



TAMIRES GALVÃO TAVARES PEREIRA

**COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM RESINA
POLIÉSTER E FIBRAS DE EUCALIPTO
TRATADAS TERMICAMENTE**

LAVRAS – MG

2016

TAMIRES GALVÃO TAVARES PEREIRA

**COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM RESINA POLIÉSTER E FIBRAS
DE EUCALIPTO TRATADAS TERMICAMENTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Engenharia de Biomateriais, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes

Orientador

Prof. Dr. José Manoel Marconcini

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Coorientadores

LAVRAS – MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Pereira, Tamires Galvão Tavares.

Compósitos produzidos com resina poliéster e fibras de eucalipto tratadas termicamente / Tamires Galvão Tavares Pereira.

– Lavras : UFLA, 2016.

104 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador: Rafael Farinassi Mendes.

Bibliografia.

1. Fibras Vegetais. 2. Resina termofixa. 3. Tratamento térmico. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

TAMIRES GALVÃO TAVARES PEREIRA

**COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM RESINA POLIÉSTER E FIBRAS
DE EUCALIPTO TRATADAS TERMICAMENTE**

**COMPOSITES PRODUCED WITH POLYESTER RESIN AND
THERMALLY TREATED EUCALYPT FIBERS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Engenharia de Biomateriais, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 12 de agosto de 2016.

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira UFLA

Prof. Dr. Mário Guimarães Júnior CEFET

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes
Orientador

Prof. Dr. José Manoel Marconcini
Coorientadores

LAVRAS – MG

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas graças concedidas e por ter me dado sabedoria, força e serenidade ao longo desta caminhada.

À minha mãe, Anicler, pelo amor que fortalece e encoraja nas adversidades.

À minha irmã, Anirene, meu exemplo e inspiração de vida.

Ao professor orientador, Dr. Rafael Farinassi Mendes, pelos ensinamentos, orientação, compreensão e amizade.

Ao professor Dr. Juliano Elvis Oliveira, pelos ensinamentos e incentivo na realização deste trabalho.

Ao laboratório da Embrapa Instrumentação São Carlos, pelo apoio concedido durante a realização dos ensaios.

Aos meus amigos, Camila Farrapo, Fonseca, Lívia, Danilo, Alan, Débora, Rafael, Juliana, Fabi e Túlio, que tornaram a caminhada mais leve.

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade concedida para cursar o mestrado.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, pelos ensinamentos transmitidos.

À FAPEMIG, pela concessão da bolsa de estudos.

À todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Pesquisas visando a obtenção de novas alternativas para substituir matérias-primas de fontes não renováveis têm sido realizadas como forma de obter soluções para a produção de materiais mais sustentáveis e com características inovadoras. Nesse cenário, destacam-se os materiais compósitos produzidos com recurso às fibras vegetais, as quais possuem custo reduzido, grande disponibilidade, boa resistência mecânica, baixa densidade e origem renovável. Este estudo, tinha como objetivo analisar a influência da inserção de diferentes teores de fibras de eucalipto, bem como de seu tratamento térmico, nas propriedades físico-mecânicas de compósitos poliméricos. Utilizou-se a resina de poliéster insaturada orto-ftálica e o peróxido de metil-etil-cetona como catalisador de cura. As fibras foram usadas nas concentrações de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30% m/m. Após a definição da melhor concentração das fibras, foi avaliado o efeito do tratamento térmico nas temperaturas de 140, 170, 200 e 230°C. Os compósitos foram avaliados quanto às suas propriedades mecânicas, físicas e microestruturais. O teor de 25% de reforço mostrou-se mais adequado para a produção de compósitos. O tratamento térmico aplicado às fibras promoveu alterações significativas na sua composição química e anatômica, o que resultou em alterações nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos. A temperatura de 230°C foi a mais indicada para o tratamento das fibras durante a produção de compósitos poliméricos com matriz de poliéster insaturada, permitindo a diminuição da densidade, diminuição da absorção de água e melhorias da propriedade de tração dos compósitos. Não houve efeito desse tratamento sobre o Módulo de ruptura à flexão estática e impacto, contudo, foi observada a redução do módulo de elasticidade à flexão estática.

Palavras-chave: Fibras vegetais. Resina termofixa. Tratamento térmico.

ABSTRACT

Solutions that lead to the production of new and more sustainable materials, with innovative traits, have motivated the scientific community to seek alternatives to substitute raw materials obtained from non-renewable sources. In this scenery, the composite materials produced with plant fibers are highlighted given its reduced cost, high availability, good mechanic resistance, low density and renewable origin. In this sense, the objective of this work was to analyze the influence of the insertion of different contents of eucalyptus fibers, as well as its thermal treatment, over the physical-mechanic properties of polymeric composites. The resin used was the orthophthalic unsaturated polyester, using methyl-ethyl-cetone peroxide as curing catalyst. The fibers were used in the concentration of 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30% m/m. After defining the best concentration, the effect of the thermal treatment were evaluated at the temperatures of 140, 170, 200 and 230°C. The composites were evaluated regarding its mechanical (traction, flexion and impact), physical (density and water absorption) and microstructural properties. The content of 25% of reinforcement was the most adequate for composite production. The thermal treatment applied to the fibers caused significant changes in its chemical and anatomical compositions, which resulted in changes in the physical and mechanical properties of the composites. The temperature of 230°C was the most indicated for treating the fibers during the production of the polymeric composites with unsaturated polyester matrix, allowing the decrease in the density and water absorption, as well as improvements in the traction properties of the composites. There was no effect of this treatment over the rupture model over static flexion and impact, however, a reduction of the elasticity model over static flexion was observed.

Keywords: Plant fibers. Thermoset resin. Thermal treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Tipos de fibras e orientação nos materiais compósitos.....	18
Figura 2 -	Representação esquemática de (a) polímero termoplástico e (b) polímero termorrígido.....	19
Figura 3 -	Estrutura molecular da resina poliéster ortoftálica (a), isoftálica (b) e teraftálica (c).	23
Figura 4 -	Esquema da estrutura das células de uma fibra celulósica.....	26
Figura 5 -	Representação da estrutura molecular da celulose.	27
Figura 6 -	Ilustração simplificada dos principais grupos funcionais de materias lignocelulósicos.	29
Figura 7 -	Descrição esquemática da interface e interfase em uma secção transversal de um compósito.....	30
Figura 8 -	Interface entre a fibra e a matriz. (A) Interface ideal (B) Interface real.	31
Figura 9 -	Esquema representativo dos mecanismos de absorção de água de uma secção transversal de um compósito reforçado com fibras lignocelulósicas.	33
Figura 10 -	Forno Macro ATG.....	41
Figura 11 -	Confecção dos compósitos. (A) compósito desmoldado de tração (B) compósito desmoldado de flexão e (C) compósito desmoldado de impacto.	43
Figura 12 -	Espectro de FTIR para resina pura, fibra in natura e compósitos..	55
Figura 13 -	Espectro de FTIR para as fibras tratadas termicamente.....	56
Figura 14 -	Densidade dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço.	59
Figura 15 -	Absorção de água dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço.	61

Figura 16 - Superfície de fraturado compósito reforçado com 30% de fibra de eucalipto.	62
Figura 17 - Módulo de elasticidade à flexão estática dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço.....	64
Figura 18 - Módulo de ruptura à flexão estática dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço.....	65
Figura 19 - Resistência a tração dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço.	67
Figura 20 - Resistência ao impacto dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço.....	68
Figura 21 - Superfície de fraturada do compósito reforçado com 25% de fibra de eucalipto. (A) e (B) – identificação da má ancoragem fibra/matriz, (C) – evidência da formação de bolhas e espaços vazios (defeitos) nos compósitos.....	70
Figura 22 - Superfície de fraturada do compósito reforçado com 25% de fibra de eucalipto. (A) e (B) – Lúmen da fibra sem penetração da resina.....	71
Figura 23 - Efeito do tratamento térmico sobre a densidade das fibras de eucalipto.....	73
Figura 24 - Efeito do tratamento térmico sobre a densidade de compósitos poliméricos com fibras de eucalipto.....	74
Figura 25 - Absorção de água após 24 horas em compósitos, após passarem por tratamento térmico.....	76
Figura 26 - Superfície de fratura do compósito reforçado com 25% de fibra de eucalipto tratadas termicamente: A – 140°C, B- 170°C, C- 200°C, D- 230°C.....	78

Figura 27 - Efeito do tratamento térmico sobre o módulo de elasticidade de compósitos poliméricos com fibras de eucalipto.....	79
Figura 28 - Efeito do tratamento térmico sobre o módulo de ruptura de compósitos poliméricos com fibras de eucalipto	80
Figura 29 - Efeito do tratamento térmico sobre a resistência ao impacto de compósitos poliméricos com fibras de eucalipto.....	82
Figura 30 - Efeito do tratamento térmico sobre a resistência à tração de compósitos poliméricos com fibras de eucalipto.....	82
Figura 31 - Interface fibra/matriz do compósito sem tratamento (A) e tratado a 230°C (B).....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Normas utilizadas para análise química do material lignocelulósico.	39
Tabela 2 - Propriedades anatômicas das fibras de eucalipto antes e após o tratamento térmico.	48
Tabela 3 - Variação dos componentes químicos das fibras de eucalipto antes e após o tratamento térmico.	51
Tabela 4 - Características da resina Poliéster Insaturada Ortoftálica.	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Compósitos	17
2.1.1	Compósitos poliméricos	18
2.2	Matriz polimérica	20
2.2.1	Resina Poliéster	21
2.3	Agente de reforço	24
2.3.1	Fibras Lignocelulósicas	24
2.3.2	Fibras vegetais como reforço em matrizes poliméricas	28
2.4	A interface e interfase em compósitos	30
2.5	Absorção de água nos compósitos poliméricos	32
2.6	Tratamento térmico	33
2.6.1	Modificação térmica de fibras de madeira	33
3	MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1	Matéria- prima	37
3.2	Caracterização básica das matérias-primas	38
3.2.1	Caracterização morfológica das fibras	38
3.2.2	Densidade das fibras	39
3.2.3	Caracterização química das fibras	39
3.2.4	Matriz polimérica	40
3.3	Tratamento térmico das fibras	40
3.4	Produção dos compósitos	42
3.5	Caracterização dos compósitos	44
3.5.1	Caracterização mecânica	44
3.5.2	Caracterização física	44
3.5.2.1	Absorção de água	45
3.5.2.2	Densidade dos compósitos	45
3.5.3	Caracterização microestrutural	45
3.5.4	Caracterização química	45
3.5.4.1	Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier	46
3.6	Análise de dados	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Caracterização das fibras lignocelulósicas	47
4.1.1	Propriedades anatômicas das fibras	47
4.2	Densidade das fibras	50
4.3	Caracterização química das fibras	50
4.4	Caracterização da resina	54
4.5	Espectroscopia na região de infravermelho	55

5	EFEITO DO NÍVEL DE REFORÇO NAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS.....	59
5.1	Propriedades físicas.....	59
5.2	Densidade dos compósitos.....	59
5.3	Absorção de água dos compósitos.....	60
5.4	Caracterização mecânica.....	63
5.4.1	Resistência à flexão.....	63
5.4.2	Resistência à tração e ao impacto.....	66
6	EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS.....	73
6.1	Propriedades físicas.....	73
6.1.1	Densidade das fibras.....	73
6.1.2	Densidade dos compósitos.....	74
6.1.3	Absorção de água.....	75
6.2	Propriedades mecânicas.....	79
6.2.1	Resistência à flexão.....	79
6.2.2	Resistência ao impacto e à Tração.....	81
7	CONCLUSÃO.....	85
	REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

A crescente conscientização ecológica que ocorre em diferentes classes da sociedade, tem impulsionado esforços para o desenvolvimento de novos materiais com características inovadoras para diversas aplicações, assim como a utilização sustentável dos recursos naturais e de fontes renováveis (RODRIGUES; PEIXOTO; XAVIER, 2013). Nesse cenário, destacam-se os materiais compósitos produzidos com fibras vegetais, pois, além de proporcionarem melhoria das propriedades do produto final, são sustentáveis e contribuem para a preservação do meio ambiente; podendo, ainda, substituir algumas fibras de origem petroquímica (MARINHO et al., 2013).

De forma geral, os compósitos são definidos como uma classe de materiais de engenharia, constituídos por pelo menos uma fase contínua (matriz) reforçada por uma fase descontínua (fibras), contendo propriedades físicas e químicas nitidamente distintas em sua composição (AKIL et al., 2011). Em materiais compósitos poliméricos, a matriz tem a função de transmitir a tensão ao longo do agente de reforço (fase dispersa), que por sua vez pode ser orgânico ou inorgânico e se apresentar sob a forma de materiais particulados, fibrosos ou estruturais (AKIL et al., 2011).

O desenvolvimento de materiais compósitos envolvendo o uso de materiais lignocelulósicos como reforço em matrizes poliméricas vem crescendo cada vez mais, tornando-se mais frequente na indústria de polímeros. Dentre os materiais lignocelulósicos mais utilizados para este fim, estão as serragens, partículas de madeira, fibras vegetais e resíduos agroindustriais e florestais (FORLIN; FARIA, 2002).

Brasil se destaca como um dos maiores produtores mundiais de fibras de eucalipto, sendo detentor de conhecimento técnico-científico sobre a exploração desta espécie florestal. Estas fibras são também utilizadas como agente de reforço em matrizes poliméricas. A área plantada com árvores no Brasil atingiu

7,60 milhões de hectares em 2013, sendo que, deste total, 72.0% correspondem a plantios de árvores de eucalipto (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ, 2014); o que destaca a importância desta espécie para os setores econômico, ambiental e social.

Entretanto, uma das principais preocupações existentes em relação ao uso de fibras vegetais como reforço em materiais compósitos é a sua susceptibilidade à umidade e seu efeito sobre as propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto), térmicas e físicas do produto final (THWE; LIAO, 2002). Alguns compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais absorvem umidade da atmosfera. O efeito dessa absorção pode levar à degradação da região da interface fibra-matriz, resultando na diminuição das propriedades físicas e mecânicas do material (YANG et al., 1996).

Neste contexto, pesquisas sobre a redução da higroscopicidade das fibras vêm sendo desenvolvidas com a inclusão de agentes de acoplamento e tratamentos físico-químicos de sua superfície (MWAIKAMBO; ANSEL, 2002). Dentre os diversos tipos de modificações superficiais existentes, como por exemplo a química, radiação, corona e plasma, o tratamento térmico se apresenta como uma interessante alternativa. Este tratamento consiste na aplicação de calor às fibras/madeira à temperaturas que variam de 100 a 250°C, objetivando a obtenção de propriedades mecânicas e físicas diferenciadas, comparativamente ao material original (LANDESMANN et al., 2008; PICKERING; ARUAN EFENDY; LE, 2016).

Trabalhos que descrevem o efeito do tratamento térmico em fibras vegetais sobre as propriedades de compósitos poliméricos vêm sendo publicados (BRITO et al., 2006; CAO; SAKAMOTO; GODA, 2007; SHAHZAD, 2011). No entanto, apesar do caráter inovador destas publicações, ainda destaca-se a ausência de informações relevantes no concernentes à influência da temperatura, tempo de exposição e da utilização destes tratamentos em diferentes tipos de

fibras vegetais. Além disso, ainda são poucos os trabalhos relacionando o tratamento térmico com fibras de eucalipto e o seu efeito em compósitos poliméricos. Neste contexto, é de suma importância que se amplie as linhas de pesquisa nesta área, tendo em vista, especialmente, a posição de destaque do Brasil na produção de eucalipto (IBÁ, 2014).

Este trabalho tinha como objetivo analisar a influência da inserção de diferentes teores de fibras de eucalipto, bem como de seu tratamento térmico, nas propriedades físico-mecânicas de compósitos polimérico.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

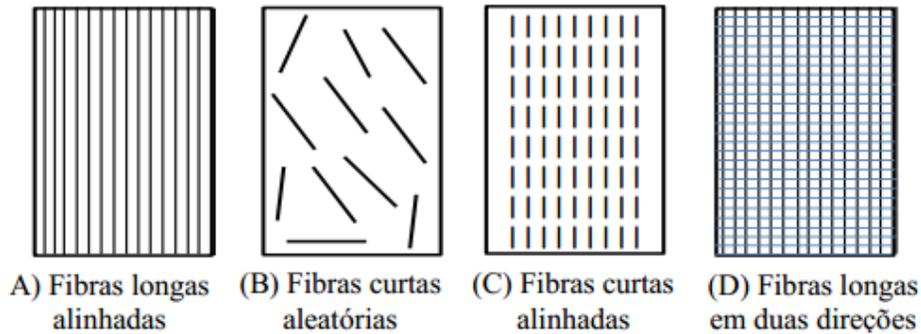
2.1 Compósitos

Um compósito pode ser definido como material multifásico obtido através da combinação de diferentes materiais com o intuito de adquirir propriedades desejadas, as quais não podem ser obtidas em cada componente. Estes materiais podem ser projetados de forma a possuir as características e propriedades desejadas de acordo com os materiais selecionados, suas proporções, distribuição, morfologia, textura, bem como a estrutura e composição da interface entre os seus componentes. Por estas características, os materiais compósitos são utilizados para atender as necessidades da indústria, constituindo assim a maior parte dos materiais de engenharia comercial (CHUNG, 2010).

Os compósitos tradicionais são constituídos por uma fase de reforço mantida unida por um ligante, com objetivo de melhorar algumas propriedades como a resistência mecânica (tração, flexão e impacto), rigidez, resistência à fadiga, tenacidade, tolerância a danos, resistência química, diminuição da resistividade elétrica, condutividade térmica, densidade e estabilidade dimensional (WALLENBERGER; WESTON, 2010; MASUELLI, 2013; QUAN et al., 2015).

Segundo Mallick (2007), o tipo de fibra, forma, fração, volume e a orientação são muito importantes, pois, influenciam diretamente as propriedades finais dos compósitos. Após a sua inserção, as fibras podem ser curtas ou longas, podendo estar alinhadas ou desalinhadas na matriz do compósito, segundo o tipo de aplicação (FIGURA 1) (CALLISTER JÚNIOR, 2001).

Figura 1 - Tipos de fibras e orientação nos materiais compósitos.



Fonte: (LEÃO, 2012).

A isotropia do sistema é afetada conforme a disposição do reforço. Quando este se encontra na forma de partículas, com todas as dimensões igualmente aproximadas, o comportamento do compósito é isotrópico, isto é, as suas propriedades independem da direção do reforço. No entanto, os compósitos reforçados com fibras curtas e dispostas aleatoriamente oferecem resistência em quase todas as direções, sendo assim denominados de compósitos quase-isotrópicos. Entretanto, dos compósitos reforçados com fibras, os que possuem maior resistência mecânica são os que utilizam fibras contínuas e se comportam anisotropicamente (ADAMIAN, 2009; MARINUCCI, 2011).

2.1.1 Compósitos poliméricos

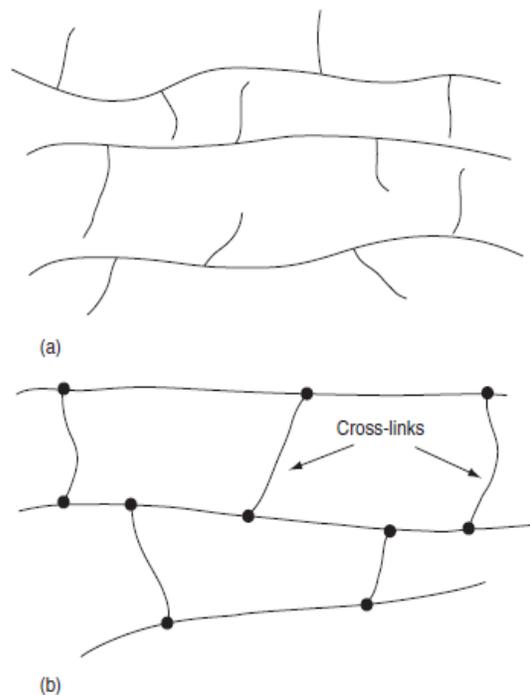
A palavra polímero tem origem do grego *poli* (muitos) e *mero* (partes). Os polímeros são macromoléculas de alto peso molecular, compostos por inúmeras unidades de repetição denominadas meros, caracterizadas por ligações covalentes (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

Os polímeros podem ser divididos em duas grandes categorias, a saber: termoplásticos e termorrígidos. Em um polímero termoplástico, as moléculas são mantidas por ligações secundárias fracas ou forças intermoleculares como as de Wan der Waals e ligações de hidrogênio. Com a aplicação de calor e sob

pressão, estas ligações secundárias são temporariamente quebradas e se movimentam formando novas configurações. Com o aquecimento as moléculas, estes polímeros podem adquirir novas configurações. Assim, as ligações secundárias são restauradas, resultando em uma nova forma sólida. Dessa forma, um termoplástico pode ser fundido e amolecido pelo calor quantas vezes se desejar (MALLICK, 2007).

Nos polímeros termorrígidos, as moléculas são quimicamente unidas por ligações cruzadas, formando uma rede rígida e de estrutura tridimensional (FIGURA 2). Uma vez que estas reticulações são formadas durante o processo de polimerização (reação de cura), o polímero termorrígido não pode ser fundido quando exposto a altas temperaturas (MALLICK, 2007).

Figura 2 - Representação esquemática de (a) polímero termoplástico e (b) polímero termorrígido.



Os polímeros termorrígidos têm sido tradicionalmente utilizados como material de matriz em compósitos reforçados com fibras pela rapidez de cura, transparência e baixo custo (DHAKAL; ZHANG; RICHARDSON, 2007).

Os materiais utilizados na reticulação de um polímero termofixo são geralmente de baixo peso molecular e de viscosidade muito baixa. Uma vez que a viscosidade do polímero no momento da incorporação de fibra é muito baixa, é possível conseguir uma molhabilidade uniforme entre as fibras e a matriz sem o auxílio de altas temperaturas ou pressão. O molhamento da superfície das fibras é extremamente importante para alcançar interação fibra-matriz no compósito, um requisito essencial para o bom desempenho mecânico (NABI SAHEB; JOG, 1999).

Estes polímeros, também chamados de resinas, são muito empregados devido às diversas vantagens como o seu baixo custo, estabilidade térmica e dimensional, resistência química a altas temperaturas e facilidade de se moldar peças com grandes dimensões. No entanto, a sua baixa resistência à fratura torna necessária a utilização de reforços (SANCHEZ et al., 2010), sendo, portanto, uma boa alternativa para uso em materiais compósitos (VAN VLACK, 2000).

2.2 Matriz polimérica

A matriz de um material compósito é considerada a parte que confere estrutura ao material e envolve a fase dispersa, de forma a preencher os vazios existentes entre os reforços e mantê-los na posição relativa. Além disso, são as matrizes que têm como função transferir as solicitações mecânicas às fibras e as protegerem do ambiente externo. O processamento e os defeitos dos compósitos estão fortemente dependentes das características da matriz (SOUZA, 2010; MASUELLI, 2013). As propriedades da matriz polimérica dependem da estrutura da resina e conseqüentemente do tipo de polímero que as constitui.

Em polímeros, o processamento consiste na transformação do mesmo, como matéria-prima, em um produto final. A escolha do tipo de processo de transformação de um polímero em um produto polimérico é feita com base nas suas características intrínsecas, na geometria do produto a ser moldado e na quantidade do produto que será produzida. O processamento de um polímero pode ser feito utilizando várias técnicas, sendo as principais as seguintes: moldagem por injeção, extrusão (incluindo as técnicas de coextrusão), moldagem por sopro (extrusão-sopro e injeção-sopro), moldagem por compressão, calandragem, termoformagem a vácuo, moldagem rotacional (ou rotomoldagem), *Hand-Lay-Up* e *Spray Up* (BRASKEM, 2002).

O *Hand-Lay-Up* é um processo de moldagem manual que não exige altas pressões, que possui um custo relativamente baixo devido à facilidade de manufatura e que não envolve o investimento em equipamentos. Este processo não requer mão de obra especializada, porém, possui um baixo rendimento e maior possibilidade de defeitos durante a fabricação (LEVY NETO; PARDINI, 2006).

2.2.1 Resina Poliéster

Dentre as matrizes poliméricas utilizadas para a produção de compósitos, a matriz de poliéster tem se destacado devido as suas propriedades mecânicas desejáveis. Poliésteres insaturados são extremamente versáteis em suas propriedades e aplicações e têm sido um popular termofixo usado como matriz polimérica em compósitos. Os poliésteres são amplamente produzidos industrialmente e possuem muitas vantagens comparadas às outras resinas termofixas, incluindo a capacidade de cura a temperatura ambiente, boas propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) e transparência (AZIZ et al., 2005; COSTA et al., 2015).

As resinas de poliéster podem ser formuladas em propriedades que variam de rígido a quebradiço e de macio a flexível. As suas vantagens são a baixa viscosidade, cura rápida e baixo custo. Entretanto, a principal desvantagem da resina poliéster é a sua alta contração volumétrica. Embora isso permita a liberação mais fácil das peças do molde, a diferença de encolhimento entre a resina e as fibras resulta em depressões na superfície moldada. Estas marcas são indesejáveis para superfícies que exigem alto brilho e boa aparência (ROWE, 1979).

De acordo com o tempo de cura, tempo de gel e propriedades esperada, as resinas poliésteres podem ser aditivadas com aceleradores que auxiliam no processo de cura, reagindo com o iniciador peróxido e formando radicais livres (NASSEH, 2007; MOREIRA, 2008).

De acordo com Moreira (2008), as resinas poliésteres mais usadas são divididas em ortoftálica, isoftálicas e tereftálicas.

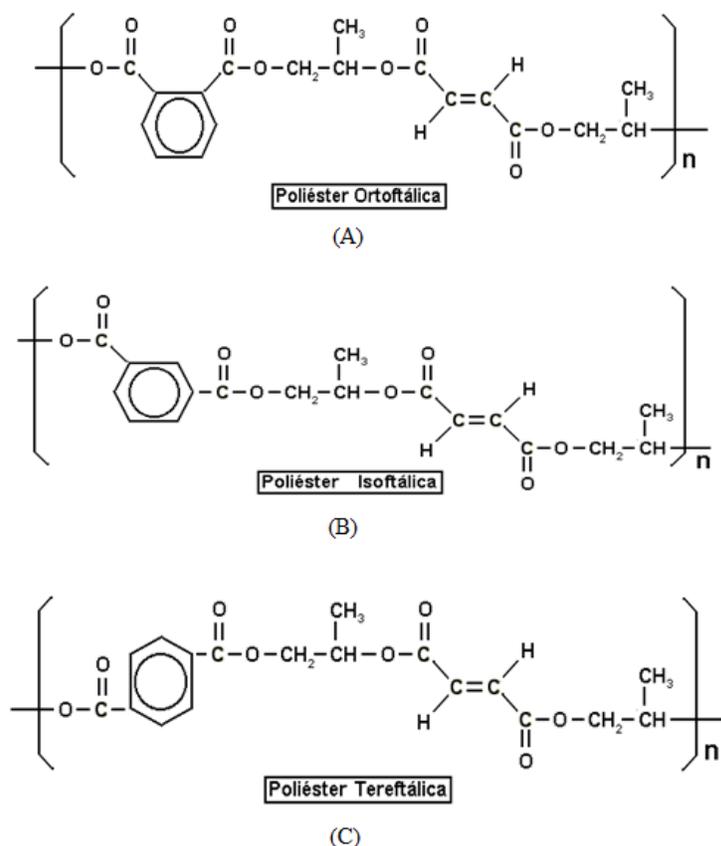
As resinas ortoftálicas (FIGURA 3a) são formadas a partir do ácido ftálico e seu anidrido, devido à dificuldade de obtenção de polímeros com alta massa molecular. As suas propriedades mecânicas e químicas são inferiores às resinas isoftálicas. O anidrido ftálico tende a se regenerar a partir dos meios ésteres do ácido ftálico (reação reversível), fator que aumenta a presença de espécies de baixa massa molecular e quimicamente instáveis. As resinas ortoftálicas são as mais comuns e de menor custo para usos básicos não nobres (SILAEX, 2015). Produtos como caixa d'água, calhas, fossa séptica, canoas, piscinas, caixa separadora de água e óleo e caixa de gordura são produzidas com este tipo de resina.

As resinas isoftálicas são obtidas de poliésteres de alta massa molecular, como o ácido isoftálico não forma anidrido cíclico e estas não sofrem a desvantagem de regeneração como no caso das resinas ortoftálicas. Desta forma, o poliéster isoftálico (FIGURA 3b) apresenta uma estrutura com maior

resistência química e mecânica, que absorve melhor os impactos e são mais resistentes à água (SILAEX, 2015). São utilizadas na fabricação de gel coat para usos náuticos, tanques e tubulações em geral.

As resinas tereftálicas (FIGURA 3c) são resinas onde parte dos ácidos é substituída por ácido tereftálico, apresentando desempenho similar às resinas isoftálicas, quanto à resistência química, hidrólise e térmica. Porém, possuem uma baixa resistência a ultravioleta (UV), amarelando com facilidade (SILAEX, 2015).

Figura 3 - Estrutura molecular da resina poliéster ortoftálica (a), isoftálica (b) e tereftálica (c).



Fonte: (SILAEX, 2015).

Trabalhos têm sido desenvolvidos com a utilização da resina poliéster insaturada como matriz em compósitos reforçados com fibras vegetais. Ghlen (2014) investigou a absorção de água em compósitos de matriz poliéster e constatou que a resina pura apresentava o valor de $0,23 \pm 0,02$ %, mais baixo do que o encontrado por Sanchez et al. (2010) no valor de $0,46 \pm 0,01$ %, o qual relata que a absorção de água pela resina é praticamente nula devido ao seu caráter hidrofóbico.

2.3 Agente de reforço

Os materiais compósitos reforçado com fibras apresentam alta resistência e módulo incorporado ou ligado a uma matriz com interfaces distintas entre eles. Desta forma, tanto o reforço quanto a matriz manterão as suas identidades físicas e químicas, porém, continuarão produzindo uma combinação de propriedades que não podem ser alcançadas com um ou outro dos componentes em separado. Em geral, as fibras são os principais elementos de transporte de carga, enquanto que a matriz circundante as mantém na posição e orientação desejada, atua como um meio de transferência de carga entre elas, protegendo-as de danos ambientais devido a temperaturas e umidade elevadas (MALLICK, 2007).

2.3.1 Fibras Lignocelulósicas

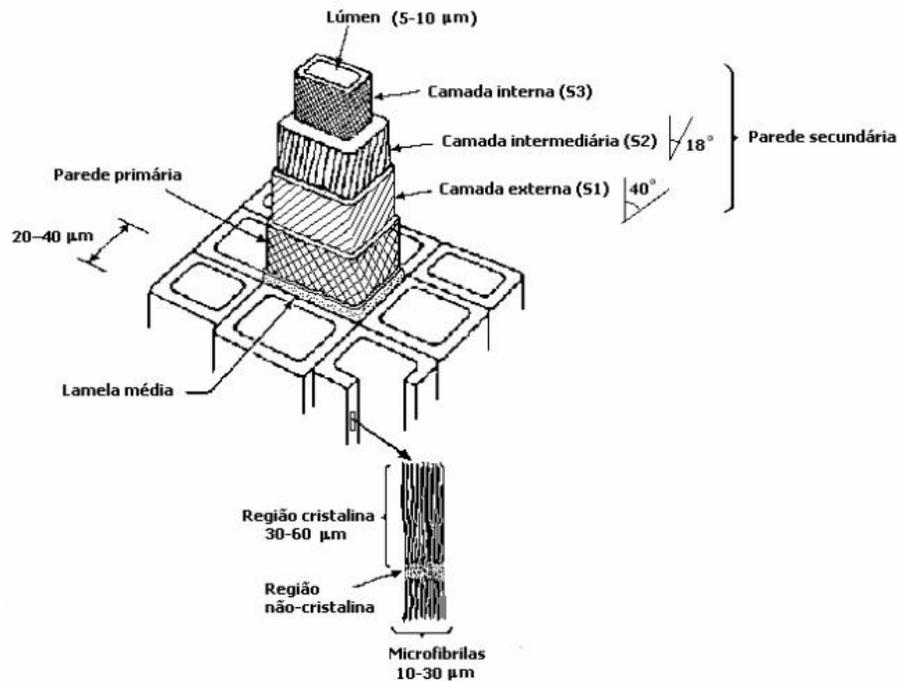
As fibras vegetais podem ser extraídas de diferentes partes da planta, do caule (juta, malva, bambu, bagaço de cana), da folha (sisal, bananeira, abacaxi, caraurá), do fruto (algodão e coco) e do próprio fuste (madeira). Portanto, diferem consideravelmente umas das outras quanto às suas propriedades químicas, físicas, anatômicas e mecânicas (ROWELL et al., 2000).

Algumas espécies do gênero *Eucalyptus* têm sido utilizadas como material de reforço em compósitos, por apresentarem fibras de boa qualidade, por serem de fonte renovável, rápido crescimento e preço relativamente baixo

(CAMPINHOS JUNIOR, 1999). O eucalipto apresenta fibras mais curtas, entre 0,5 e 3,0 mm de comprimento (CAMPBELL; COUTTS, 1980). Usando-se fibras curtas é possível obter uma maior densidade de fibras em massa ou em volume, em relação às fibras longas e, portanto, consegue-se reduzir as áreas sem fibras. Quanto menor for o comprimento da fibra, mais fácil será a sua dispersão na matriz (CHUNG, 2005).

Em termos de ultra-estrutura, a parede celular de fibras individuais é composta basicamente por quatro camadas de microfibrilas: (i) camada primária (P), mais externa de estrutura reticulada, constituída principalmente de celulose, hemiceluloses e compostos pécicos; (ii) camada secundária (S1), onde as microfibrilas estão orientadas em espiral, segundo um ângulo de aproximadamente 45° com relação ao eixo longitudinal da célula; (iii) camada secundária média (S2), também com as microfibrilas em forma de espiral (18°); e (iv) parede secundária interna (S3), reticulada (FIGURA 4) (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 4 - Esquema da estrutura das células de uma fibra celulósica.



Fonte: (FENGEL & WEGENER, 1989).

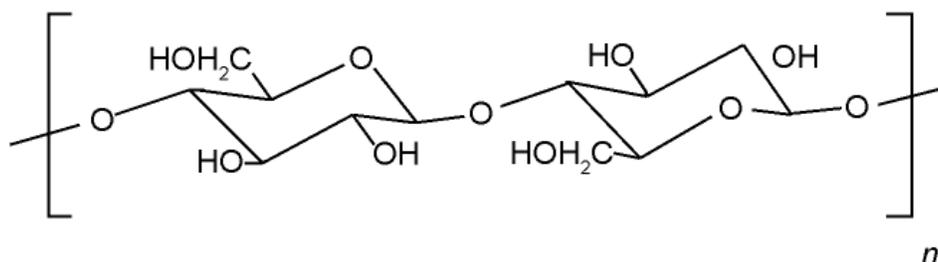
A composição química das fibras lignocelulósicas consiste principalmente de microfibrilas (células com alto teor de celulose) envolvidas por uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina. A função da matriz é proteger a celulose do ataque de microrganismos e enzimas, fazendo com que a estrutura do material seja rígida e pouco reativa (SANTOS et al., 2012).

A celulose é o principal componente estrutural das fibras lignocelulósicas, uma vez que fornece resistência e estabilidade para as paredes celulares e à fibra como um todo. É considerado o componente mais abundante das fibras vegetais, tratando-se de um polímero linear composto por ligações β -1,4 - glicosídicas (FIGURA 5). As hidroxilas presentes em sua estrutura estabelecem ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular. Devido a

esse fator, a celulose tende a formar cristais, adquirindo, assim, insolubilidade a alguns solventes orgânicos e a água (ARANTES; SADDLER NETO, 2010; AGUIAR; FERRAZ, 2011).

A celulose exibe regiões cristalinas (altamente ordenada) e amorfas (altamente ramificada e desordenada). Materiais gasosos, água e outros líquidos podem penetrar facilmente as fibrilas e as microfibrilas, devido aos inúmeros capilares e pequenos orifícios encontrados nas regiões amorfas da parede celular. O polímero por si só é acessível à água e a agentes químicos através das regiões amorfas e através da superfície das regiões cristalinas (BALÀZSY; EASTOP, 1999).

Figura 5 - Representação da estrutura molecular da celulose.



Fonte: (PETTERSEN, 1984).

As hemiceluloses ou polioses são polissacarídeos compostos por pentoses, hexoses e ácidos urônicos polimerizados. A sua estrutura consiste de um considerável grau de ramificação, baixa massa molar, elevada hidrofiliabilidade e ausência de cristalinidade. Essas características acentuam a capacidade de degradação, fazendo com que a sua taxa de decomposição seja superior à da celulose. As estruturas de ramificação da hemicelulose reagem facilmente com a celulose, proporcionando-a maior estabilidade e maleabilidade. Atuam também como agente de acoplamento entre a lignina e a celulose (SANCHEZ et al., 2010; VELOSO et al., 2013).

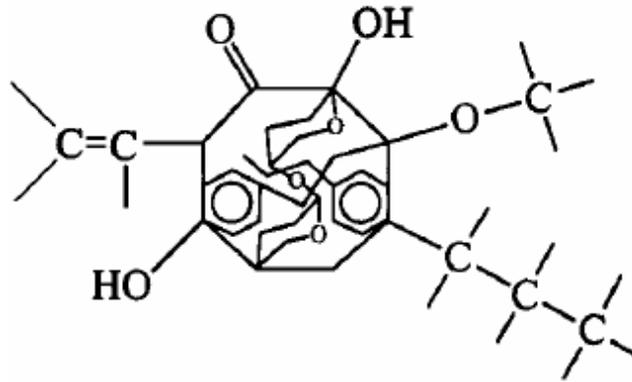
A lignina é considerada o segundo componente mais abundante presente nas plantas. É um material amorfo, com alta massa molar e possui comportamento hidrofóbico, o que auxilia na redução da permeabilidade da parede celular. A lignina é também responsável pela proteção da célula de microrganismos e pela resistência à compressão suportada pela planta, o que permite o seu crescimento e desenvolvimento (MESCHÉDE et al., 2011; MONTEIRO; PEREIRA; ABREU, 2012; SANTOS et al., 2012).

Os extrativos são os compostos orgânicos (terpenóides, ácidos graxos, flavonóides, esteróides e outros compostos aromáticos) que não fazem parte da parede celular lignocelulósica. São chamados de extrativos devido à facilidade de serem extraídos com água, solventes orgânicos neutros ou volatilizados a vapor (BROWNING, 1963; LEWIN; GOLDENSTEIN, 1991; BLEDZKI; GASSAN, 1999). A sua ocorrência varia de acordo com a espécie vegetal, ocorrendo nas cascas, folhas, frutos e sementes em quantidades variáveis, porém, quase sempre superiores às encontradas nas fibras (FENGEL; WEGENER, 1989; ROWELL et al., 2000). A presença de extrativos em alta concentração pode afetar de forma negativa a cura de compósitos poliméricos. Por isso, há necessidade de quantificá-los, bem como realizar a sua extração.

2.3.2 Fibras vegetais como reforço em matrizes poliméricas

A utilização de compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas é de grande interesse por estes possuírem grupos funcionais como hidroxilas, ácidos carboxílicos, ligações éter, ligações insaturadas entre carbonos, anéis furfurílicos e fenólicos; ou seja, grupos funcionais susceptíveis a reações, que possibilitam estabelecer ligações fortes entre a fibra e a matriz (FIGURA 6).

Figura 6 - Ilustração simplificada dos principais grupos funcionais de materiais lignocelulósicos.



Fonte: (HON, 2000).

Entre as vantagens da utilização das fibras vegetais no reforço de compósitos estão as elevadas propriedades específicas, possibilidade de fabricação de peças mais leves (menor densidade) e de manuseio mais seguro, pois, não formam arestas cortantes ao ser quebradas, baixo custo, utilização de pouca quantidade de energia derivada de combustíveis fósseis considerando que a sua produção depende da energia da luz solar (FIDELIS, 2013).

Nas últimas décadas, os compósitos de polímeros reforçados com fibras vegetais têm recebido atenção substancial (LI et al., 2011). Suas propriedades específicas são comparáveis às fibras sintéticas, como as fibras de vidro que são tradicionalmente utilizadas como reforço em fases de polímero com base de materiais compósitos. Além disso, as fibras vegetais são atóxicas, não abrasivas e exercem menos desgaste na máquina de processamento em comparação com fibras inorgânicas (ZHAO et al., 2014).

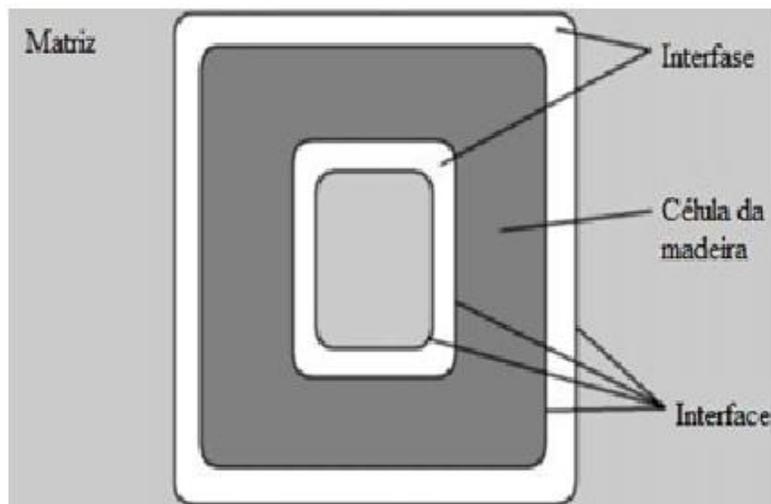
O comprimento e a porcentagem de fibras/partículas usadas são muito importantes, pois a eficiência da transferência de tensões da matriz para o reforço está intimamente relacionada à esta proporção (OLIVEIRA; FARIA NETO; PENA, 2007).

As propriedades mecânicas do reforço fibroso em compósito polimérico dependem basicamente de três fatores, a saber: módulo de resistência da fibra, estabilidade química da matriz polimérica e ligação efetiva entre matriz e reforço na transferência de força através da interface (KURUVILA; THOMAS; PAVITHRAN, 1996).

2.4 A interface e interfase em compósitos

Um dos principais desafios da tecnologia de processamento de materiais compósitos é a obtenção de uma adequada interface/interfase entre o reforço e a matriz. A Interface é uma superfície bidimensional entre duas fases, enquanto a interfase é definida como as regiões tridimensionais entre a fibra e a maior parte da matriz do polímero. Uma pobre interação entre o polímero e a fibra diminui a adesão entre elas. A Figura 7 mostra uma descrição esquemática da interface e interfase em uma seção transversal de um compósito polimérico (SANADI; CAULFIELD, 2000).

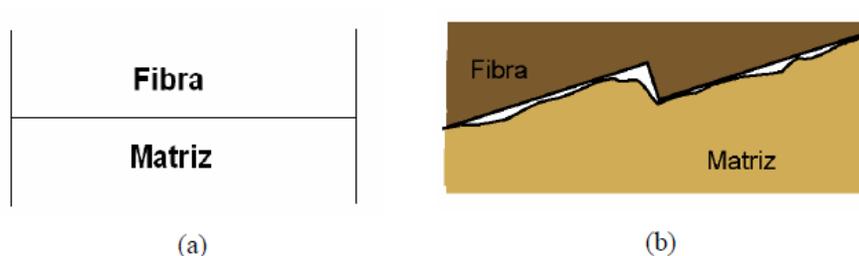
Figura 7 - Descrição esquemática da interface e interfase em uma seção transversal de um compósito.



Fonte: (SANADI et al., 1994).

A Figura 8 (a) ilustra uma interface ideal entre a fibra e a matriz, e a Figura 8 (b) ilustra a interface que é normalmente obtida em compósitos reforçados com fibras, tanto naturais quanto sintéticas.

Figura 8 - Interface entre a fibra e a matriz. (A) Interface ideal (B) Interface real.



Fonte: (CHAWLA, 1987).

Para que haja uma interação eficiente entre o reforço e a matriz, é necessária uma sinergia entre as fases (MATTHEUS, 1995). Diversos estudos têm demonstrado a eficiência de técnicas para aumentar a interação entre os componentes da interface dos compósitos. Dentre elas, uma tem relevante importância sendo utilizada para modificar a interação fibra/matriz de modo a melhorar a aderência e a eficiência de transferência de esforço.

Essa técnica consiste em utilizar um compatibilizador, tais como maleado poliolefinas ou agentes de reticulação, tais como os silanos na composição. No caso do maleado poliolefinas, o grupo funcional reage com o anidrido da superfície das fibras e com os grupos de hidroxila, enquanto que a outra extremidade do compatibilizador interage com a molécula da matriz polimérica, criando uma interfase forte (OKSMAN; BENGTTSSON, 2007).

Segundo Raj e Kokta (1992), as propriedades mecânicas dos materiais compósitos dependem tanto das propriedades da matriz como das propriedades das fibras. A resistência à tração apresenta maior sensibilidade às propriedades da matriz, enquanto as propriedades das fibras são mais importantes para o

módulo de elasticidade. Entretanto, a combinação entre as propriedades da fibra e matriz é necessária para se obter valores satisfatórios de resistência ao impacto.

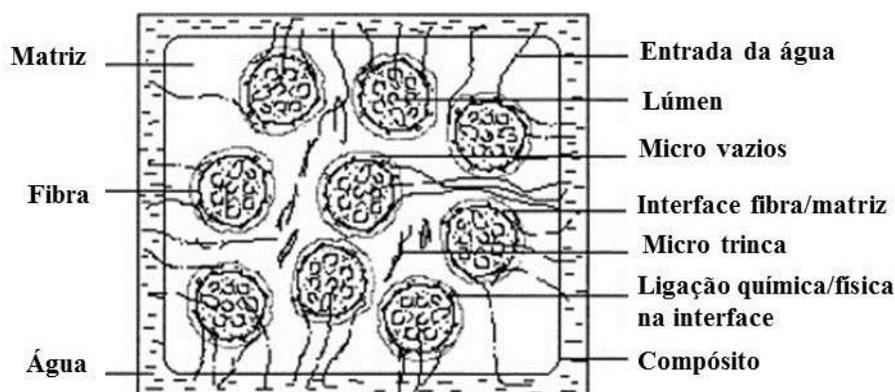
2.5 Absorção de água nos compósitos poliméricos

Os polímeros absorvem água quando expostos à umidade ou submersos em água. O grau de absorção vai depender da polaridade do polímero, da habilidade em desenvolver ligação de hidrogênio, da cristalinidade (polímeros termoplásticos), do grau de entrecruzamentos (polímeros termofixos) e a outros fatores ligados ao processamento do material (ALVAREZ, 2004). No caso de polímeros reforçados com fibras vegetais, a natureza hidrofílica das fibras (consequência das hidroxilas presentes na celulose amorfa e hemicelulose) aumenta a capacidade de absorção de água do material, quando comparado a um polímero isoladamente (POTHAN; THOMAS, 2004). O arranjo estrutural das fibras no interior da matriz é também fator importante na absorção de água (SREEKALA et al., 2002).

Dependendo da intensidade com que aconteça, a absorção de água pode levar à perda das propriedades físicas, da estabilidade dimensional e, ainda, interferir na interação da interface matriz/reforço do compósito e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas (POTHAN; THOMAS, 2004).

Segundo Sreekala et al. (2002), a umidade é absorvida nos compósitos por dissolução da água na estrutura polimérica, no volume livre de estruturas termorrígidas e por ligação de hidrogênio entre a água e os grupos hidrofílicos dos constituintes do compósito. As microtrincas que possam existir no material, podem ser responsáveis pelo transporte da água, bem como servir como alojamento para a mesma. A penetração de água por capilaridade através dos microporos da superfície da fibra é evidente a partir do modelo (FIGURA 9) o qual mostra os possíveis locais de permeação da água nos compósitos.

Figura 9 - Esquema representativo dos mecanismos de absorção de água de uma secção transversal de um compósito reforçado com fibras lignocelulósicas.



Fonte: Adaptado de Sreekala et al. (2002).

Os principais fatores que controlam a interação entre as fibras e a água são a difusão, permeabilidade e sorção. O comportamento de inchamento das fibras vegetais é muito afetado pela sua morfologia, bem como estruturas químicas e físicas. As fibras têm uma estrutura interna porosa, tornando-se o principal acesso à água penetrante. A natureza porosa das fibras é responsável pela grande captação inicial na região capilar (FEUGHELMAN, 1959).

2.6 Tratamento térmico

Nesse item serão descritos os procedimentos e análises realizadas no tratamento térmico das fibras.

2.6.1 Modificação térmica de fibras de madeira

A modificação térmica é considerada um dos métodos mais eficazes utilizados para melhorar a estabilidade dimensional, a durabilidade, diminuir o teor de umidade, a permeabilidade e a qualidade da superfície da madeira e de materiais compósitos à base de madeira (UNSAI; AYRILMIS, 2005). É o

método mais antigo e o mais sustentável de modificação, popularmente usado durante a década passada (SALCA; HIZIROGLU, 2014).

A modificação térmica é usada em escala industrial na Europa, inclusive com patentes em alguns países como a Finlândia, França e Holanda. Atualmente, os métodos utilizados em escala industrial nesses países são o Thermowood, PlatoWood, Bois-Perdure e OHT - Oil Heat Treatment (ESTEVES; PEREIRA, 2009). A Finlândia junto à França são os países mais avançados em processos industriais de tratamento térmico (ROUSSET, 2004).

As principais diferenças entre esses métodos são o teor de umidade inicial da madeira, as temperaturas e tempo em que as peças ficam expostas ao tratamento, utilização de nitrogênio ou oxigênio, presença ou ausência de vapor, processo seco ou úmido e a utilização de óleos (UNSAI; AYRILMIS, 2005; MENEZES et al., 2014).

Os tratamentos típicos com calor aplicados a níveis de temperatura e tempos de exposição variam de 120°C a 250°C e de 15 minutos a 24 horas, dependendo do processo, espécie, tamanho da amostra, o conteúdo de umidade e meta de utilização (PRIADI; HIZIROGLU, 2013). Os esforços recentes no tratamento térmico de fibras de madeira conduzem a uma melhoria na estabilidade dimensional do compósito (AYRILMIS; JARUSOMBUTI; FUEANGVIVAT, 2011), teor de umidade mais baixo, menor densidade e aumento da molhabilidade (CANDAN et al., 2012).

O aquecimento das fibras modifica os componentes da parede celular em toda a massa da amostra. Esta modificação química é acompanhada por um aumento da estabilidade dimensional, à custa da degradação química da fibra. As mudanças são causadas principalmente por degradação térmica de hemicelulose, resultando em modificações vantajosas, tais como a redução da umidade; aumento da durabilidade biológica; redução da massa da madeira, tornando-a mais leve; redução do pH e melhoria das propriedades de isolamento

térmico (GARCIA; CLOUTIER, 2006). No entanto, algumas propriedades de resistência alteraram, por exemplo, a dureza, a rigidez e a resistência à abrasão (KAMDEM; PIZZI; JERMANNAU, 2002).

Ayrilmis, Jarusombuti e Fueangvivat (2011) relataram que a absorção de água e inchamento em espessura em compósitos poliméricos (polipropileno) reforçados com fibras de *Eucalyptus camaldulensis* tratados em três temperaturas diferentes (120°C, 150°C ou 180°C), durante 20 ou 40 minutos, sob vapor saturado em autoclave, foi significativamente menor do que os que não tiveram as fibras tratadas. Entretanto, o mesmo estudo relata que o tratamento térmico das fibras de madeira conduziu a uma redução de 5 a 19% e de 7 a 22% para o módulo de ruptura (MOR) e do módulo de elasticidade (MOE) à flexão estática, respectivamente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado na Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira (UEPAM) da Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, Brasil.

O estudo foi dividido em duas etapas. A primeira consistiu em avaliar o efeito da porcentagem de reforço com fibras de eucalipto sobre a qualidade dos compósitos poliméricos. O melhor nível de reforço foi determinado através da análise das propriedades físico-mecânicas dos compósitos poliméricos. Na etapa subsequente, as fibras de eucalipto passaram por tratamento térmico com o intuito de avaliar o efeito das modificações químicas geradas sobre as propriedades físico-mecânicas dos compósitos.

3.1 Matéria- prima

Foram utilizadas fibras de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*, com 5 anos de idade. As fibras foram produzidas pelo processo termomecânico pela empresa Eucatex, localizada na cidade de Salto - SP, a qual tem por finalidade a produção de Painéis de Fibras de Média Densidade (MDF). A escolha destas fibras deveu-se ao fato de este ser um material geneticamente modificado, apresentando melhor padronização quando comparada com outros materiais lignocelulósicos, além de serem fibras produzidas em larga escala industrial.

A resina usada como matriz foi a poliéster insaturado ortoftálica diluída em monômero de estireno cedida pela empresa Fibrasil, localizada na cidade de Lavras – Minas Gerais. De acordo com o fornecedor, a resina possuía densidade relativa de 1,1 – 1,15 g/cm³, ponto de ebulição de 145,2°C, teor de sólidos de 57 – 61% e tempo de gel de 10 segundos. Como catalisador, foi utilizado o peróxido metil-etil-cetona.

3.2 Caracterização básica das matérias-primas

Nesse item serão descritas as caracterizações morfológica, química e de densidade das fibras.

3.2.1 Caracterização morfológica das fibras

O material lignocelulósico foi caracterizado quanto às propriedades morfológicas (comprimento, largura e diâmetro do lume) antes e depois do tratamento térmico. Para a caracterização morfológica das fibras foi utilizado o *Software Wincel Regent PRO* e microscópio ótico *Olympus BX41*. Foi adotada uma base amostral de 60 medições para cada característica anatômica, seguindo a metodologia recomendada pela *International Association of Wood Anatomists – IAWA (1989)*.

As medições foram realizadas no laboratório de Anatomia da Madeira do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras. Foram também calculadas algumas relações das dimensões das células como o coeficiente de flexibilidade, fração de parede e o coeficiente de flexibilidade, conforme as fórmulas a seguir (PAULA, 1993):

Coeficiente de Flexibilidade

$$CF = \frac{I}{D}$$

Razão de Aspecto

$$R = \frac{L}{D}$$

Em que:

I= diâmetro do lume (μm)

D= diâmetro da fibra (μm)

L= comprimento da fibra (μm)

3.2.2 Densidade das fibras

A densidade básica das fibras de eucalipto foi determinada de acordo com metodologia adaptada da norma NBR 11941 (ABNT, 2003) antes e após a realização do tratamento térmico. As fibras foram imersas em água até ficarem saturadas. Em seguida, foi obtido o volume saturado das fibras, as quais foram mantidas na estufa a temperatura de 80°C, durante 48 horas, para o cálculo da massa seca. O ensaio foi realizado em Delineamento Inteiramente Casualizado, com cinco repetições. A densidade básica foi mensurada dividindo a massa seca pelo volume saturado das fibras.

3.2.3 Caracterização química das fibras

O material lignocelulósico foi caracterizado quimicamente para quantificar o teor de lignina, extrativos, holocelulose, celulose, hemicelulose e cinzas. Para isso, foram utilizadas as normas destacadas na Tabela 1. A caracterização química foi realizada nas fibras sem e com os diferentes níveis de tratamento térmico.

Tabela 1 - Normas utilizadas para análise química do material lignocelulósico.

Teor	Normas
Extrativos	NBR 14853 (ABNT, 2010)
Celulose	Browning (1963)
Lignina	NBR 7989 (ABNT, 2010)
Cinzas	NBR 13999 (ABNT, 2003)
Hemicelulose	Kennedy, Phillips e Williams (1987)
Holocelulose	Adaptado de Browning (1963)

3.2.4 Matriz polimérica

A resina poliéster insaturada ortoftálica foi caracterizada quanto ao pH, teor de sólidos e viscosidade.

O pH foi determinado de forma direta com auxílio de um pH-metro após 4 minutos de contato com a resina.

A viscosidade foi determinada utilizando-se um viscosímetro do tipo Copo Ford (universal) e seguindo os parâmetros estipulados pela norma ASTM D-1200 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 1994).

A determinação do teor de sólidos foi realizada pesando-se 1 g da resina, secando na estufa a uma temperatura de $103 \pm 3^\circ\text{C}$ por um período de 3 horas. O percentual do teor de sólidos foi calculado pela razão entre a massa final e a massa inicial.

3.3 Tratamento térmico das fibras

A segunda etapa do projeto foi realizada com a produção dos compósitos poliméricos com a melhor porcentagem de fibras obtidas nos ensaios físicos e mecânico. Nesta etapa, as fibras foram avaliadas quanto ao efeito do nível do tratamento térmico nas temperaturas de 0, 140, 170, 200 ou 230°C sob as propriedades físico-mecânicas e microestrutural dos compósitos.

O tratamento térmico foi realizado em um forno “Macro-ATG” (FIGURA 10). O desenvolvimento deste equipamento foi realizado pelo Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento – CIRAD da França, em parceria com a Universidade Federal de Lavras – UFLA.

Figura 10 - Forno Macro ATG



As fibras previamente climatizadas na temperatura de $22^{\circ}\text{C}\pm 2$ e umidade relativa de $65\% \pm 5$ (teor de umidade de aproximadamente 12%) foram colocadas em um tubo metálico na quantidade de 600 g, sendo adicionados cinco termopares para o monitoramento da temperatura em função do diâmetro e da altura do suporte metálico. A sua função é captar a variação da transferência de calor dentro da amostra e traçar o seu perfil térmico durante o processo.

Os termopares utilizados foram do tipo K. Os termopares foram acoplados a um sistema de aquisição de dados, o qual foi conectado a um computador para a conversão dos sinais elétricos padronizados em temperaturas. Esses dados foram processados e controlados em software específico (macro ATG).

Os tratamentos térmicos aplicados às fibras tiveram início com o aquecimento da câmara do equipamento, da temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) até 100°C , a uma taxa de 10°C por minuto, consumindo aproximadamente 8 minutos nesta operação inicial. Após atingir 100°C , a taxa de aquecimento empregada foi de 1°C por minuto, até que a

temperatura estipulada no tratamento (140, 170, 200 ou 230°C) fosse atingida. O tempo efetivo de tratamento térmico das fibras, para ambas as temperaturas, foi de 60 minutos, contado a partir do momento em que a temperatura estipulada foi atingida no centro do suporte das fibras, admitindo-se uma tolerância de diferença de temperatura entre os termopares de no máximo 5°C.

Durante o tratamento térmico das fibras, no início de cada tratamento, foi efetuada a injeção de nitrogênio para o interior da câmara de aquecimento até o final do processo, com a vazão de 40 mL/minuto. A injeção de nitrogênio teve por finalidade proporcionar uma atmosfera inerte no interior da câmara de tratamento térmico e reduzir o risco de incêndio das fibras em função das altas temperaturas que foram aplicadas.

Ao final de cada tratamento, o equipamento foi desligado e, após o seu resfriamento até a temperatura ambiente, as fibras foram retiradas e armazenadas em sala com temperatura de $22\pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65\pm 5\%$.

3.4 Produção dos compósitos

O projeto foi executado em duas etapas. A primeira consistiu em avaliar a melhor porcentagem de fibra usada como reforço na matriz polimérica 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% ou 30% (m/m).

Os compósitos foram confeccionados pelo processo de casting, o qual consiste na fabricação de protótipos em baixa produção. O método de casting tem sido uma alternativa para a produção de compósitos com diversificada composição e morfologia.

A resina líquida foi misturada manualmente às fibras de eucalipto até a sua total molhabilidade no polímero. Em seguida, foi acrescentado o catalisador, e a mistura foi vertida em um molde de silicone com auxílio de um bastão de vidro que auxiliou na distribuição do material ao longo do molde (FIGURA 12).

O tempo de cura dos compósitos ocorreu por volta de três horas à temperatura ambiente e sem a necessidade de aplicação de pressão.

Figura 11 - Confeção dos compósitos. (A) compósito desmoldado de tração (B) compósito desmoldado de flexão e (C) compósito desmoldado de impacto.



Como agente catalisador, foi utilizado o peróxido de metil-etil- cetona, 2% em relação à massa da resina. Esta porcentagem é a utilizada pela empresa que cedeu o material, a qual foi igualmente utilizada em outros estudos (VIEIRA et al., 2009; SANCHEZ et al., 2010).

Após a produção dos compósitos com as diferentes proporções de fibras (0, 5, 10, 15, 20, 25 ou 30%), estes passaram por testes físicos e mecânicos sendo, portanto, definida a melhor porcentagem de reforço por meio dos resultados destes testes. Em um segundo momento, as fibras de eucalipto passaram por tratamento térmico em temperaturas de 140, 170, 200 e 230°C e foram confeccionados novos compósitos com a melhor porcentagem previamente determinada.

Para atender às normas de ensaios físicos e mecânicos, os compósitos foram confeccionados com uma conformação determinada para posterior submissão aos testes físicos e mecânicos.

3.5 Caracterização dos compósitos

Os compósitos foram submetidos aos ensaios mecânicos, físicos e de caracterização microestrutural. Estes testes foram realizados após a cura e estabilização em câmara climática à temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $65\pm 5^{\circ}\text{C}$.

3.5.1 Caracterização mecânica

O ensaio de tração foi executado conforme a norma ASTM D638-01 (ASTM, 2003) em dez corpos de prova. Foi utilizada a máquina de ensaios universal da marca AROTEC, com célula de carga de 2000 Kgf, velocidade de ensaio de 5 mm/mim e L0 (distância entre as garras antes do ensaio) de 9,76 cm. O ensaio de módulo de ruptura (MOR) e módulo elástico (MOE) à flexão estática foram conduzidos conforme ASTM D790 (ASTM, 2000). Utilizou-se a máquina de ensaios universal da marca AROTEC, com célula de carga de 500 Kgf, velocidade de ensaio de 2 mm/mim e vão (L) de 7,5 cm. Os ensaios de tração e flexão estática foram realizados na Unidade Experimental de Painéis de Madeira (UEPAM), localizado na Universidade Federal de Lavras – UFLA.

O ensaio de resistência ao impacto (I) foi avaliado seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D256 (ASTM, 2010). Utilizou-se o equipamento *Tinius Olsen* com martelo de 2,82 J pelo método IZOD. Este teste foi realizado na Embrapa Instrumentação, localizada na cidade de São Carlos – SP.

3.5.2 Caracterização física

Nesse item serão descritas as análises físicas realizadas nos compósitos.

3.5.2.1 Absorção de água

A absorção de água (AA) dos compósitos foi determinada de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D570 (ASTM, 1998) em dez corpos de prova. O método escolhido ocorreu por imersão prolongada até a saturação do material. Para a realização deste teste, corpos de prova foram adaptados com uma forma retangular de 3 x 1,2 x 0,32 cm de comprimento, largura e espessura, respectivamente. Este teste foi realizado no laboratório de compósitos lignocelulósicos da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

3.5.2.2 Densidade dos compósitos

A determinação da densidade aparente dos compósitos foi realizada de acordo com a norma ASTM 11936 (ASTM, 2003), e medida previamente ao ensaio de absorção de água. A densidade aparente foi calculada dividindo-se a massa calculada pelo volume.

3.5.3 Caracterização microestrutural

As fibras foram analisadas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) na Embrapa Instrumentação de São Carlos – SP. Os ensaios foram realizados em um equipamento JEOL, modelo JSM 6510. Os ensaios foram feitos nas regiões de fratura no ensaio de impacto das amostras, com o objetivo de analisar as aglomerações, pull-out, bolhas e vazios entre a fibra/ matriz, bem como, a ancoragem na interface do compósito.

3.5.4 Caracterização química

Nesse item serão descritas as análises químicas realizadas nos compósitos.

3.5.4.1 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

A espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier através do método de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) permite analisar a estrutura química dos materiais opacos ou apenas a superfície de um dado material (ALBIRANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013).

O equipamento utilizado para as análises foi um espectrômetro de infravermelho, FT-IR Spectrometer Frontier, Perkin Elmer. As amostras foram analisadas no acessório ATR (MIRacle TM Single Reflection Horizontal ATR Accessory, Pike Technologies), por reflectância. As amostras foram analisadas na faixa de número de ondas de 400 a 4000 cm^{-1} , sendo que para cada amostra foram feitas 32 varreduras à resolução espectral de 2 cm^{-1} .

Foram analisadas as fibras de eucalipto in natura nas diferentes temperaturas de tratamento, os compósitos e a resina pura com o intuito de identificar os principais grupamentos químicos presentes nas amostras.

3.6 Análise de dados

O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado. Para avaliar as variações nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos produzidos na primeira fase deste trabalho, os dados foram submetidos à análise de variância e análise de regressão, ambos a 5% de significância. Os resultados obtidos para as propriedades físico-mecânicas dos compósitos na segunda fase do trabalho, assim como as propriedades anatômicas e químicas das fibras, foram submetidos à análise de variância e teste de média de Tukey, também a 5% de significância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das fibras lignocelulósicas

Nesse tópico serão descritos os resultados das análises físicas realizadas nos compósitos.

4.1.1 Propriedades anatômicas das fibras

Os valores médios, com os respectivos desvios padrão, para as propriedades anatômicas das fibras antes e após o tratamento térmico estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades anatômicas das fibras de eucalipto antes e após o tratamento térmico.

Propriedades* \ Temperatura de tratamentotérmico	0°C	140°C	170°C	200°C	230°C
C (µm)	979,11±193,29 a	712,25±212,85 b	754,73±308 a b	801,35±229,4 a b	772,86±187,7 a b
LF(µm)	19,24±3,12 a	16,79±4,42 ab	18,21±5,32 b	16,82±5,05 b	16,03±3,89 b
DL (µm)	9,11±3,08 a	7,05±3,29 ab	5,95±3,69 b	5,31±3,22 b	5,82±1,69 b
EP (µm)	4,98±1,25 a	4,96±1,28 a	5,95±1,65 a	5,83±2,22 a	4,89±1,38 a
RA	51,34±10,02 a	42,41±10,13 a	41,43±10,98 a	47,63±10,01 a	48,19±10,04 a
CF (%)	47,81±6,14 a	42,00±6,28 ab	32,70±6,86 b	31,59±6,56 b	36,33±6,58 ab

* C – comprimento da fibra, LF – largura da fibra, DL- diâmetro do lúmen, EP- espessura da parede celular, RA- razão de aspecto, CF – coeficiente de flexibilidade.

Com a utilização do tratamento térmico observou-se redução significativa dos valores de largura da fibra e diâmetro do lúmen. Não houve diferença estatística entre os níveis de temperatura para essas duas propriedades. Como não foi observado efeito do tratamento térmico sobre a espessura da parede das fibras, a diminuição da largura da fibra foi condicionada apenas à diminuição do lúmen. De acordo com Baptista e Mulinari (2016), o tratamento térmico gera encurvatura das paredes das células, que são resultados de rupturas geradas entre as ligações de microfibrilas e estas, por sua vez, geram a redução do diâmetro do lúmen.

Em estudos de caracterização anatômica de *Eucalyptus grandis* com 7 anos de idade realizados por Freitas et al. (2015), os autores observaram valores de 849,97µm para comprimento da fibra, 22,03µm para largura, 11,68µm de diâmetro do lúmen e 5,17µm para espessura da parede celular. Mesquita (2013) ao avaliar *Eucalyptus grandis* com 30 anos de idade, encontrou valores de 988,8µm para o comprimento da fibra, 18,5µm para a largura, 8,4 µm de diâmetro do lúmen e 5,2 para espessura da parede celular. Estes valores são condizentes com os obtidos nesse trabalho com firas de eucalipto in natura.

De acordo com o coeficiente de flexibilidade obtido para fibras vegetais, o coeficiente entre 30 e 50% refere-se às fibras que se colapsam muito pouco, apresentando pouca superfície de contato entre fibra-fibra (SILVA et al., 2005). Assim, apesar da diferenciação estatística, o tratamento térmico manteve a classe das fibras vegetais mesmo após o tratamento térmico. Gonzalez et al. (2014), ao avaliarem a posição da madeira sobre as propriedades anatômicas de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com 8 anos de idade, obtiveram coeficiente de flexibilidade variando entre 29,10 a 40,35%, valores próximos dos encontrados nesse trabalho.

4.2 Densidade das fibras

A densidade básica média com o respectivo desvio padrão das fibras de eucalipto foi de $0,186 \pm 0,017 \text{ g/cm}^3$. Este valor é inferior os valores de densidade básica comumente encontrados para madeira de *Eucalyptus* spp., os quais giram em torno de 0,436 a $0,668 \text{ g/cm}^3$ (RIBEIRO; ZANI FILHO, 1993). Isso ocorre porque não existe um arranjo definido nas fibras isoladas, nem a mesma densificação observada em madeiras maciças.

4.3 Caracterização química das fibras

Foram realizados ensaios de caracterização química das fibras de eucalipto *in natura* e com o tratamento térmico, com o intuito de verificar as modificações causadas pelo tratamento e associar o seu efeito às propriedades dos compósitos produzidos. Os resultados obtidos na caracterização química das fibras de eucalipto estão exibidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Variação dos componentes químicos das fibras de eucalipto antes e após o tratamento térmico.

Tratamentos	Lignina	Extrativos	Cinzas	Holocelulose	Celulose	Hemicelulose
				%		
Controle	20,50±0,01 a	10,92±0,33 c	0,47±0,02 b	68,11±0,32 c	45,35±0,18 bc	22,71±0,53 d
140°C	22,08± 0,20 a	10,29±0,34 bc	0,45±0,01 ab	67,69±0,20 bc	46,25±0,26 cd	20,49±0,17 ab
170°C	20,35±0,77 a	10,99±0,25 c	0,64±0,01 c	67,03±0,23 ab	47,20±0,24 d	19,53±0,20 a
200°C	23,87±0,31 b	9,10±0,35 ab	0,42±0,01 a	66,62±0,03 a	44,13±0,17 a	22,03±0,16 cd
230°C	24,30±0,45 b	8,03±0,29 a	0,60±0,02 c	66,57±0,22 a	44,62±0,33 ab	21,01±0,52 bc

Nota: Valores seguidos de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Nota-se que houve aumento significativo no teor de lignina e redução significativa dos extrativos em relação à amostra controle quando as fibras de eucalipto foram tratadas a 200 e 230°C. Estas variações ocorrem por aos extrativos e as hemiceluloses terem menor temperatura de degradação inicial do que a lignina e a celulose (SILVA, 2012), modificando assim a sua porcentagem relativa.

Durante o processo de tratamento térmico, a ligeira elevação da porcentagem de lignina dá-se devido à degradação das hemiceluloses e celulose. As reações de condensação da lignina contribuem para este aumento, particularmente em temperaturas superiores a 185°C (BOONSTRA; TJEEDERSMA, 2006), situação também observada nesse estudo.

Sabe-se que em temperaturas menores que 150°C ocorre a volatilização de extrativos de madeiras e fibras em geral. Acima dessa temperatura, iniciam-se a quebra de ligações químicas de produtos menos instáveis, levando à formação de ácido acético, ácido fórmico, metanol, CO e CO₂. É nessa situação que também ocorre a desidratação da fibra, detectada pelo decréscimo na concentração dos grupamentos-OH (BOURGOIS; GUYONNET, 1988).

Em temperaturas a partir de 170°C observou-se a diminuição significativa dos valores de holocelulose, o qual está relacionado quase que totalmente com a diminuição das hemiceluloses até a temperatura de 170°C, e a degradação das hemiceluloses e de celulose nos tratamentos a partir de 200°C. Nas temperaturas de 140 e 170°C ocorreu um aumento relativo da quantidade de celulose, isso ocorreu porque, nesta faixa, houve degradação da parte amorfa da mesma, elevando o teor da parte cristalina

Figuroa e Moraes (2009), descrevendo o comportamento da madeira a temperaturas elevadas, afirmaram que a degradação térmica da hemicelulose ocorre entre 160 e 260 °C, cujo componente é o primeiro carboidrato da madeira a se degradar, devido à sua estrutura heterogênea, à natureza não cristalina de

sua estrutura e ao seu baixo peso molecular em relação aos outros polímeros da madeira. A degradação térmica da celulose ocorre à temperaturas entre 200 e 280 °C, com uma degradação progressiva que inclui despolimerização e desidratação. A lignina é termicamente mais resistente que os demais carboidratos que compõem a madeira, sua degradação térmica está situada entre 225 e 450 °C, e ocorre na presença de reações exotérmicas.

De acordo com Brito et al. (2008), Esteves, Graça e Pereira (2008), Hakkou, Pétrissans e Gérardin (2006), Li, Henrikson e Gellerstedt (2005), as hemiceluloses são as primeiras afetadas no tratamento térmico devido à redução no conteúdo de xilose, arabinose, galactose e manose, por meio de hidrólise ácida. A degradação inicia-se pela desacetilação das hemiceluloses, seguida por despolimerização dos polissacarídeos, catalisada pela liberação do ácido acético.

Por se caracterizarem como componente mais hidrofílico em materiais lignocelulósicos, as hemiceluloses, quando degradadas pela ação do calor, reduzem a afinidade do material com a água, elevando a sua estabilidade dimensional (WEILAND; GUYONNET, 2003). Este fenômeno é de grande relevância visto que a absorção de água pelas fibras vegetais é o fator que mais limita o seu uso como material de reforço em compósitos.

Em estudos realizados por Mitsui, Inagaki e Tsuchikawa (2008), os autores observaram que os grupos hidroxilas da celulose se degradam na seguinte ordem de regiões: amorfa, semicristalina e cristalina. Isso dificulta o acesso das moléculas de água aos grupos hidroxilas, contribuindo dessa forma para a redução da umidade de equilíbrio em adição aos principais efeitos causados pela degradação das hemiceluloses (BOONSTRA; TJEERDSMA 2006; ESTEVES, 2008; INARI et al., 2009). O efeito da degradação da celulose começa a ser relevante em torno de 220°C (BOONSTRA; TJEEDERSMA, 2006).

Em estudo realizado por Mokfienski (2004), determinou-se os componentes químicos da madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com 7 anos de idade e obteve-se valor médio para os extrativos solúveis de 2,66%, 28% para lignina total, 54,1% de celulose e 20,7% para hemiceluloses. Mokfienski et al. (2003) ao avaliar a madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com aproximadamente 7 anos, encontraram valores de 1,65% para extrativos, 24,2% de lignina insolúvel, 3,7% de lignina solúvel, 48,6% para o teor de celulose e 18,9% de hemicelulose.

4.4 Caracterização da resina

A Tabela 4 apresenta as características físico-químicas da resina utilizada para a produção dos compósitos.

Tabela 4 - Características da resina Poliéster Insaturada Ortoftálica.

pH	8,3±1,18
Viscosidade	227,77cP ±95,01
Teor de sólidos	52,3% ±19,14

Valores para pH de 8,3; viscosidade de 227,77 cP e 52,3% para teor de sólidos foram obtidos na caracterização da resina de poliéster insaturada ortoftálica. Estes resultados são condizentes com a literatura, onde foram obtidos 53,18 % para teor de sólidos, viscosidade de 236,22 cP e pH de 8,3 (MESQUITA, 2013).

4.5 Espectroscopia na região de infravermelho

A Figura 12 e a Figura 13 ilustram os espectros de FTIR da resina pura, da fibra in natura, dos compósitos com 20 e 25% de reforço e das fibras tratadas termicamente.

Figura 12 - Espectro de FTIR para resina pura, fibra in natura e compósitos.

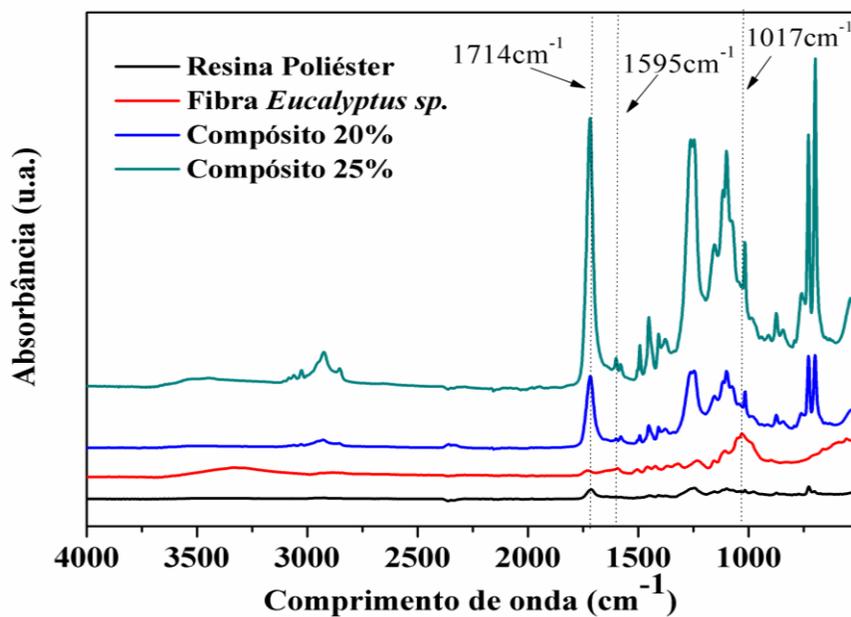
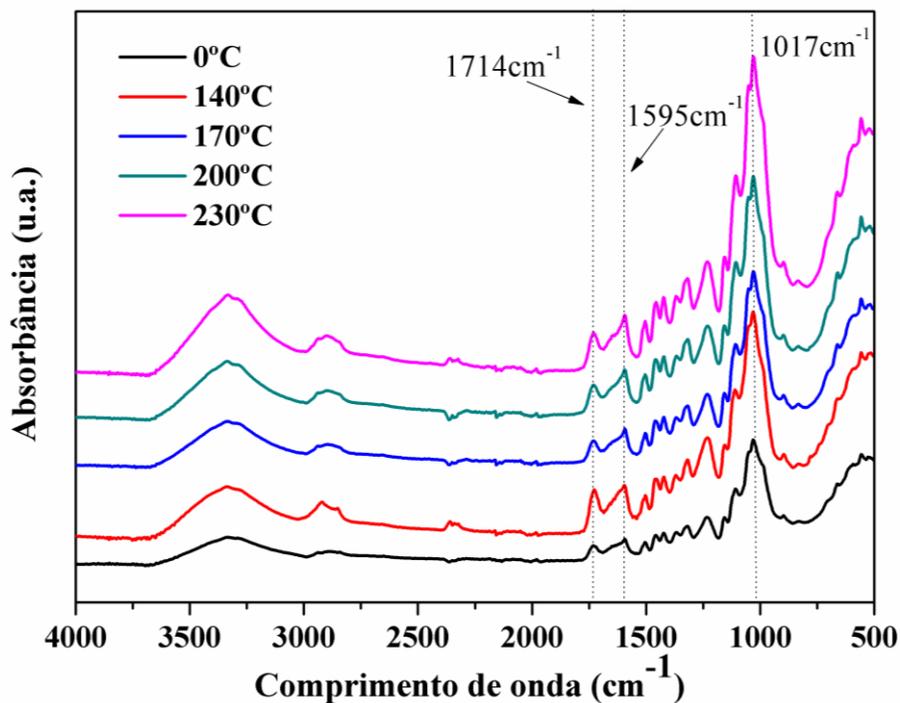


Figura 13 - Espectro de FTIR para as fibras tratadas termicamente.



A região observada entre 3200 e 3700 cm^{-1} no espectro corresponde ao grupo hidroxila (OH) (FIGURA 12). O pico com número de onda 2900 cm^{-1} , observado nos espectros é atribuído ao estiramento assimétrico do CH e CH₂, ambos característicos de materiais orgânicos (CORREA, 2010; SGRICCIA, 2008). O pico em 1714 cm^{-1} corresponde aos grupos acetil e ligações C=O, característicos da hemicelulose. Ramírez (2011) e Brígida et al. (2010) destacaram a presença de bandas características da hemicelulose na região de 1728 cm^{-1} . Estes picos são afetados pela presença de pectina, com picos em 1735 cm^{-1} (GARSIDE; WYETH, 2003; STUART, 2004). Um pico da lignina é

visualizado em 1595 cm^{-1} devido às vibrações no plano das ligações C=C do anel aromático (GARSIDE; WYETH, 2003). A celulose foi evidenciada por pico na região de 1017 cm^{-1} relativo às ligações beta-glicosídicas. A Figura 12 destaca ainda que a inserção de fibras na matriz poliéster promove aumento desses picos devido ao incremento dos grupos químicos correspondentes.

As fibras passaram por tratamento térmico sob temperaturas de 140, 170, 200 e 230°C por 60 minutos (FIGURA 13). Observando-se o espectro de FTIR das fibras, é notório um pequeno incremento nos picos referentes a presença de lignina, o que aumentou a concentração de celulose e resultou numa discreta redução no teor de hemicelulose com o aumento da temperatura de tratamento. A mesma tendência foi descrita na Tabela 2. Nesse caso, o tratamento térmico pode ter promovido a cristalização da celulose amorfa, proporcionando o aumento da quantidade relativa (BHUIYAN; HIRAI, 2000). No presente estudo, as fibras foram tratadas até a temperatura de 230°C . Nessa amplitude de tratamento, houve decréscimo na quantidade de celulose, principalmente em temperaturas próximas a 200°C . A mesma tendência foi observada para hemicelulose. A formação de um complexo de lignina-celulose devido às reações de condensação também tem sido sugerido (KOŠÍKOVÁ; HRICOVINI; COSETINO, 1999). A desidratação e a oxidação da celulose aumenta o teor de lignina por reações de condensação. Nessas reações, são reduzidos os teores de hidrogênio e oxigênio (BOONSTRA; VAN ACKER; KEGEL et al., 2007). Segundo Yildiz, Gezer e Yildiz (2006), a baixa estabilidade térmica da hemicelulose, quando comparada à celulose, é devida à falta de cristalinidade.

5 EFEITO DO NÍVEL DE REFORÇO NAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

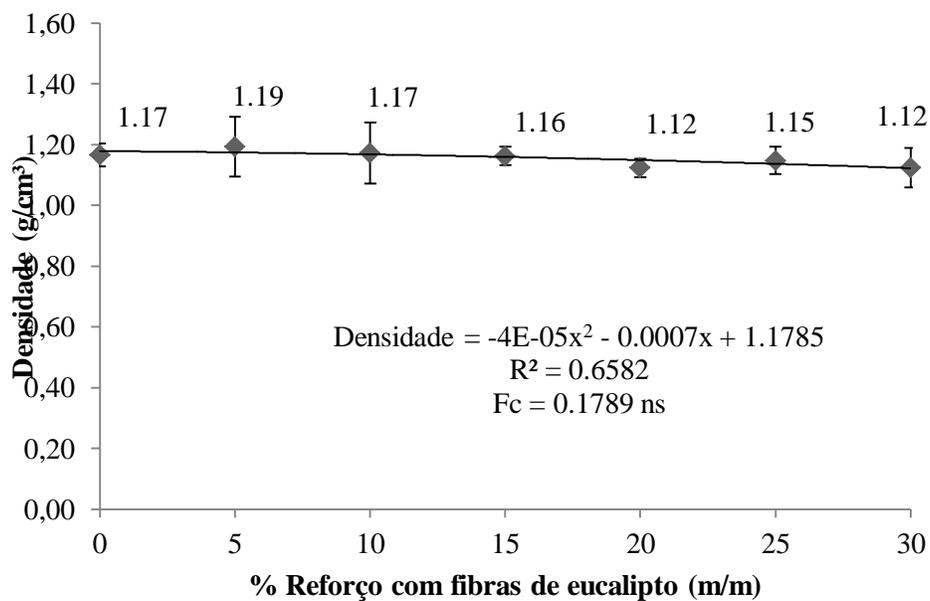
5.1 Propriedades físicas

Nesse tópico serão descritos os resultados das propriedades físicas dos compósitos tratados termicamente.

5.2 Densidade dos compósitos

Na Figura 14 pode-se observar os valores médios de densidade obtidos para os compósitos em função da adição de diferentes níveis de porcentagens de reforço com fibras de eucalipto.

Figura 14 - Densidade dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço.



Nota: NS = Análise de regressão não significativa

Não houve efeito significativo da adição de fibras de eucalipto sobre a densidade dos compósitos, apesar de ser possível notar uma tendência de redução com o acréscimo da quantidade de fibras. Este resultado era esperado, visto a baixa densidade básica da fibra ($0,186 \text{ g/cm}^3$) em relação a do polímero ($1,17 \text{ g/cm}^3$), tornando o produto final mais leve.

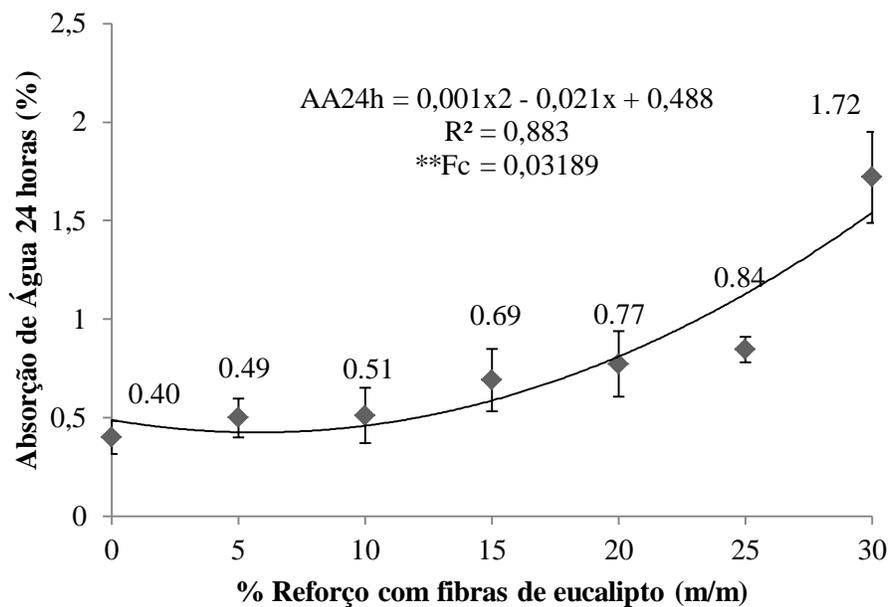
O valor de densidade de $1,17 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ encontrado para resina pura após a cura é semelhante ao apresentado por SANCHEZ et al. (2010) e Miranda (2015), que observaram valores de $1,17 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ e de $1,12 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

O tipo de processamento utilizado na confecção dos compósitos influenciou os resultados observados para a densidade. O processo de mistura das fibras à resina e a distribuição do material no molde foram totalmente manuais, a cura dos compósitos ocorreu a temperatura ambiente sem a aplicação de pressão e controle de temperatura. Este procedimento traz consigo a formação de espaços vazios, bolhas e outras falhas devido à inadequada homogeneização dos materiais. Assim, os resultados são influenciados pelos espaços vazios e defeitos encontrados no material (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2013).

5.3 Absorção de água dos compósitos

Na Figura 15 podem-se observar os valores médios de absorção de água após 24 horas de imersão em água, obtidos para os compósitos em função da adição de diferentes níveis de porcentagens de reforço com fibras de eucalipto.

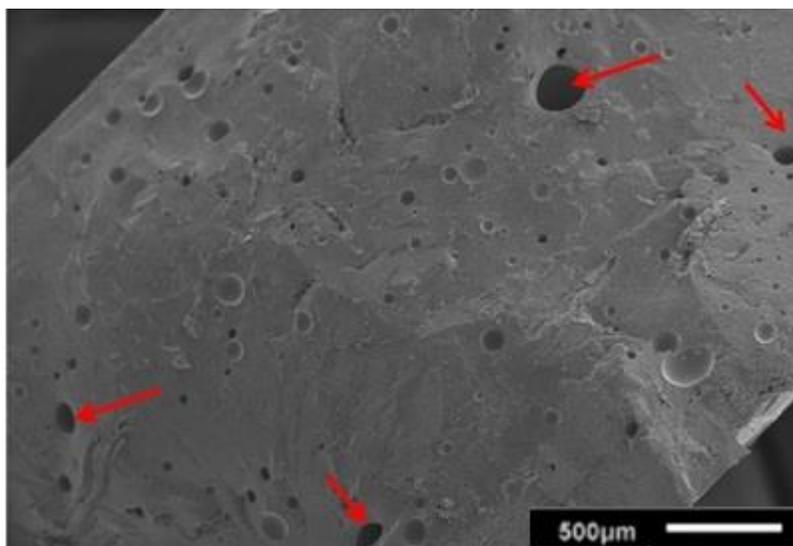
Figura 15 - Absorção de água dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço.



Nota: **Análise de regressão significativa à nível de 1%

Observou-se aumento significativo da absorção de água dos compósitos com o aumento da porcentagem de adição de fibras de eucalipto. Os compósitos reforçados com 30% de fibra de eucalipto foram os que apresentaram maior absorção de água em 24 horas ($1,72 \pm 0,2\%$). Esse valor destoado em comparação com os outros compósitos pode ser explicado pelo fato de apresentarem mais bolhas, o que afetou também o seu desempenho mecânico nas propriedades obtidas em tração. Em concordância com Santos et al. (2010) a absorção de água em compósitos com fibras vegetais ocorre em razão da natureza hidrofílica do reforço, bem como através dos defeitos e maior difusão da água nos espaços vazios presentes no material (FIGURA 16).

Figura 16 - Superfície de fraturado compósito reforçado com 30% de fibra de eucalipto.



De acordo com Tita et al. (2002), a introdução de fibras vegetais em compósitos fenólicos elevou o percentual de absorção de água em comparação com o termofixo puro. Este resultado é semelhante ao obtido neste trabalho, em que o poliéster puro exibiu o menor valor em comparação com todos os outros compósitos.

Sreekala et al. (2002), investigaram a absorção de umidade de compósitos de matriz fenólica reforçados com fibras de mamoeiro em diferentes proporções de fibras (10%, 20%, 30%, 40% e 50%) em massa. Concluíram que a absorção de água aumenta linearmente com o aumento da quantidade de fibras e que está também relacionada à orientação destas. Destaca-se que os compósitos produzidos nesse trabalho são provenientes de fibras dispostas em modo aleatório, a composição e proporção de fibras/resina não é homogênea e o processamento se deu de forma inteiramente manual. Assim, à medida que se aumentou a proporção de fibras, houve também um aumento na dificuldade de

processamento, bem como na quantidade de defeitos (irregularidade da superfície e espaços vazios).

Segundo Mesquita (2013), ao avaliar a absorção de água em compósitos poliméricos com matriz composta por poliéster insaturado e reforço de 15% de partículas de eucalipto, obteve o valor médio de $4,63\% \pm 0,81$, o qual é bastante superior ao encontrado nesse trabalho.

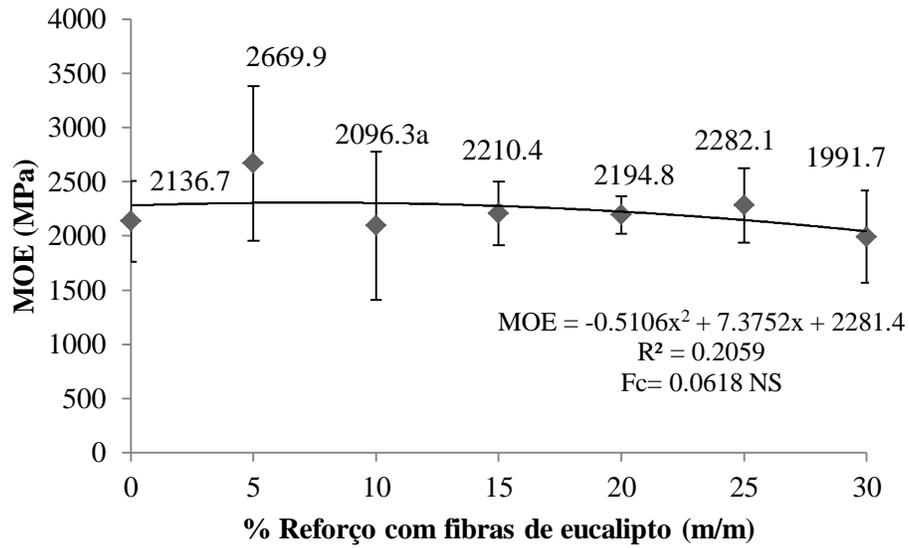
5.4 Caracterização mecânica

Nesse tópico serão descritos os resultados da caracterização mecânica dos compósitos tratados termicamente.

5.4.1 Resistência à flexão

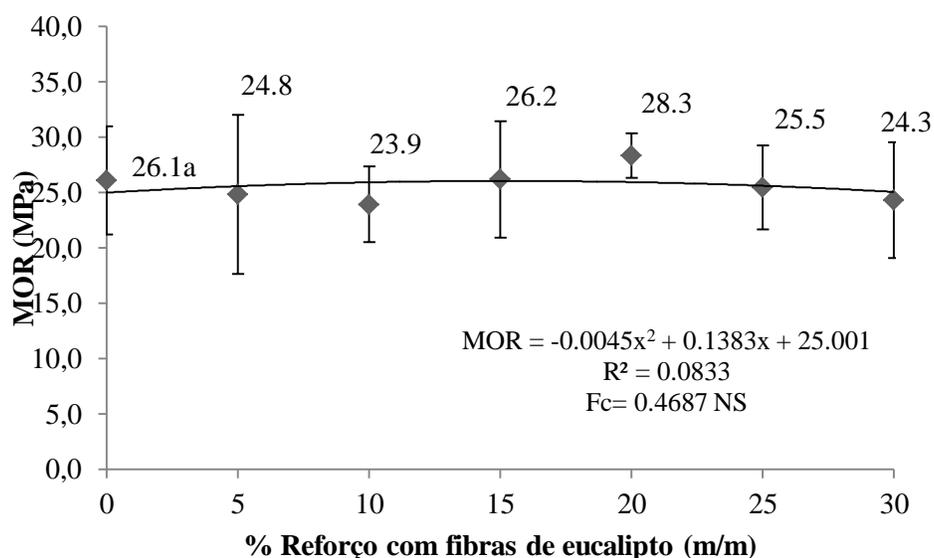
Nas Figuras 17 e 18 podem-se observar os valores médios de Módulo de elasticidade (MOE) e Módulo de ruptura (MOR) à flexão estática, respectivamente, obtidos para os compósitos em função da adição de diferentes níveis de porcentagens de reforço com fibras de eucalipto.

Figura 17 - Módulo de elasticidade à flexão estática dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço.



Nota: NS = Análise de regressão não significativa

Figura 18 - Módulo de ruptura à flexão estática dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço.



Nota: NS = Análise de regressão não significativa

Não houve efeito significativo dos níveis de adição de reforço de fibras de eucalipto sobre as propriedades Módulo de elasticidade (MOE) e Módulo de ruptura (MOR) à flexão estática.

De acordo com Joseph, Medeiros e Carvalho (1999) o módulo de compósitos com fibras curtas, depende primordialmente da eficácia da transferência de tensões, influenciada pelo comprimento do reforço e da magnitude das interações entre a fibra e a matriz. Nesse trabalho, não foi possível observar essa mudança devido principalmente ao baixo comprimento das fibras de eucalipto (979,11 μm).

Zárate et al. (2003), avaliaram a influência da variação da fração volumétrica das fibras de sisal em compósitos de matriz fenólica, e puderam observar que o aumento da fração volumétrica levou a uma redução da

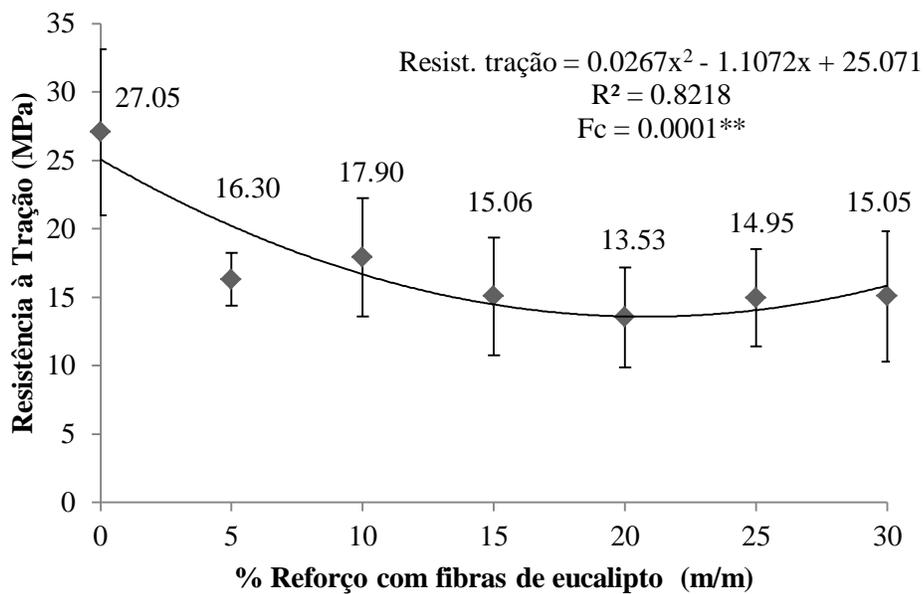
resistência à flexão. Os autores justificaram o resultado pela presença de vazios que agem como agentes de falha do compósito e levam à quebra do material quando submetido à tensão. Adicionalmente, o aumento de fibras no compósito pode levar a área com regiões com acúmulo de resina e área com concentração de fibra, dificultando o contato da resina com a fibra e produzindo a redução da adesão fibra/matriz.

Em estudos realizados em compósitos reforçados com 50% fibras de eucalipto em matriz de polipropileno, Ayrilimis, Jarusombuti e Fueangvivat (2011), encontraram valores médios de 25,9 MPa e 2682,4MPa para MOR e MOE, respectivamente. Mesquita (2013) encontrou o valor médio de 4334 ± 238 Mpa para o módulo de elasticidade (MOE) e 37 ± 3 Mpa para o módulo de ruptura (MOR), em estudo realizado em compósitos reforçados com partículas de eucalipto em matriz de poliéster insaturado. Estes valores são condizentes ou superiores aos encontrados nesse estudo.

5.4.2 Resistência à tração e ao impacto

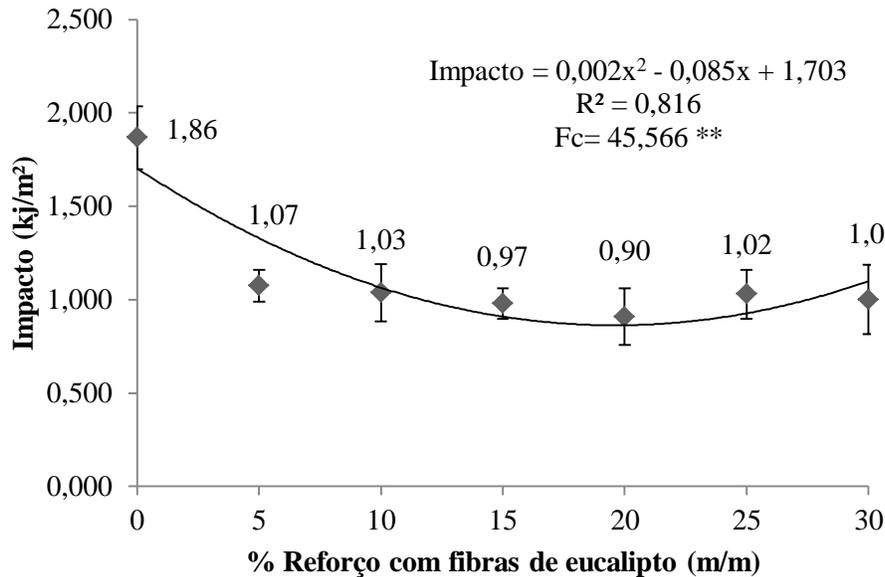
Nas Figuras 19 e 20 pode-se observar, respectivamente, os valores médios de resistência a tração e ao impacto obtidos para os compósitos em função da adição de diferentes níveis de porcentagens de reforço com fibras de eucalipto.

Figura 19 - Resistência a tração dos compostos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço.



Nota: **Análise de regressão significativa à nível de 1%.

Figura 20 - Resistência ao impacto dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto em diferentes níveis de reforço



Nota: **Análise de regressão significativa à nível de 1%.

Houve efeito significativo do nível de adição de fibras sobre a resistência a tração e ao impacto dos compósitos, sendo verificada a diminuição dos valores médios com a adição das fibras. Não existe uma relação direta entre as duas propriedades e os níveis de adição de fibras, sendo apenas observada uma queda dos valores com a adição de 5% de fibras, seguido de uma estabilização.

O motivo para essa redução deve-se a não orientação das fibras e geração de espaços vazios e bolhas (FIGURA 21) durante o processamento (CARVALHO; CAVALCANTI, 2006; RODRIGUES, 2016), além da distribuição manual de produção não permitir uma distribuição homogênea das fibras, podendo gerar pontos frágeis no compósito. Yuhazri, Phongsakorn e Sihombing (2010), compara o método de processamento de compósitos *Hand*

Lay Up com o processo de infusão à vácuo em matriz de poliéster reforçada com fibras de Knaf. O método *Hand Lay Up* foi o que se mostrou menos eficiente e com a presença de maior quantidade de defeitos (bolhas e espaços vazios). Os autores observaram que o processamento também interferiu de forma negativa nas propriedades mecânicas de tração.

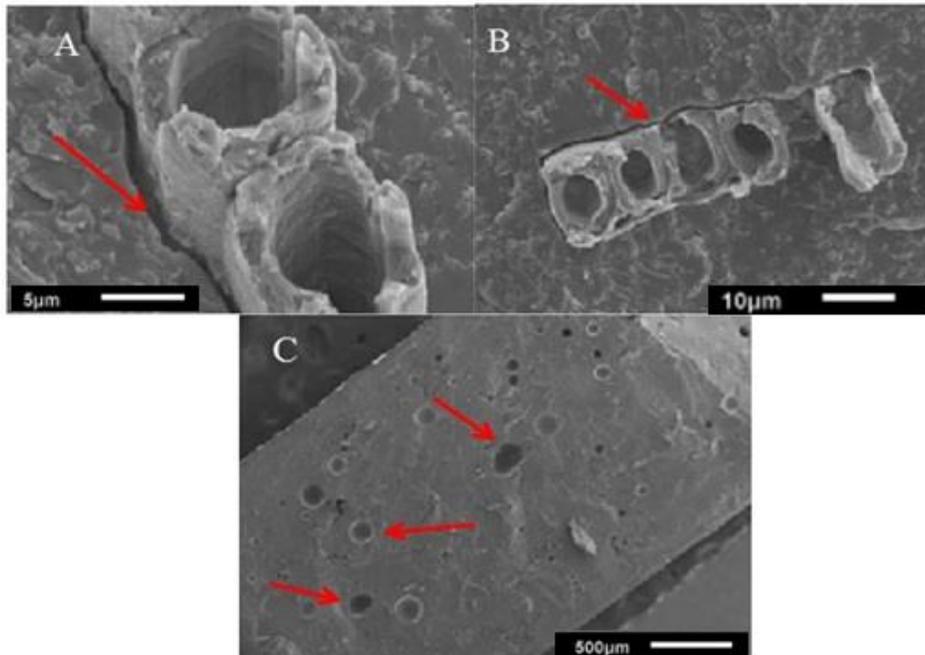
Outros fatores que podem ter afetado as propriedades dos compósitos com a adição das fibras são a interface fibra-matriz e o comprimento da fibra. Kuruvilla, Thomas e Pavithran (1996) avaliaram a influencia do comprimento (no intervalo de 0,5 cm à 3cm) do sisal em diferentes matrizes poliméricas (poliéster, epóxi e fenólica). No geral, constatou-se que o acréscimo do comprimento leva a uma maximização nas propriedades de impacto e flexão. O pequeno comprimento de 0,97 cm das fibras utilizadas nesse estudo (TABELA 2) pode ter contribuído para uma má ancoragem entre a fibra e a matriz polimérica.

Segundo Joseph, Medeiros e Carvalho (1999), fibras mais longas possuem uma maior capacidade de absorver e distribuir a energia de impacto que ocorre em um curto intervalo de tempo. Adicionalmente, usando fibras de maior comprimento para uma mesma proporção, ocorre a diminuição de pontas de fibra, diminuindo, portanto a formação de defeitos denominados de vazios (concentração de tensão). Compósitos reforçados com fibras curtas tendem a ter resistência de impacto menor, devido à concentração de tensão nas pontas das fibras. Estas regiões são consideradas como áreas de fraca adesão (KURUVILA; THOMAS; PAVITHRAN, 1996).

Uma pequena adesão fibra/matriz no compósito pode ter favorecido a diminuição da resistência de impacto e tração, pois uma fraca adesão permite facilmente o desacoplamento das fibras, favorecendo a propagação da trinca e mais frágil se torna o compósito (CHAWLA, 1998; AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASSHEKHARA, 2006). Esta pouca ancoragem da

fibra com a matriz pode ser evidenciada pelas imagens de MEV dos compósitos com 25% de reforço de fibra de eucalipto.

Figura 21 - Superfície de fraturada do compósito reforçado com 25% de fibra de eucalipto. (A) e (B) – identificação da má ancoragem fibra/matriz, (C) – evidência da formação de bolhas e espaços vazios (defeitos) nos compósitos.



A má ancoragem observada na Figura 21 em (A) e (B), deve-se basicamente pela alta contração volumétrica que o poliéster sofre durante o processo de cura, devido a diferença de retração entre a fibra e a resina resultando em afundamentos e depressões na superfície moldada (ROWE, 1979).

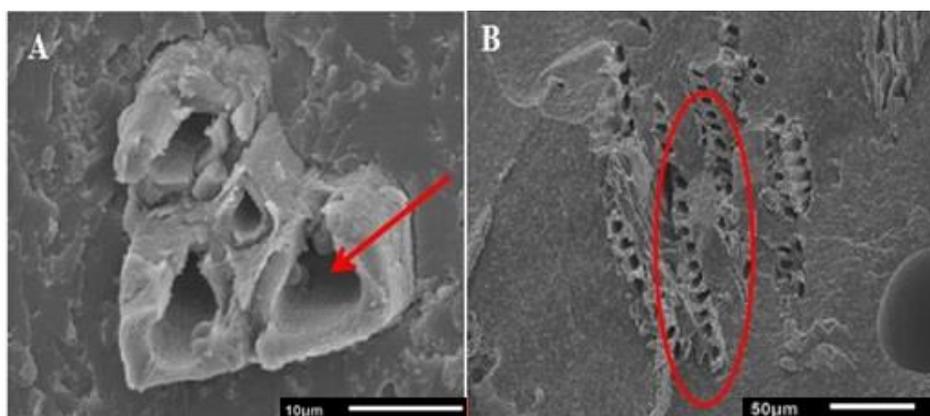
Uma forma de reduzir esses defeitos de superfície e melhorar a ancoragem é a utilização de poliéster de baixo encolhimento que contém um componente termoplástico (tal como o poliestireno ou PMMA). Como produto

de cura, mudanças de fase no componente termoplástico permitem a formação de micros vazios que compensam a contração normal da resina de poliéster (BUNSELL, 2005).

Em estudos realizados por Edeerozey et al. (2007), demonstram que a boa aderência e ausência de defeitos nos compósitos está extremamente relacionada com a interação fibra-matriz, a qual depende do processamento de fabricação e da capacidade de transferência de tensão da matriz para as fibras. Este efeito é destacado na Figura (C) pela quantidade de bolhas e espaços vazios formados nos compósitos durante o processo de fabricação e cura.

Foi observado também em todos os compósitos reforçados com fibras de eucalipto que praticamente não ocorre a penetração da resina nos feixes da fibra, como pode ser observado nas Figuras 22 (a, b), fato que dificulta a transferência do esforço aplicada na matriz para a fibra.

Figura 22 - Superfície de fraturada do compósito reforçado com 25% de fibra de eucalipto. (A) e (B) – Lúmen da fibra sem penetração da resina.



Conforme os resultados de Costa et al. (2012a) a resina poliéster ortoftálica pura apresentou resistência à tração de $37,87 \pm 2,24$ MPa. Enquanto Angrizani et al. (2006) encontraram valores de $3,40 \pm 0,42$ kJ/m² para a mesma

resina, quando avaliado o produto quanto à resistência ao impacto. Mesquita (2013), ao avaliar compósitos produzidos com resina poliéster ortoftálica e 15% de partículas de *Eucalyptus grandis*, obteve $16,9 \pm 2,4$ MPa para resistência à tração e $2,13 \text{ KJ/m}^2 \pm 0,40$ para resistência ao impacto. Estes resultados indicam que quando a resina foi utilizada de forma pura apresentou menores valores, o que também resultou, no caso de resistência ao impacto, em menores valores que os citados em literatura quando comparado com os compósitos com fibras vegetais como reforço.

De forma geral, o nível de reforço com fibras de eucalipto não afetou significativamente as propriedades de densidade, módulo de elasticidade e módulo de ruptura à flexão estática. Para a propriedade de resistência a tração e ao impacto, não teve uma influência direta do nível de reforço sobre os valores de resistência, apenas uma queda dos valores com a adição de fibras vegetais. Enquanto que para a absorção de água os valores com até 25% de fibras se manteve com o mesmo padrão, aumentando de forma destacada com a adição de 30% de fibras. Assim, para a segunda etapa do estudo, optou-se por fixar a porcentagem de reforço de 25% de fibras, possibilitando a utilização da maior quantidade de fibra possível sem afetar de forma destacada as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos.

6 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

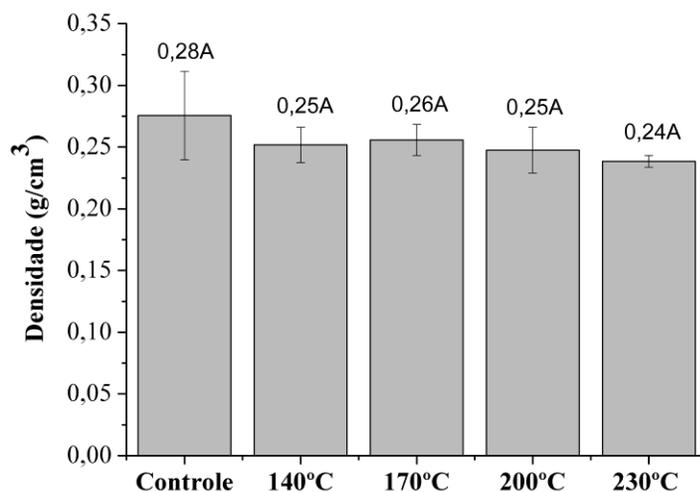
6.1 Propriedades físicas

Nesse item serão descritas os resultados das análises físicas dos compósitos tratados termicamente.

6.1.1 Densidade das fibras

A Figura 23 ilustra os valores médios de densidade obtidos para as fibras de eucalipto em função dos níveis de tratamento térmico.

Figura 23 - Efeito do tratamento térmico sobre a densidade das fibras de eucalipto.



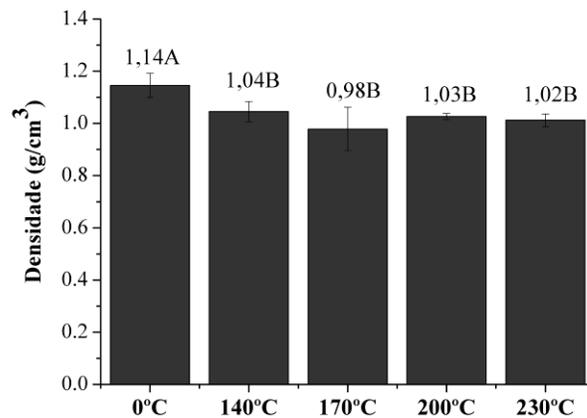
O tratamento térmico das fibras de eucalipto não proporcionou redução significativa da densidade das mesmas. Não houve diferença da densidade das fibras quando comparados os níveis de tratamento térmico com o controle.

Em estudo realizado por Boonstra e Tjeerdsma (2006) com madeira de *Pinus* sp., a massa e a densidade do material foram altamente alterados com o tratamento térmico à temperaturas de 165 e 185°C por 90 minutos. As principais razões para a diminuição da densidade da madeira após o tratamento de calor foram a degradação de componentes de madeira (principalmente hemicelulose) em produtos voláteis que evaporaram durante o tratamento, evaporação de extrativos e redução do teor de umidade. Tal ocorrência não foi observada no presente estudo.

6.1.2 Densidade dos compósitos

A Figura 24 ilustra os valores médios de densidade aparente obtidos para os compósitos em função dos níveis de tratamento térmico das fibras de eucalipto.

Figura 24 - Efeito do tratamento térmico sobre a densidade de compósitos poliméricos com fibras de eucalipto.



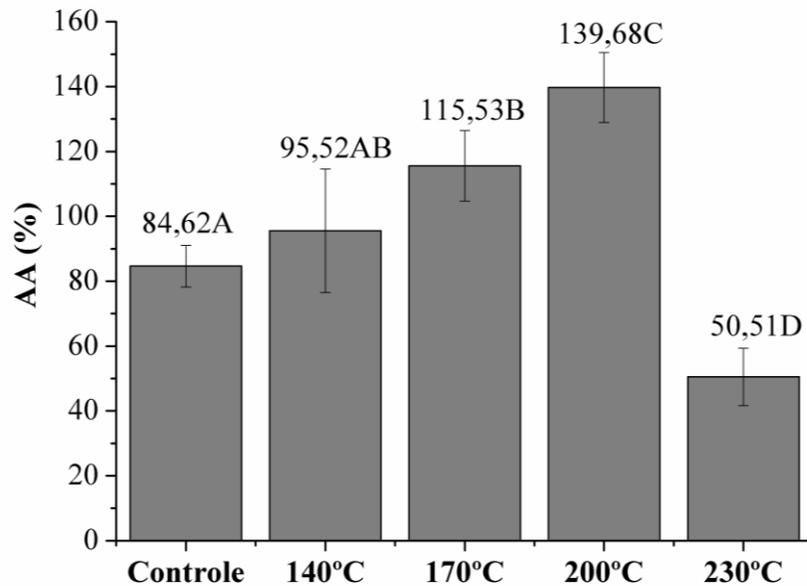
O tratamento térmico das fibras de eucalipto proporcionou redução significativa da densidade dos compósitos. Não houve diferença da densidade dos compósitos quando comparados os níveis de tratamento térmico.

A mudança de densidade dos compósitos deveu-se ao fato de o tratamento térmico ter promovido mudanças significativas da composição química do material em virtude de sua degradação térmica (TABELA 3). Esta mudança causou redução da densidade do material e, por consequência, um aumento no volume de fibras para se alcançar uma mesma massa de fibras para compor a relação de 25% em massa em relação a massa da matriz. Essa relação entre o aumento do nível de temperatura e o aumento da perda de massa de materiais lignocelulósicos foram também destacados por Boontra, Van Acker e Kegel (2007) e Silva (2012).

6.1.3 Absorção de água

A Figura 25 ilustra os valores médios de absorção de água obtidos para os compósitos em função dos diferentes níveis de tratamento térmico nas fibras de eucalipto.

Figura 25 - Absorção de água após 24 horas em compósitos, após passarem por tratamento térmico.



Foi observado efeito significativo do tratamento térmico das fibras de eucalipto sobre a absorção de água dos compósitos poliméricos. Os compósitos produzidos com as fibras tratadas termicamente à temperaturas de 170, 200 e 230°C diferenciaram estatisticamente do tratamento controle, tendo sido obtido aumento dos valores para as fibras tratadas a 170 e 200°C e diminuição dos valores para as fibras tratadas na temperatura de 230°C. Os compósitos produzidos com as fibras tratadas termicamente na temperatura de 140°C não apresentaram diferença significativa em relação aos compósitos produzidos com as fibras sem tratamento térmico.

Segundo Menezzi e Tomaselli (2006), Winandy e Krzysik (2007), Ashori e Sheshmani (2010) a absorção de água dos compósitos resulta da ligação de hidrogênio das moléculas de água com os grupos hidroxilas livres

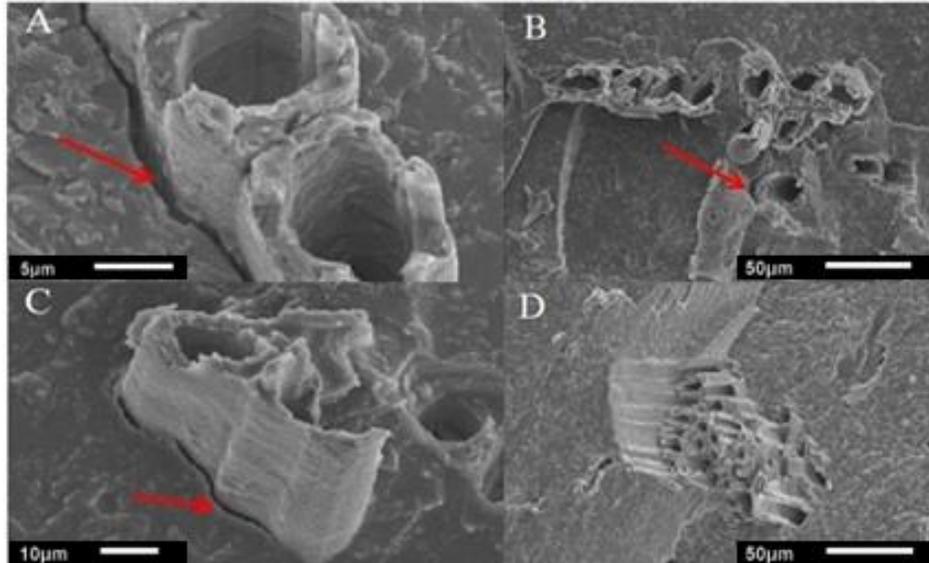
presentes nos materiais celulósicos da parede celular e da difusão de moléculas de água na interface do material de enchimento de matriz.

Assim, essa menor absorção de água dos compósitos na temperatura de 230°C pode ser atribuída, em parte, à maior degradação das hemiceluloses nessa temperatura, como foi descrito por meio da análise química (TABELA 2), pelo FTIR (FIGURA 13) e pelo aumento da cristalinidade de celulose à temperatura de 230°C, devido à degradação das regiões amorfas nas microfibrilas de celulose (TJEERDSMA; MILITZ, 2005).

Outro fator que afetou a absorção de água dos compósitos foi a melhoria da interface fibra-matriz. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciam essa maior ancoragem das fibras com a matriz em temperaturas de 230°C (FIGURA 26), comparada às demais temperaturas estudadas, o que resultou numa menor absorção de água pelo compósito. Essa melhor interface fibra-matriz pode estar relacionada à maior energia de superfície apolar das fibras, o que permite melhoria da ligação com a matriz (SHAZAD, 2012) e a remoção da umidade, o que é útil na melhoria da ligação interfacial entre as fibras e a matriz, uma vez que a água na superfície da fibra atua como um agente de separação na interface fibra-matriz (BLEDZKI; GASSAN, 1999).

A união da diminuição da higroscopicidade das fibras e a melhoria da interface fibra-matriz permitiu a redução de 40,30% dos valores de absorção de água dos compósitos.

Figura 26 - Superfície de fratura do compósito reforçado com 25% de fibra de eucalipto tratadas termicamente: A – 140°C, B- 170°C, C- 200°C, D- 230°C.



A questão de que apenas as fibras modificadas na temperatura de 230°C promoveram redução significativa da absorção de água dos compósitos, enquanto as fibras modificadas nas temperaturas de 170 e 200°C proporcionaram aumento dos valores, pode estar associada ao fato de que, em níveis mais baixo de tratamento térmico, ocorre uma abertura da estrutura anatômica com as rupturas geradas entre as ligações das microfibrilas (BAPTISTA; MULINARI, 2016). Este efeito deixa o material mais poroso pela degradação das hemiceluloses e extrativos (MOHEBBY; SANAEI, 2005; ESTEVES; PEREIRA, 2009), além de expor mais os grupos hidroxilas. Com efeito, a 230°C ocorre uma maior degradação dos grupos hidroxilas e melhoria da interface, conforme ilustra a Figura 27.

6.2 Propriedades mecânicas

Nesse item serão descritas os resultados das propriedades mecânicas dos compósitos tratados termicamente.

6.2.1 Resistência à flexão

As Figuras 27 e 28 ilustram, respectivamente, os valores médios de Módulo de elasticidade(MOE) e Módulo de ruptura (MOR) à flexão estática obtidos para os compósitos, em função dos diferentes níveis de tratamento térmico nas fibras de eucalipto.

Figura 27 - Efeito do tratamento térmico sobre o módulo de elasticidade de compósitos poliméricos com fibras de eucalipto.

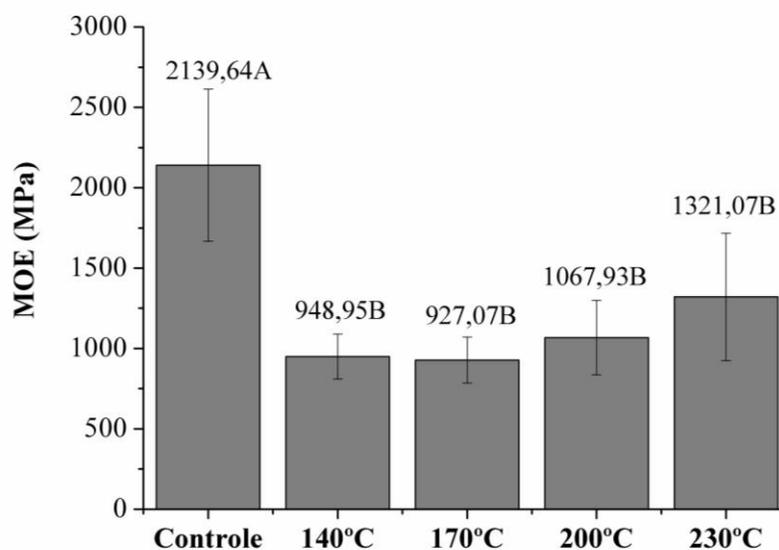
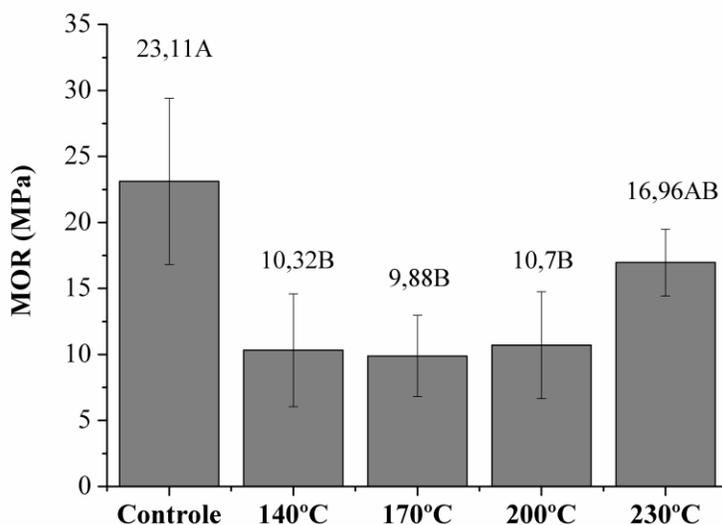


Figura 28 - Efeito do tratamento térmico sobre o módulo de ruptura de compósitos poliméricos com fibras de eucalipto



Houve efeito significativo do nível de tratamento térmico das fibras de eucalipto sobre as propriedades de Módulo de elasticidade e Módulo de ruptura à flexão estática dos compósitos avaliados. Para a propriedade de Módulo de elasticidade à flexão estática observou-se redução significativa dos valores com a realização do tratamento térmico. Não houve diferença do MOE quando comparado os níveis de tratamento térmico. Para a propriedade de Módulo de ruptura houve diferença estatística entre os tratamentos, sendo que para os níveis de tratamento térmico de 140, 170 e 200°C foi observada redução significativa dos valores. Não foi observada diferença estatística entre os compósitos produzidos com as fibras sem tratamento térmico e as fibras tratadas termicamente a 230°C.

De modo geral, as modificações químicas e anatômicas da madeira e de suas fibras, resultantes do tratamento térmico, acarretam alterações das suas propriedades mecânicas, reduzindo os seus valores (KUBOJIMA; OKANO; OHTA, 2000; PAUL; OHLMEYER; LEITHOFF, 2007). Peters e Still (1979), afirmam que entre 150 e 240°C ocorre uma degradação gradual de alguns constituintes da fibra, promovendo a despolimerização, hidrólise, oxidação, desidratação e descarboxilação, e levando à degradação da fibra e diminuição da sua resistência mecânica e, conseqüentemente, do compósito produzido.

Observa-se que, para os compósitos produzidos com as fibras tratadas termicamente na temperatura de 230°C, ocorreu a melhoria dos valores médios, fazendo com que a propriedade de MOR ficasse estatisticamente igual ao tratamento controle. Este fato está associado à melhor ancoragem da resina na fibra de eucalipto (FIGURA 26) devido à modificação da energia de superfície e da menor umidade, permitindo assim o rompimento da fibra (FIGURA 26 D) ao invés do seu descolamento. Outra questão que pode ter permitido a melhoria das propriedades dos compósitos produzidos com as fibras tratadas termicamente a 230°C é o aumento da cristalinidade do material, uma vez que Esteves e Pereira (2009) inferiram que o módulo de elasticidade e o módulo de ruptura aumentam com o aumento da cristalinidade da celulose e com a redução do conteúdo de umidade.

6.2.2 Resistência ao impacto e à Tração

As Figuras 29 e 30 ilustram os valores médios de resistência ao impacto e tração, respectivamente, obtidos para os compósitos em função dos diferentes níveis de tratamento térmico nas fibras de eucalipto.

Figura 29 - Efeito do tratamento térmico sobre a resistência ao impacto de compósitos poliméricos com fibras de eucalipto.

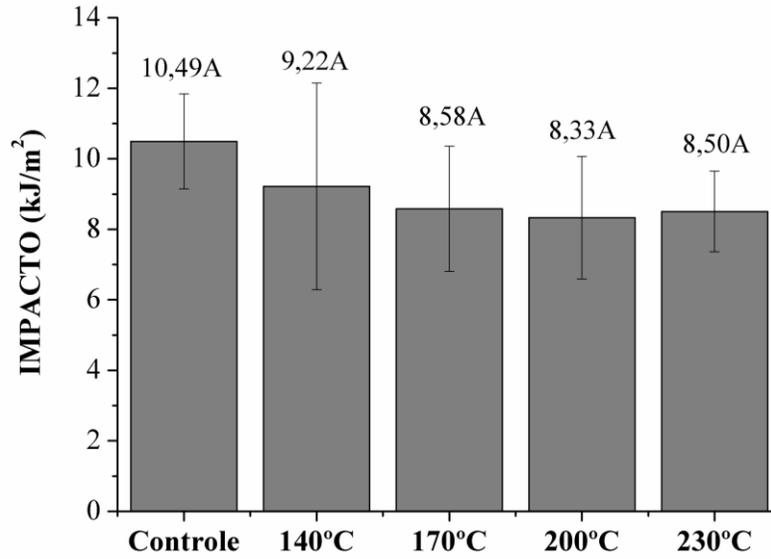
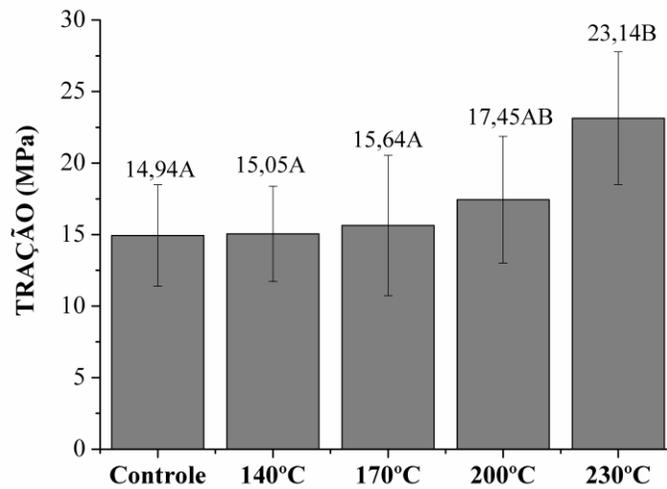


Figura 30 - Efeito do tratamento térmico sobre a resistência à tração de compósitos poliméricos com fibras de eucalipto.

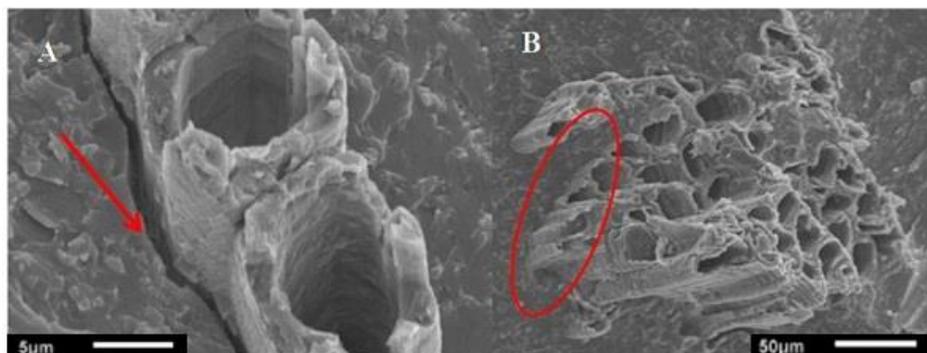


Não houve efeito significativo do tratamento térmico sobre a resistência ao impacto dos compósitos poliméricos com fibras de eucalipto. No entanto, para a resistência à tração, o nível de tratamento térmico das fibras de eucalipto afetou de forma significativa os compósitos.

Os compósitos produzidos com as fibras tratadas termicamente a 230°C obtiveram os melhores resultados, apresentando igualdade estatística com os compósitos produzidos com as fibras tratadas termicamente a 200°C e diferença estatística com os demais tratamentos avaliados. Não houve diferença estatística para a resistência a tração, quando comparados os compósitos produzidos sem tratamento térmico e aqueles tratados termicamente a 140°C, 170°C e 200°C.

Este aumento na tração pode ser atribuído à melhor ligação interfacial fibra-matriz por causa da remoção de umidade e aumento da energia de superfície das fibras tratadas a 230°C. A Figura 31 ilustra as interfaces fibra-matriz dos compósitos produzidos com fibras sem tratamento e com tratamento a 230°C.

Figura 31 - Interface fibra/matriz do compósito sem tratamento (A) e tratado a 230°C (B).



Outra questão que pode ter permitido a melhoria das propriedades dos compósitos produzidos com as fibras tratadas termicamente a 230°C é o aumento da cristalinidade do material. Cao, Sakamoto e Goda (2007), ao avaliar o efeito do tratamento térmico sobre as propriedades de tração das fibras de Knaf, observaram que houve aumento da cristalinidade das fibras tratadas termicamente quando comparadas às que não receberam nenhum tipo de tratamento. Esse incremento contribuiu para o aumento da tração da fibra tratada termicamente. No mesmo sentido, Rong et al. (2001), ao avaliar as propriedades de compósitos produzidos com fibras de sisal tratadas a 150°C em matriz epóxi, concluíram que o tratamento térmico aumentou a cristalinidade da fibra em relação as que não receberam tratamento, proporcionando aumento da resistência à tração dos compósitos, assim como o observado nesse estudo com as fibras tratadas a 230°C.

7 CONCLUSÃO

O nível de reforço com fibras de eucalipto não afetou significativamente as propriedades de densidade, módulo de elasticidade e módulo de ruptura à flexão estática. Para a propriedade de resistência à tração e ao impacto, não foi observada influência direta do nível de reforço sobre os valores de resistência, apenas uma queda dos valores com a adição de fibras vegetais. A absorção de água não alterou de padrão com até 25% de adição de fibras, tendo aumentado de forma destacada com a adição de 30% de fibras.

O tratamento térmico aplicado nas fibras de eucalipto promoveu a ocorrência de alterações significativas na composição química e anatômica das mesmas, o que resultou em alterações nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos.

A temperatura de 230°C é a mais indicada para o tratamento das fibras de eucalipto para a produção de compósitos poliméricos com a matriz de poliéster insaturada, permitindo a diminuição da densidade e da absorção de água, e melhoria da propriedade de tração dos compósitos. Não houve efeito desse tratamento sobre o Módulo de ruptura à flexão estática e impacto, contudo, foi observada a redução do módulo de elasticidade à flexão estática.

Contudo, recomenda-se a avaliação da associação dos níveis de tratamento térmico sobre as propriedades de compósitos poliméricos produzidos com outros métodos de processamento, visando a redução dos defeitos de fabricação e a melhoria das suas propriedades.

REFERÊNCIAS

ADAMIAN, R. **Novos materiais**: tecnologias e aspectos econômicos. Rio de Janeiro: Ed. UFRJ, 2009.

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J.; CHANDRASSHEKHARA, K. **Analysis and performance of fiber composites**. New York: J. Wiley, 2006.

AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 10, p. 1729-1738, 2011.

AKGÜL, M. et al. Wettability and surface roughness characteristics of medium density fiberboard panels from rhododendron ponticum biomass. **Maderas: Ciencia y Tecnología**, Concepción, v. 14, n. 2, p. 185-193, Jan. 2012.

AKIL, M. F. et al. Kenaf fiber reinforced composites: a review. **Materials and Design**, Surrey, v. 32, n. 8-9, p. 4107-4121, Sept. 2011.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L.Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1200**: Test method for Viscosity by Ford Viscosity. Philadelphia, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D570**: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. West Conshohocken, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-01**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790**: Standard Test Method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. West Conshohocken, 2000.

ANGRIZANI, C. C. et al. Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos com poliéster. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** São Paulo: IPEN, 2006.

ARANTES, V.; SADDLER, J. N. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. **Biotechnology for Biofuels**, Vancouver, v. 3, n. 4, Feb. 2010. Disponível em: <<http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/4>>. Acesso em: 12 ago. 2015.

ARAÚJO, J. R. de. **Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção**. 2009. 141 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ASHORI, A.; SHESHMANI, S. Hybrid composites made from recycled materials: moisture absorption and thickness swelling behavior. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 12, p. 4717-4720, Jun. 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**: Madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941-02**: Determinação da densidade básica em madeira. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2003b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853**: Madeira: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989**: Pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário estatístico da ABRAF 2014**: ano base 2012. Brasília, DF: ABRAF, 2013.

AYRILIMIS N., JARUSOMBUTI S., FUEANGVIVAT, V. P. Effect of thermal-treatment of wood fibers on properties of flat pressed wood plastic composit. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 96, n. 5, p. 818-822, May 2011.

AZIZ, S. H. et al. Modified polyester resins for natural fibre composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 65, n. 3-4, p. 525-535, 2005.

BADHAN, A. K. et al. Production of multiple xylanolytic and cellulolytic enzymes by thermophilic fungus *Myceliophthora* sp. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, n. 3, p. 504-510, Feb. 2007.

BALÀZSY, A. T.; EASTOP, D. **Chemical principles of textile conservation**. [Abingdon: Routledge], 1999.

BAPTISTA, C. A. R. P.; MULINARI, D. R. Mechanical behaviour of polypropylene reinforced sugarcane bagasse fibers composites. **Procedia Engineering**, [Amsterdam], v. 10, p. 2046-2051, 2016.

BHUIYAN, M. T. R.; HIRAI, N. Changes in crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. **Journal of Wood Science**, [Berlin], v. 46, n. 6, p. 431-436, Dec. 2000.

BLEDZKI, A. K.; FARUK, O.; HUQUE, M. Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, New York, v. 41, n. 3, p. 435-451, 2002.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 24, n. 2, p. 221-274, May 1999.

BOGOEVA-GACEVA, G. et al. Natural fiber eco-composites. **Polymer Composites**, Brookfield, v. 28, n. 1, p. 98-107, Jan. 2007.

BOONSTRA, M. J.; TJEERDSMA, B. Chemical analysis of heat treated softwoods. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 64, n. 3, p. 204-211, 2006.

BOONSTRA, M. J.; VAN ACKER J.; KEGEL, E. The effect of a two-stage heat treatment process on the mechanical properties of full construction timber. **Wood Material Science and Engineering**, [Milton Park], v. 2, n. 3-4, p. 138-146, 2007.

BOSCHETTI, W. T. N. et al. Características anatômicas para produção de celulose do lenho de reação de árvores inclinadas de eucalipto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 50, n. 6, p. 459-467, jun. 2015.

BOURGOIS, J.; GUYONNET, R. Characterization and analysis of terrified Wood. **Wood Science and Technology**, New York, v. 22, n. 2, p. 143-155, 1988.

BRASKEM. **Glossário de termos aplicados à Polímeros**. Boletim, n. 8 PVC, 2002.

BRÍGIDA, A. I. S. et al. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 4, p. 832-838, 2010.

BRITO, J. O. et al. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, submetida a diferentes temperaturas de termorreificação. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 182-188, abr./jun. 2006.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963.

BUNSELL, A. R. Oxide fibers for high-temperature reinforcement and insulation. **JOM: The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**, Warrendale, v. 57, n. 2, p. 48-51, Feb. 2005.

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

CALLISTER JÚNIOR; W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an Introduction**. New York: J. Wiley; New Jersey: Hoboken, 2007.

CALLISTER, W. D. **Fundamentals of materials science and engineering**. 5. ed. New York: J. Wiley, 2001.

CAMPBELL, M. D.; COUTTS, R. S. P. Wood Fibre-reinforced cement composites. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 15, p. 1962-1970, 1980.

CAMPINHOS JÚNIOR., E. Sustainable plantations of high-yield *Eucalyptus* trees for production of fiber: the Aracruz case. **New Forests**, Dordrecht, v. 17, n. 1, p. 129-143, Jan. 1999.

CANDAN, Z. et al. Wettability and surface and roughness of thermally modified plywood panels. **Industrial Crops and Products**, [Amsterdam], v. 36, n. 1, p. 434-4336, Mar. 2012.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Arttliber, 2006.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Arttliber, 2004.

CAO, Y.; SAKAMOTO, S.; GODA, K. Effects of heat and alkali treatments on mechanical properties of kenaf fibers. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, 16., 2007, Kyoto. **Proceedings...** Kyoto: Japan Society for Composite Materials, 2007.

CARVALHO, A. Resinas aplicadas à indústria de celulose e papel. **O papel**, [s.n.], p. 36, 2008.

CARVALHO, L. H. de; CAVALCANTI, W. S. Propriedades Mecânicas de Tração de Compósitos Poliéster/Tecidos Híbridos Sisal/Vidro. **Polímeros**, São Carlos, v. 16, n. 1, p. 33-37, 2006.

CHAWLA, K. **Composite materials**: science and engineering. New York: Springer-Verlag, 1998.

CHAWLA, K. K. **Composite materials**: science and engineering. New York: Springer-Verlag, 1987.

CHOW, S. Z. Infrared Spectral Characteristics and Surface Inactivation of Wood at high temperatures. **Wood Science and Technology**, New York, v. 5, n. 1, p. 27-39, 1971.

CHUNG, D. D. L. **Composite materials**. 2. ed. Berlin: Springer, 2010.

CHUNG, D. D. L. Dispersion of short fibers in cement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, New York, v. 17, n. 4, p. 379-383, 2005.

CLEMONS, C. M.; CAULFIELD, D. F. Wood flour. In: XANTHOS, M. (Ed.). **Functional fillers for thermoplastics**. New York: J. Wiley-Verlag, 2005. cap. 15, p. 249-270.

CORRÊA, A. C. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA**. 2010. 153 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

COSTA, D. S. et al. Laminados de matriz polimérica e fibras de bambu contínuas e alinhadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2015, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Blucher, 2015. p. 14234-14241.

DHAKAL, H. N.; ZHANG, Z. Y.; RICHARDSON, M. O. W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fiber reinforced unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, n. 7-8, p. 1674-1683, June 2007.

DOGU, D. et al. Microscopic investigation of defects in thermally compressed poplar wood panels. **Maderas: Ciencia y tecnología**, Concepción, v. 18, n. 2, abr. 2016.

ESTEVES, B. et al. Heat- Induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. **Wood Science and Technology**, New York, v. 42, p. 369-384, 2008.

ESTEVES, B. M.; PEREIRA, H.M. Wood modification by heat treatment: a review. **BioResources**, Raleigh, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2008.

ESTEVES, B.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. **Holzforschung**, Berlin, v. 62, n. 3, p. 344-351, May 2008.

ESTEVES, B.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **BioResources**, Raleigh, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure and reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FEUGHELMAN, M. The sorption of water by dry keratin fibers in atmospheres above 90% R.H. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 2, n. 5, p. 189-191, Sept./Oct. 1959.

FIDELIS, M. E. A. et al. The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. **Journal of Materials Research and Technology**, New York, v. 2, n. 2, p. 149-157, Apr./June 2013.

FIGUEROA, M. J. M.; MORAES, P. D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 157-174, out./dez. 2009.

FORLIN, F. S.; FARIA, A. F. Recycling of plastic packaging. **Polymers**, [S.l.], v. 12, p. 1-10, 2002.

FRANCO, F. J. P. **Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz de epóxi: estudo do efeito do tramento da Fibra**. 2010. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

FREITAS, P. C. et al. Efeito da disponibilidade hídrica e da aplicação de potássio e sódio nas características anatômicas do lenho juvenil de *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 39, n. 2, p. 405-416, 2015.

GARCIA, A. R.; CLOUTIER, A.; RIEDL, B. Dimensional stability of MDF panels produced from heat-treated fibres. **Holzforschung**, Berlin, v. 60, p. 278-284, 2006.

GARSIDE, P.; WYETH, P. Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy-Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance. **Studies in Conservation**, London, v. 48, n. 4, p. 269-275, 2003.

GASSAN, J. A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of natural fibre composite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 33, p. 369-374, Mar. 2002.

GHLEN, L. R. **Efeito da Utilização de Fibras Lignocelulósicas (açá e caraurá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado**. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GOMES, T. S.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Substituição da fibra de vidro por fibra de bananeira em compósitos de polietileno de alta densidade. Parte 1. Avaliação Mecânica e Térmica. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 2, p. 206-211, 2013.

GUIMARÃES JUNIOR, M. et al. Caracterização físico-química de fibras e polpas de bambusavulgaris schrad. para utilização em compósitos poliméricos. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, Caracas, v. 33, n. 1, jun. 2013.

HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 91, n. 2, p. 393-397, Feb. 2006.

HILL, C. A. S. **Wood modification**: chemical, thermal and other processes. Chichester: J. Wiley, 2006.

HILLIG, E. **Viabilidade técnica de produção de compósitos de polietileno (HDPE) reforçados com resíduos de madeira e derivados das indústrias moveleiras**. 2006. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal)- Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

HON, D. N. S Pragmatic aproceres to utilization of natural polymers: challengens and opportunities. In: FROLLINE, E.; LEÃO A.; MATTOSO L. H. C. **Natural polymers and agrofibers based composites**. São Carlos: EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, 2000. p. 1-14.

INARI, G. N. et al. Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v.94, p. 365-368, 2009.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Anuário Estatístico IBÁ 2015**. Brasília: IBÁ, 2014.

JESUS, M. S. de et al. Forno macro ATG: estudo do fluxo gasoso no processo da pirólise da madeira de Eucalyptus. **Revista Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 6, n. 3, p. 269-274, 2015.

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros**, São Carlos, v. 9, n. 4, p. 136-141, out./dez. 1999.

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 9, n. 4, p. 136-140, 1999.

KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAU, A. Durability of heat treated wood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, Berlin, v. 60, n. 1, p. 1-6, Feb. 2002.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. **Wood and cellulotics**: industrial utilization, biotechnology, structure and properties, ellishorwood. Chichester: E. Horwood, 1987.

KOCAEFE, D.; PONCSAK, S.; BOLUK, Y. Effect of thermal treatment on the mechanical composition and mechanical properties of Birch and Aspen. **BioResource**, Raleigh, v. 3, n. 2, p. 517-537, 2008.

KORKUT, S.; HIZIROGLU, S. Effect of heat treatment on mechanical properties of hazelnut wood (*Coryluscolurna* L.). **Materials and Design**, Surrey, v. 30, n. 5, p. 1853-1858, May 2009.

KOŠÍKOVÁ, B.; HRICOVINI, M.; COSETINO, C. Interaction of lignin and polysaccharides in beech wood (*Fagus sylvatica*) during drying processes. **Wood Science and Technology**, New York, v. 33, n. 5, p. 373-380, Nov. 1999.

KUBOJIMA, Y.; OKANO, T.; OHTA, M. Bending strength and toughness of heat-treated wood. **Wood Science and Technology**, New York, v. 46, n. 1, p. 8-15, 2000.

KURUVILLA, J.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, [S.l.], v. 37, n. 23, p. 5139-49, 1996.

LANDESMANN, A. et al. **análise termo-mecânica de estruturas de madeira submetidas a altas temperaturas**: materiais, métodos e modelos numéricos. Relatório de Pesquisa. Departamento de Engenharia Civil Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

LEÃO, R. M. **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno**. 2012. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânica)-Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais**: ciência e tecnologia. São Paulo: Blucher, 2006.

LEWIN, M.; GOLDENSTEIN, I. **Wood structure and composition**. New York: Marcel Dekker, 1991. (Internacional fiber science and technology series, 11).

LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Carbohydrate reactions during hightemperature steam treatment of aspen wood. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v. 125, n. 3, p. 175-188, June 2005.

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.

LI, Y.; MAI, Y.-W.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 60, n. 11, p. 2037-2055, Aug. 2000.

MALLICK, P. K. **Fiber-reinforced composites**: materials, manufacturing, and design. 3rd. ed. Dearborn: University of Michigan-Dearborn, 2007.

MANAF, M. E. A. et al. Chemical modification of kenaf fibres. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 61, n. 10, p. 2023-2025, Apr. 2007.

MARINHO, N. P. et al. Caracterização física e térmica de compósito de poliuretano derivado de óleo de mamona associado com partículas de bambu. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 2, p. 201-205, 2013.

MARINUCCI, G. **Materiais compósitos poliméricos**: fundamentos e tecnologia. São Paulo: Artliber, 2011.

MASUELLI, A. M. Introduction of fibre-reinforced polymers – polymers and composites: concepts, properties and processes. In: _____. **Fiber reinforced polymers – The technology applied for concrete repair**. Rijeka: Intech, 2013.

MATTEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials**: engineering and science. London: Chapman & Hall, 1994.

MENEZZI, C. H. S. del; TOMASELLI, I. Contact thermal post-treatment of oriented strandboard to improve dimensional stability: a preliminary study. **Holz als Roh-und Werkstoff**, Berlin, v. 64, p. 212-217, 2006.

MESCHEDÉ, D. K. et al. Efeitos do *Glyphosate* nos Teores de Lignina, Celulose e Fibra em *Brachiariadecumbens*. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 10, n. 1, p. 57-63, jan./abr., 2011.

MIRANDA, B. H. S. et al. Poliéster hiperramificado: síntese por uma rota simples, caracterização e avaliação como modificador de impacto de uma resina epóxi. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 10, n. 3, p. 159-166, 2015.

MIRANDA, C. S. et al. Thermal, mechanical and morphological properties of composites developed from glycerol and dicarboxylic acids reinforced with piassava fiber. **Macromolecular Symposia**, Heidelberg, v. 319, n. 1, p. 74-82, Sept. 2012.

MITSUI, K.; INAGAKI, T.; TSUCHIKAWA, S. Monitoring of hydroxyl groups in wood during heat treatment using NIR spectroscopy. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n. 1, p. 286-288, 2008.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. [Milton Park]: CRC Press, 2005.

MOHEBBY, A.; ILBEIGHI, F.; NAJAFI, S.K. Influence of hydrothermal modification of fibres on some physical and mechanical properties of medium density fibreboard (MDF). **Holz als Roh-und Werkst**, Berlin, v. 66, n. 3, p. 213-218, June 2008.

MOHEBBY, B.; SANAEI, I. Influences of the hydro-thermal treatment on physical properties of beech wood (*Fagus orientalis*). In: ANNUAL MEETING BANGALORE, 36., Bangalore, 2005. **Proceedings...** [S.l: s.n.], 2005. p. 24-28.

MOKFIENSKI, A. et al. Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibras. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 2003, Viçosa, MG. **Colóquio...** Viçosa, MG:[s.n.], 2003. P. 15-38.

MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; ABREU, H. S. Compositional analysis of the lignin of eucalyptus urophylla treated with JA e 2,4-D. **Biochemistry and Biotechnology Reports**, Londrina, v. 1, n. 2, p. 48, 2012.

MOREIRA, W. **Compósitos I: materiais, processos, aplicações, desempenhos e tendências**. São Paulo: ABMACO, 2008.

MOURA, L. F. **Aspectos da usinagem e do acabamento de madeiras tratadas pelo processo de termorreificação**. Relatório apresentado à Fapesp (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), Piracicaba, 2007.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSEL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibres by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 84, n. 12, p. 2222-2234, June 2002.

NABI SAHEB D.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: a review. **Advances in Polymer Technology**, New York, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999.

NASSEH, J. **Barcos: métodos avançados de construção em composites**. Rio de Janeiro: J. Nasseh, 2007.

NISHINO, T. Natural fibre sources. In: BAILLIE, C. (Ed.). **Green Composites**. Cambridge: Wood Head, 2004. p. 49-80.

NOURBAKSH, A.; ASHORI, A. Preparation and properties of wood plastic composites made of recycled HDPE. **Journal of Composite Materials**, Lancaster, v. 43, n. 8, p. 877-883, Apr. 2009.

NOURBAKSH, A.; ASHORI, A. Wood plastic composites from agro-waste materials: Analysis of mechanical properties. **Bioresource Technology**, Raleigh, v. 101, n. 7, p. 2525-2528, Apr. 2010.

OKSMAN, K.; BENGTSSON, M. Wood fiber thermoplastic composites: processing, properties and future developments. In: FAKIROV, S.; BHATTACHARYYA, D. (Ed.). **Engineering biopolymers: homopolymers, blends and composites**. New York: Carl Hanser Verlag, 2007. p. 655-671.

OLIVEIRA, M. S. P.; FARIA NETO, J. T.; PENA, R. S. Açaf: técnicas de cultivo e processamento. In: SEMANA DA FRUTICULTURA, FLORICULTURA E AGROINDÚSTRIA, 7., 2007, Belém. **Anais...** Fortaleza: Instituto Frutal, 2007.

OSSWALD, T. A.; MENGES, G. **Materials science of polymers for engineers**. New York: Carl Hanser Verlag, 1996.

OZDEMIR, F. et al. Improving dimensional stability of inject molded wood plastic composites using cold and hot water extraction methods. **Maderas: Ciencia y Tecnologia**, Concepción, v. 16, n. 3, p. 365-372, June 2014.

PATRA, A. et al. Electrical and mechanical properties of the potassium permanganate treated short sisal fiber reinforced epoxy composite in correlation to the macromolecular structure of the reinforced fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 128, p. 1011-1019, 2013.

PAUL, W.; OHLMEYER, M.; LEITHOFF, H. Thermal modification of OSB-strands by a one-step heat pre-treatment – Influence of temperature on weight loss, hygroscopicity and improved fungal resistance. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlin, v. 65, p. 57-63, 2007.

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

PETTERSEN, R. C. The chemical composition of wood. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **The chemistry of solid wood**. Washington: American Chemical Society, 1984. p. 76-81.

PICKERING K. L.; ARUAN EFENDY, M. G.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kindling, v. 83, p. 98-112, Apr. 2016. Special issue.

PONCSÁK, S. et al. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betulapapyrifera*). **Wood Science Technology**, [S.l.], v. 40, n. 8, p. 647-663, Dec. 2006.

POTHAN L. A.; THOMAS S. Effect of hybridization and chemical modification on the water- absorption behavior of banana fiber-reinforced polyester composites. **Composites, Science and Technology**, Barking, v. 63, p. 203-293, 2004.

PRIADI, T.; HIZIROGLU, S. Characterization of heat treated wood species. **Materials and Design**, Surrey, v. 49, p. 575-82, Aug. 2013.

QUAN, Z. et al. Additive manufacturing of multi-directional preforms for composites: opportunities and challenges. **Materials Today**, Kidlington, v. 18, n. 9, p. 503-512, Nov. 2015.

RAJ, R. G.; KOKTA; B. V. Mechanical properties of surface-modified cellulose fiber-thermoplastic composites. In: _____. **Emerging technologies for materials and chemicals from biomass**. Washington: ACS, 1992. cap. 6, p. 76-87.

RAMÍREZ, M. G. L. **Caracterização de Biocompósitos de Amido Termoplástico Reforçados com Fibra de Coco Verde**. 2011. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artiber, 2011.

RIBEIRO, F. de A.; ZANI FILHO, J. Variação da densidade básica da madeira em espécies/procedências de *Eucalyptusspp*. **IPEF**, Piracicaba, n. 46, p. 76-85, jan./dez., 1993.

RODRIGUES, J. Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais da Amazônia fabricados por infusão. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 4, p. 946-960, out./dez. 2015. ~~2016~~.

RODRIGUES, S. C.; PEIXOTO, J. A. A.; XAVIER, L. S. Formação de cadeia verde de suprimento a partir da gestão sustentável de resíduos industriais – Um exemplo no setor de reciclagem. **Revista Eletrônica Sistemas & Gestão**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 44-57, 2013.

RONG, M. Z. et al. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 61, n. 10, p. 1437-1447, 2001.

ROUSSET, P. **Choixet validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température: de la micro-particule au bois massif**. 2004. 203 p. Tese (Spécialité Sciences forestières et du bois)-École Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts, 2004.

ROWE, E. H. Developments in improved crack resistance of thermoset resins and composites. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS, 37., 1979, New Orleans. **Proceedings...** New Orleans: [s.n.], 1979.

ROWELL, R. M. et al. Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. **Lignocellulosic-plastic composite**. São Paulo: USP, 1997. p. 23-51.

Rowell, S. et al. Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 76, n. 11, p. 1652-1661, 2000.

SALCA, E. A.; HIZIROGLU, S. Evaluation of hardness and surface quality of different wood species as function of heat treatment. **Materials and Design**, Surrey, v. 62, p. 416-423, Oct. 2014.

SANADI, A. R. et al. Recycled newspaper fibers as reinforcing fillers in thermoplastics: Part I-Analysis of tensile and impact properties in polypropylene. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 13, n. 1, p. 54-67, 1994.

SANADI, A. R. et al. Renewable agricultural fibers as reinforcing fillers in plastic: mechanical properties of kenaf fiber-polypropylene composites.

Industrial & Engineering Chemistry Research, Washington, v. 34, n. 5, p. 1889-1896, May 1995.

SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. F. Transcrystalline interphases in natural fibre-PP composites: effect of coupling agent. **Composite Interfaces**, Zeist, v. 7, n. 1, p. 31-43, 2000.

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, Oct. 2010.

SANTOS, E. F. et al. Extrusão de Compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco: Efeito da Temperatura e Agentes de Acoplamento. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. 3, p. 215-220, 2010.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da Palha de Cana de Açúcar para Produção de Etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SENA NETO, A. R. et al. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Journal of Industrial Crops and Products**, [Amsterdam], v. 43, p. 529-537, May 2012. 2013.

SGRICCIA, N.; HAWLEY, M. C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kindling, v. 39, n. 10, p. 1632-1637, 2008.

SHAHZAD A. Effects of Fibre Surface Treatments on Mechanical Properties of Hemp Fibre Composites. **Composite Interfaces**, Zeist, v. 18, n. 9, p. 737-754, Dec. 2011.

SHAHZAD, A. Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of hemp fiber composites. **Composite Interfaces**, Zeist, v. 18, n. 9, p. 737-754, Dec. 2011.

SILAEX. **Imagem de poliéster insaturado**. 2015. Disponível em: <<http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm>>. Acesso em: 24 set. 2015.

SILVA, M. R. **Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de Eucalipto Citriodora e Pinus Taeda**. 2012. 223 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)-Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2012.

- SILVA, M. R. et al. Permeability measurements of Brazilian Eucalyptus. **Materials Research**, São Carlos, v. 13, n. 3, p. 281-286, 2005.
- SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- SILVA, R. L.; PAOLI, M. A. de; SPINACÉ, M. A. S. Envelhecimento Ambiental de Compósitos de Polipropileno com Fibras de Curauá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12., 2013, Florianópolis. **Anais...** São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, 2013.
- SINGH, A. P.; SHARMA, M.; Singh, I. A review of modeling and control during drilling of fiber reinforced plastic composites. **Composites Part B: Engineering**, [Kidlington], v. 47, p. 118-125, Apr. 2013.
- SOUZA, S. F. **Produção de compósitos reforçados com fibras naturais:** macro e nano escalas. Botucatu: Universidade Estadual Paulista, 2010. Resumo de bolsa de pesquisa de mestrado.
- SREEKALA, M. S. et al. Water sorption kinetics in oil palm fibers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, New York, v. 39, n. 11, p. 1215-1223, June ~~2002~~ 2001.
- STUART, B. **Infrared spectroscopy**. New York: Wiley Online Library, 2004.
- TAJVIDI, M; TAKEMURA, A. Effects of Reprocessing on the Hygroscopic Behavior of Natural Fiber High-Density Polyethylene Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 122, n. 2, p. 1258-1267, Oct. 2011.
- THWE, M. M.; LIAO, K. Effects of environmental ageing on the mechanical properties of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. **Compos Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 33, n. 1, p. 43-52, Jan. 2002.
- TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F. de; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 12, n. 4, p. 228-239, 2002.
- TJEERDSMA, B. F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holz als Roh-und Werkst**, Berlin, v. 63, n. 2, p. 102-111, Apr. 2005.

UNSAL, O.; AYRILMIS, N. Variations in compression strength and surface roughness of heat treated Turkish river red gum. (*Eucalyptus camaldulensis*) wood. **Journal of Wood Science**, [Berlin], v. 51, n. 4, p. 405-409, Aug. 2005.

VAN DEL VELDE, K.; KIEKENS, P. Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites. **Composite Structures**, Oxford, v. 54, n. 2-3, p. 355-360, Nov./Dec., 2001.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciências dos Materiais**. São Paulo: E. Blucher, 2000.

VELOSO, Y. M. S. et al. Reutilização da fibra da casca do coco verde para produção de matéria prima industrial. **Cadernos de Graduação: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Aracaju, v. 1, n. 17, p. 91-98, outubro de 2013.

VERNOIS, M. Heat treatment of wood in France –State of the art. In: SPECIAL SEMINAR OF COST ACTION E22, 2000, Helsinki. **Proceedings...** Helsinki: [s.n.], 2000.

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.

WALLENBERGER, F. T.; WESTON, N. E. **Natural Fibers, Plastics and Composites**. New York: Springer, 2010.

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 61, n. 3, p. 216-220, 2003.

WINANDY, J. E.; KRZYSIK, A. M. Thermal degradation of wood fibres during hot pressing of MDF composites: part I. Relative effects and benefits of thermal exposure. **Wood and Fiber Science**, Madison, v. 39, n. 3, p. 450-461, 2007.

WINDEISEN, E.; WEGENER, G. Behaviour of lignin during thermal treatments of wood. **Industrial crops and products**, [Amsterdam], v. 27, n. 2, p. 157-162, Mar. 2008.

YAN, L.; CHOUW, N.; JAYARAMAN, K. Flaxfibre and its composites – A review. **Composites Part B: Engineering**, [Kidlington], v. 56, p. 296-317, Jan. 2013.

YANG, G. C. et al. Relation of modification and tensile properties of sisal fiber. **Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni**, Guangzhou, v. 35, p. 53-57, 1996.

YILDIZ, S.; GEZER, E. D.; YILDIZ, E. C. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. **Building and Environment**, Oxford, v. 41, n. 12, p. 1762-1766, Dec. 2006.

YUHAZRI, Y. M.; PHONGSAKORN, P. T.; SIHOMBING, H. A comparison process between vacuum infusion and hand lay-up method toward kenaf polyester composite. **International Journal of Basic & Applied Sciences**, Bremen, v. 10, n. 3, p. 54-57, 2010.

ZARATE, C. N.; ARANGUREN, M. I.; REBOREDO, M. M. Influence of fiber volume fraction and aspect ratio in resol-sisal composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 89, n. 10, p. 2714-2722, 2003.

ZHAO, X.; LI, R. K.Y.; BAI, S.-L. Mechanical properties of sisal fiber reinforced high density polyethylene composites: effect of fiber content, interfacial compatibilization, and manufacturing process. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 65, p. 169-174, Oct. 2014.