para produção de energia e papel. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 24, n. 12, p. 1461-1471, 1989.

PAULA, J. E. Anatomia dendrometria de mimosa artemisiana e Eucalyptus grandis. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 30, n. 6, p. 745-757, 1995.

PAULA, J. E. Madeira da caatinga úteis para produção de energia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 28, n. 2, p. 153-165, 1993.

POLIRESINAS. 2012. Disponível em: <<http://www.poliresinas.com.br/resina-poliester-500.html>>. Acesso em: 6 mar. 2012.

PRATER, R.W.; OHASHI, J. **Method for pulverization of vegetable fiber materials and its pressure roller system**. USA. Patent nº 5.383.609, 1995.

RAGHU, K.; KAHANAM, P.N.; NAIDU, S.V. Chemical resistance studies of silk/sisal fiber-reinforced unsaturated polyester-based hybrid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 29, n. 3, p. 343-345, 2010.



RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996.

RAZERA, I. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignocelulósica**. 2006. 189 p. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Química) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

REDIGHIERE, K. I.; COSTA, D. A. Compósitos de polietileno reciclado e partículas de madeira de reflorestamento tratadas com polietileno modificado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 18, n. 1, p. 5-11, 2008.

RESINFIBER. **Fiber center**. 2012. Disponível em <<http://www.fibercenter.com.br/Produtos/RESINAS%20POLIESTERS.pdf>>. Acesso em: 3 maio 2012.

RISSON, P. et al. Reaproveitamento de resíduos de laminados de fibra de vidro na confecção de placas reforçadas de resina poliéster. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 8, n. 3, p. 89-92, jul./set. 1998.

SAHIN, H. T. RF-CF4 plasma surface modification of paper: chemical evaluation of two sidedness with XPS/ATR-FTIR. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 9, p. 4367-4373, 2007.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 6, p. 612–626, 2005.

SANCHEZ, E. M. S. et al. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. 3, p. 194-200, 2010.

SANTOS, A. M.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Desenvolvimento de compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações de engenharia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: [s. n.], 2006. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-210-003.pdf>>. Acesso em: 14 mar. 2012.

SHALWAN, A.; YOUSIF, B. F. **In state of art**: mechanical and tribological behavior of polymeric composites based on natural fibres. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306912004669>>. Acesso em: 11 fev. 2013.

SHEBANI, A. N.; VAN REENEM, A. J. The effect of wood species on the mechanical and thermal properties of wood-LLDPE composites. **Journal of Composite Materials**, Lancaster, v. 43, n. 11, p. 1305-1318, 2009.

SILVA, J. F. **Juta**: informações básicas para seu cultivo. Belém: EMBRAPA – UEPAE, 1989a. 16 p.

SILVA, J. F. **Malva**: informações básicas para seu cultivo. Belém: EMBRAPA – UEPAE, 1989b. 16 p.

SINHA, E.; PANIGRAHI, S. Effect of plasma treatment on structure, wettability of jute fiber and flexural strength of its composite. **Journal of Composite Materials**, Lancaster, v. 43, n. 17, p. 1791-1802, 2009.

SOARES, T. S.; CARVALHO, R. M. M. A.; VALE, A. B. Avaliação econômica de um povoamento de *Eucalyptus grandis* destinado a multiprodutos. **Revista Árvore**, v. 27, n. 5, p. 689-694, 2003.

SOYKEABKAEW, N. et al. All-cellulose nanocomposites by surface selective dissolution of bacterial cellulose. **Cellulose**, Heidelberg, v. 16, p. 435-444, 2009.

SOYKEABKAEW, N.; SUPAPHOL, P.; RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch based composite foams. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 58, p. 53-63, 2004.

STAMBOULIS, A. et al. Environmental durability of flax fibers and their composites based on polypropylene matrix. **Applied Composite Materials**, Switzerland, v. 7, p. 273-294, 2000.

TROMBETTA, E. **Utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno**. 2010. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: E. Blucher, 2000. 427 p.

VASQUES, A. G. et al. Uma síntese da contribuição do gênero *Pinus* para o desenvolvimento sustentável no sul do Brasil. **Floresta**, Curitiba, v. 37, n. 3, p. 445-450, set./dez. 2007.

VIEIRA, C. A. B. et al. Interferência da lavagem de fibras sobre o desempenho do sizing nas propriedades mecânicas em compósitos híbridos vidro/sisal. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, Bilbao, v. 10, n. 4, p. 222-234, jul. 2009.

WIRAWAN, R. et al. Properties of sugarcane bagasse/poly (vinyl chloride) composites after various treatments. **Journal of Composite Materials**, Lancaster, v. 45, p. 1667-1674, 2010.

XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 41, p. 806-819, 2010.

YUAN, X.; JAYARAMAM, K.; BHATTACHARYYA, D. Mechanical properties of plasma-treated sisal fibre-reinforced polypropylene composites. **Journal of Adhesion Science Technology**, London, v. 18, n. 9, p. 1027-1045, 2004.

**ANEXOS**

## ANEXO A

Tabela 1A Análise de variância das propriedades de MOE<sub>f</sub>, MOR e AA para os compósitos VI, PI-S, EU-S, BS e MA-S

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio		
		MOE <sub>f</sub> (MPa)	MOR (MPa)	AA (%)
Material	4	14613276,4*	2228,18*	18,73*
Erro	20			
Total	24			
CV%		14,76	21,15	14,17
Média geral		4281,51	46,82	4,08

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 2A Análise de variância da propriedade I para os compósitos VI, PI-S, EU-S, BS e MA-S

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio
		I (kJ.m <sup>-2</sup> )
Material	4	453,52*
Erro	35	
Total	39	
CV%		32,51
Média geral		6,99

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 3A Análise de variância das propriedades E<sub>t</sub> e f<sub>t</sub> para os compósitos VI, PI-S, EU-S, BC-S e MA-S

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio	
		E <sub>t</sub> (MPa)	f <sub>t</sub> (MPa)
Material	4	906619,08*	412,15*
Erro	30		
Total	34		
CV%		19,18	20,14
Média geral		2143,51	18,33

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 4A Análise de variância das propriedades MOE<sub>f</sub>, MOR e AA para os compósitos, PI-S, PI-A e PI-C

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio		
		MOE <sub>f</sub> (MPa)	MOR (MPa)	AA (%)
Material	2	444684,11*	1,11*	0,33 <sup>ns</sup>
Erro	12			
Total	14			
CV%		8,00	9,39	12,59
Média geral		3580,49	34,18	4,04

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 5A Análise de variância da propriedade I para os compósitos, PI-S, PI-A e PI-C

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio
		I (kJ.m <sup>-2</sup> )
Material	2	0,23*
Erro	21	
Total	23	
CV%		14,82
Média geral		1,42

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 6A Análise de variância das propriedades E<sub>t</sub> e f<sub>t</sub> para os compósitos, PI-S, PI-A e PI-C

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio	
		E <sub>t</sub> (MPa)	f <sub>t</sub> (MPa)
Material	2	185019 <sup>ns</sup>	36,61*
Erro	18		
Total	20		
CV%		25,21	21,86
Média geral		1864,3	14,47

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 7A Análise de variância das propriedades MOE<sub>f</sub>, MOR e AA para os compósitos, EU-S, EU-A e EU-C

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio		
		MOE <sub>f</sub> (MPa)	MOR (MPa)	AA (%)
Material	2	1933621,66*	123,01*	0,23 <sup>ns</sup>
Erro	12			
Total	14			
CV%		8,06	12,21	12,29
Média geral		3634,73	34,57	4,53

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 8A Análise de variância da propriedade I para os compósitos, EU-S, EU-A e EU-C

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio
		I (kJ.m <sup>-2</sup> )
Material	2	0,90*
Erro	21	
Total	23	
CV%		16,48
Média geral		1,89

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 9A Análise de variância das propriedades E<sub>t</sub> e f<sub>t</sub> para os compósitos, EU-S, EU-A e EU-C

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio	
		E <sub>t</sub> (MPa)	f <sub>t</sub> (MPa)
Material	2	312861,58*	2,33ns
Erro	18		
Total	20		
CV%		11,54	18,14
Média geral		2069,99	17,13

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 10A Análise de variância das propriedades MOE<sub>f</sub>, MOR e AA para os compósitos, BC-S, BC-A e BC-C

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio		
		MOE <sub>f</sub> (MPa)	MOR (MPa)	AA (%)
Material	2	1528537,42*	37,51 <sup>ns</sup>	9,76*
Erro	12			
Total	14			
CV%		10,50	10,68	10,61
Média geral		2856,34	30,86	6,84

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 11A Análise de variância da propriedade I para os compósitos, BC-S, BC-A e BC-C

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio
		I (kJ.m <sup>-2</sup> )
Material	2	0,13*
Erro	21	
Total	23	
CV%		16,82
Média geral		1,14

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 12A Análise de variância das propriedades E<sub>t</sub> e f<sub>t</sub> para os compósitos, BC-S, BC-A e BC-C

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio	
		E <sub>t</sub> (MPa)	f <sub>t</sub> (MPa)
Material	2	63009,21 <sup>ns</sup>	26,05*
Erro	18		
Total	20		
CV%		10,44	15,35
Média geral		1733,55	13,66

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).



Tabela 13A Análise de variância das propriedades MOE<sub>f</sub>, MOR e AA para os compósitos, MA-S e MA-A

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio		
		MOE <sub>f</sub> (MPa)	MOR (MPa)	AA (%)
Material	1	5780180,75*	2664,40*	6,41*
Erro	8			
Total	9			
CV%		14,00	19,45	14,94
Média geral		6419,47	67,53	3,71

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 14A Análise de variância da propriedade I para os compósitos, MA-S e MA-A

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio
		I (kJ.m <sup>-2</sup> )
Material	1	75,90*
Erro	14	
Total	15	
CV%		25,15
Média geral		11,70

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Tabela 15A Análise de variância das propriedades E<sub>t</sub> e f<sub>t</sub> para os compósitos, MA-S e MA-A

Fonte de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio	
		E <sub>t</sub> (MPa)	f <sub>t</sub> (MPa)
Material	1	1760879,80 <sup>ns</sup>	74,47 <sup>ns</sup>
Erro	12		
Total	13		
CV%		26,47	20,73
Média geral		2337,16	28,69

e\* = significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ); e<sup>ns</sup> = não significativo pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).