

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais



Dissertação

**Reforço de compósitos cimentícios aditivados com fibras de
eucalipto e de pinus, puras e com TEOS**

Alessandra Buss Tessaro

Pelotas, 2013

ALESSANDRA BUSS TESSARO

**REFORÇO DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS ADITIVADOS COM FIBRAS DE
EUCALIPTO E DE PINUS, PURAS E COM TEOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito para a obtenção de título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Margarete R. F. Gonçalves

Co-Orientador: Darci Alberto Gatto

Pelotas, 2013

ALESSANDRA BUSS TESSARO

**REFORÇO DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS ADITIVADOS COM FIBRAS DE
EUCALIPTO E DE PINUS, PURAS E COM TEOS**

Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Cristiane Pedrazzi (UFPel)

Prof. Dr. Rafael Beltrame (UFPel)

Pelotas, 22 de março de 2013.

AGRADECIMENTOS

À Margarete Gonçalves por toda ajuda e apoio para a realização deste trabalho. Obrigada por tudo, pela orientação e pelos conhecimentos passados.

Ao Darci Gatto por ter coorientado este trabalho.

À banca examinadora, Cristiane Pedrazzi e Rafael Beltrame, pela disponibilidade para avaliar a pesquisa.

Ao Edilson Pollnow por toda a ajuda na parte prática da pesquisa e na realização das análises.

À minha família pelo apoio e ajuda para realização deste trabalho.

Resumo

TESSARO, Alessandra Buss. **REFORÇO DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS ADITIVADOS COM FIBRAS DE EUCALIPTO, PURAS E COM TEOS**. 2013. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O avanço de pesquisas sobre as propriedades das fibras vegetais ampliaram as suas aplicações e auxiliaram na obtenção de novos produtos. As fibras vegetais por serem de baixa densidade comparadas a outras fibras, não-abrasivas, porosas, viscoelásticas, biodegradáveis, de fácil tratamento superficial e renováveis, passaram a ser utilizadas como reforço em diversos tipos de compósitos. Nos compósitos em matrizes de cimento a sua inserção favoreceu a leveza e melhorou as propriedades mecânicas dos produtos. O trabalho tem como objetivo avaliar o reforço de compósitos cimentícios aditivados com fibras de eucalipto e de pinus, puras e tratadas com TEOS (tetraetilortosilicato – sílica organofuncionalizada), a partir do conhecimento de suas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais. Para o desenvolvimento do trabalho foram obtidos comercialmente fibras de pinus, de eucalipto e o cimento de alta resistência inicial (CPV). As fibras foram caracterizadas quanto a sua absorção de água, puras e tratadas com TEOS, e morfologia (comprimento e largura) por microscopia óptica. Para a obtenção dos compósitos foram elaborados compósitos de cimento com adição de 2, 5 e 10% para as fibras de eucalipto e de pinus, úmidas, secas e com TEOS. Os compósitos foram caracterizados física e mecanicamente, através de ensaios de absorção de água, porosidade aparente e resistência à flexão a três pontos. Para os compósitos de melhor desempenho mecânico obteve-se imagens da interface, a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura e analisou-se a composição química, empregando a técnica de espectroscopia dispersiva de energia (EDS). O emprego do TEOS propiciou a redução do índice de absorção de água da fibra de eucalipto e a redução da porosidade nos compósitos. O preparo das fibras influenciou no reforço final do compósito. A morfologia da fibra de eucalipto e a baixa porosidade obtida nos compósitos com fibras com TEOS justificam os maiores valores de resistência mecânica obtidos. Comparativamente, a uma massa pura de cimento, os compósitos de cimento e fibras de eucalipto apresentam reforço à matriz cimentícia superior aos de cimento e fibras de pinus. Os compósitos que apresentaram os maiores reforços foram os constituídos com 2% de fibras, puras e com TEOS. Independente do tipo de fibra, o aumento da quantidade de fibras resulta em perda de resistência mecânica do compósito. O compósito com 2% de fibra de eucalipto com TEOS foi o que obteve o maior reforço com ganhos de 30,96% no valor da resistência a flexão a três pontos. A análise microestrutural mostrou que ocorreu interação das fibras de eucalipto e de pinus com a massa de cimento.

Palavras-chave: Fibras vegetais; Tratamento superficial; Resistência Mecânica; TEOS.

Abstract

TESSARO, Alessandra Buss. **REINFORCEMENT CEMENTITIOUS COMPOSITES ADDITIVES WITH FIBERS OF EUCALYPTUS, PURE AND WITH TEOS.** 2013. 73 f. Thesis(Master) - Graduate Program in Science and Materials Engineering of the Federal University of Pelotas, Pelotas.

The advancement of research on the properties of vegetable fibers expanded their applications and assisted in getting new products. The vegetable fibers are low-density compared to other fibers, non-abrasive, porous, viscoelastic, biodegradable, of easily surface treatment and renewable, started to be used as reinforcement in many kinds of composite materials. In the cement matrix composites its insertion favored the light weight and improved the mechanical properties of the products. The study aims to evaluate the reinforcement cementitious composites additives with fibers of eucalyptus and pine, pure and treated with TEOS (tetraethylorthosilicate - organically modified silica), from the knowledge of their physical, mechanical and microstructural properties. For the development of this work were obtained commercially fibers pine, eucalyptus and high early resistance cement (CPV). The fibers were characterized for their water absorption, pure and treated with TEOS and morphology (length and width) by optical microscopy. In order to obtain the composite, cement composites were prepared with addition of 2, 5 and 10% for fibers of eucalyptus and pine, humid, dry and with TEOS. The composites were characterized physically and mechanically by testing water absorption, porosity and bending resistance at three points. For the composites with best mechanical performance it was obtained images of the interface, from the electronic microscopy scanning technique and analyzed the chemical composition, employing the technique of energy dispersive spectroscopy (EDS). The use of TEOS provided to reduce the rate of water absorption of eucalyptus fibers and the reduction of the porosity in the composite. The preparation of the fibers influence the final reinforcement of the composite. The morphology of eucalyptus fiber and low porosity obtained on TEOS composites with fibers account for the higher mechanical resistance values obtained. Compared to a pure mass of cement, cement composites and eucalyptus fibers exhibit higher reinforcement to the cement matrix to the cement and fibers of pine. The composites with highest reinforcements were made with 2% fiber, pure and with TEOS. Regardless of the type of fiber, increasing the amount of fiber results in a loss of mechanical resistance of the composite. The composite with 2% eucalyptus fiber with TEOS was the one that got the biggest boost with gains of 30.96% on the value of bending resistance at three points. Microstructural analysis showed that there was interaction of the fibers of eucalyptus and pine with the cement paste.

Keywords: vegetal fibers, surface treatment; Mechanical Strength; TEOS.

Lista de Figuras

Figura 1	Constituição estrutural de uma fibra vegetal.....	14
Figura 2	Composição química das madeiras.....	16
Figura 3	Estruturação de formatação de uma fibra de celulose a partir da polimerização da glicose.....	16
Figura 4	Fases dispersas.....	30
Figura 5	Classificação de compósitos.....	30
Figura 6	Desenho esquemático da região da interface entre fibra e matriz.....	33
Figura 7	Comprimento das fissuras na matriz com fibras.....	35
Figura 8	Representação das tensões de cisalhamento na interface fibra-matriz após desligamento parcial da fibra.....	37
Figura 9	Representação das zonas de transferências de tensões ao longo de uma fissura na interface fibra-matriz.....	38
Figura 10	Representação esquemática do arranjo ou orientação de fibras em compósitos.....	40
Figura 11	Ensaio de resistência à flexão a três pontos.....	50
Figura 12	Micrografias das fibras vegetais por microscopia óptica, aumentado de 10x.....	52
Figura 13	Formação de trama de fibras de polpa de pinus.....	57
Figura 14	(a) Micrografia da massa de cimento CPV-ARI obtida por MEV, aumentado 2000x; (b) Gráfico representativo da composição química da massa de cimento puro, obtido por Espectrometria por Energia Dispersa (EDS), por meio de microsonda acoplado ao MEV.....	61
Figura 15	(a) Micrografia do compósito aditivado com 2% de fibras de eucalipto tratada com TEOS, aumento de 500x. (b) Gráfico representativo da composição química da interface do compósito aditivado com 2% de fibras de eucalipto tratada com TEOS, obtido por Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS), por meio de microsonda acoplado ao MEV.....	62
Figura 16	(a) Micrografia do compósito aditivado com 2% de fibras de pinus tratada com TEOS, aumento de 1000x. (b) Gráfico representativo da composição química da interface do compósito aditivado com 2% de fibras de pinus tratada com TEOS, obtido por Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS), por meio de microsonda acoplado ao MEV.....	62

Lista de Tabelas

Tabela 1	Composição química das madeiras.....	14
Tabela 2	Formulação de massas propostas para os compósitos cimentícios aditivados com fibras vegetais.....	48
Tabela 3	Comprimento e diâmetro médio das fibras de eucalipto e de pinus.....	52
Tabela 4	Absorção de água das fibras vegetais (%).....	54
Tabela 5	Absorção de água dos compósitos cimento-fibras vegetais....	55
Tabela 6	Porosidade aparente dos compósitos cimento-fibras vegetais.....	56
Tabela 7	Valores de resistência à flexão a três pontos dos compósitos cimento-fibras de polpa de eucalipto.....	58
Tabela 8	Valores de resistência à flexão a três pontos dos compósitos cimento-fibras de polpa de pinus.....	59

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	09
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO DE LITERATURA	13
3.1 FIBRAS VEGETAIS	13
3.1.1 Fontes de obtenção das fibras	19
3.1.2 Processos de extração das fibras vegetais	24
3.2 COMPÓSITOS	29
3.2.1 Fases constituintes	32
3.2.2 Tipos de compósitos	34
3.2.3 Compósitos reforçados com fibras vegetais	41
3.3 TETRAETILORTOSILICATO (TEOS)	43
4 MATERIAL E MÉTODOS	46
4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	46
4.2 OBTENÇÃO E CARATERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CIMENTO-FIBRAS CELULÓSICAS	48
4.3 MODELO ESTATÍSTICO	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS	52
5.1.1 Morfologia	52
5.1.2 Absorção de água	54
5.1.3 Lignina residual	55
5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	55
5.2.1 Absorção de água e porosidade aparente	55
5.2.2 Resistência à flexão a três pontos dos compósitos	58
5.2.3 Análise da interface	61
6 CONCLUSÕES	64
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

INTRODUÇÃO

O primeiro material de construção civil reforçado com fibras, produzido em escala industrial, foi o cimento amianto (ANJOS et al., 2003). O uso do amianto foi regra até a década de 1960, quando começou a sofrer sérias restrições devido à constatação de enfermidades provocadas, tais como o câncer e a fibrose pulmonar. Em virtude disso, os países pertencentes à União Europeia, o Canadá, os Estados Unidos e o México aboliram o uso do amianto. No Brasil, a Lei Orgânica de alguns municípios passou a proibir o uso de derivados de amianto e discute-se no Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) a diminuição do seu emprego.

A restrição ao uso do amianto resultou no desenvolvimento de inúmeras pesquisas com materiais alternativos capazes de gerar compósitos com propriedades físicas e mecânicas similares as do cimento amianto. Conceição et al. (2008) utilizaram a polpa celulósica de sisal para a produção de telhas à base de cimento *Portland* como alternativa segura para o meio ambiente e para a saúde humana, substituindo o amianto. Paula (2007) utilizou vidros de fosfato de ferro como alternativa viável às outras disponíveis comercialmente, também como substituição ao amianto. Já, Picanço e Ghavami (2008) utilizaram fibras de curauá, sisal e juta em compósitos cimentícios para comparar o desempenho dessas fibras com as de amianto, obtendo resultados satisfatórios.

Nas questões ambientais, a existência de extensas reservas de fibras vegetais no Brasil transforma o país em uma potencialidade de geração de matéria prima alternativa ao amianto.

O Brasil situa-se entre os 10 maiores países em florestas plantadas do mundo, contando com 6,4 milhões de hectares. Desses, cerca de 4,8 milhões estão florestados com eucalipto e pinus, principais fontes de madeira utilizadas para a produção de fibras vegetais (SARTORETTO et al., 2008). As florestas plantadas de pinus e eucalipto são responsáveis por mais de 98% do volume produzido de polpa de celulose (BRACELPA, 2011).

A grande reserva de recursos naturais existente no país impulsionam pesquisas em busca do domínio da tecnologia de produtos cimentícios reforçados com fibras vegetais. Nesse enfoque, o uso de fibras vegetais extraídas de polpas celulósicas da madeira tem levantado bastante interesse, pois o processo de polpação remove a lignina, diminuindo o ataque às fibras pelo meio básico gerado

pelo cimento. Os processos de polpação podem chegar a remover toda a lignina presente no material de origem (SMOOK, 1989), melhorando o desempenho desses compósitos.

A situação favorável do Brasil quanto à obtenção de fibras vegetais e o crescente consumo de compósitos na construção civil motivou o desenvolvimento dessa pesquisa que estuda o reforço de compósitos de cimento aditivados com fibras vegetais, puras e tratadas com TEOS (tetraetilortossilicato – sílica organofuncionalizada), a partir da análise das propriedades físicas, mecânicas e microestruturais. A impregnação das fibras vegetais com TEOS resulta do interesse em reduzir o teor de absorção de água da fibra e evitar a possível alteração da quantidade de água necessária à hidratação do cimento.

Aspectos relacionados à pureza das fibras vegetais foram analisados, visto que a presença residual de lignina pode interferir no desempenho do compósito causando atraso no endurecimento da pasta de cimento – prática já vivenciada em aditivos retardadores da pega do cimento em concretos (SANTOS, 2011). De acordo com Henriksson (2009), a lignina é de natureza hidrofóbica, não polissacarídea, interage com a celulose e hemicelulose, conferindo rigidez à parede celular e é o mais complexo dos constituintes do material lignocelulósico, formado por componentes fenólicos e alifáticos.

Somada a polêmica dos danos do amianto, busca-se agregar às pesquisas o desenvolvimento e a obtenção de materiais que atendam as questões ambientais e que sejam de fácil obtenção. Segundo Swamy (2000), no foco de materiais alternativos, as pesquisas envolvendo compósitos à base de cimento reforçados com fibras vêm tendo um apelo cada vez maior. Isso ocorre devido à demanda de produtos para a engenharia com múltiplas propriedades agregadas, tais como capacidade de suportar cargas elevadas, controlar fissuras e absorver energia após a fratura. Assim, tem-se que o desafio para o século XXI está na necessidade de se obter materiais de construção com baixo consumo de energia, duráveis e ecológicos, capazes de satisfazer a necessidade de infraestrutura da população, sobretudo nos países em desenvolvimento.

A literatura mostra que o uso de tratamento superficiais em fibras já vem sendo pesquisado. De acordo com Belgacem e Gandini (2005), várias pesquisas reportam o uso de tratamentos químicos superficiais nas fibras celulósicas visando reduzir seu caráter hidrofílico e para melhorar suas propriedades de adesão com a

matriz. Eles são baseados na exploração dos grupos hidroxílicos da superfície das fibras através de diferentes procedimentos químicos, como esterificação, eterificação, formação de uretana, entre outros. Para a redução do caráter hidrofílico (hidrofobização) é necessário reduzir o número de grupos hidroxílicos (OH) reativos, resultando na diminuição da absorção de água. Concomitantemente, é necessária a formação de ligações entre as fibras de celulose e a matriz cimentícia, para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos. Mas, segundo Plueddemann (1992), o uso de agentes de recobrimento derivados de silício para o recobrimento de fibras vegetais é de caráter inovador, tendo ausência de informações sobre o tipo de derivado de silício mais apropriado, a melhor estratégia para obter-se a adesão eficiente entre a fibra e a matriz cimentícia, e a redução significativa do caráter hidrofílico das fibras.

Assim, no estudo buscou-se comprovar a possibilidade do uso de fibras vegetais como fontes alternativas para o desenvolvimento de compósitos de cimento com propriedades físicas e mecânicas iguais ou superiores a de uma massa de cimento puro.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o reforço de compósitos cimentícios aditivados com fibras de eucalipto e de pinus, puras e tratadas com TEOS (tetraetilortosilicato – sílica organofuncionalizada), a partir do conhecimento de suas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais.

2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar as fibras vegetais, a partir da determinação da presença de lignina e do impregnante TEOS (tetraetilortosilicato – sílica organofuncionalizada);
- b) Obter compósitos de cimento de Alta Resistência Inicial (ARI-CPV) aditivados com fibras vegetais;
- c) Caracterizar fisicamente e mecanicamente os compósitos obtidos;
- d) Analisar a microestrutura dos compósitos e correlacioná-la com o melhor desempenho mecânico;
- e) Analisar a interface a partir da composição química formada entre as fibras vegetais, pura e tratadas com TEOS, e a matriz cimentícia nos compósitos de melhor desempenho mecânico.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Fibras vegetais

A fibra vegetal é um material sustentável e proveniente de plantas de diferentes zonas climáticas que, quando adicionada em componentes construtivos, favorece a leveza do material, permite baixo custo em sua produção, além de melhorar as propriedades mecânicas destes componentes, principalmente à resistência ao impacto (GONÇALVES et al., 2009).

As fibras vegetais são, predominantemente, formadas por celulose, que é um composto da parede da célula vegetal, formado por cadeias de moléculas de glicose ($C_6H_{10}O_5$) unidas entre si por átomos de oxigênio (BEZERRA, 2003).

Segundo Koga (1988), as cadeias de moléculas de glicose são agrupadas em feixes, formando as micelas. As micelas são agregadas em unidades maiores (microfibrilas), as quais possuem uma largura de 250 Å e reúnem cerca de 2.000 moléculas de celulose na seção transversal. As microfibrilas agregam-se em fibrilas mais grossas (macrofibrilas), com largura de 0,4 m e 5×10^5 moléculas de celulose na seção transversal. Após a divisão celular, as células recém-formadas permanecem unidas por uma substância intercelular, chamada de lamela média, constituída principalmente por lignina. Sobre a lamela média depositam-se as primeiras camadas de celulose, constituindo a parede primária. Essa deposição é feita de modo pouco regular e pouco compacto. Nessa fase, a célula cresce forçando a parede a se expandir.

A parede secundária, geralmente, é formada após o crescimento celular e constitui uma característica das células lenhosas. De acordo com a orientação das microfibrilas, a parede secundária pode ser dividida em três camadas. A camada mais próxima da parede primária é a denominada S_1 , possui uma espessura aproximada de 0,2 µm no lenho tardio e suas microfibrilas formam um ângulo de 50 a 70° com o eixo longitudinal da fibra. A camada seguinte é a S_2 , bem mais espessa (2 a 5 µm), representando cerca de 70 a 75% do total da parede celular. Suas microfibrilas formam um ângulo, cerca de 20°, com o eixo longitudinal da fibra, chamado de ângulo fibrilar. A camada S_3 é semelhante à S_1 e suas microfibrilas estão dispostas, aproximadamente, na direção perpendicular ao eixo da fibra de 60 a 90° e, às vezes, pode apresentar-se revestida por outra: a camada verrugosa

(KOGA, 1988). A Fig. 1 apresenta, esquematicamente, a composição de uma fibra vegetal.

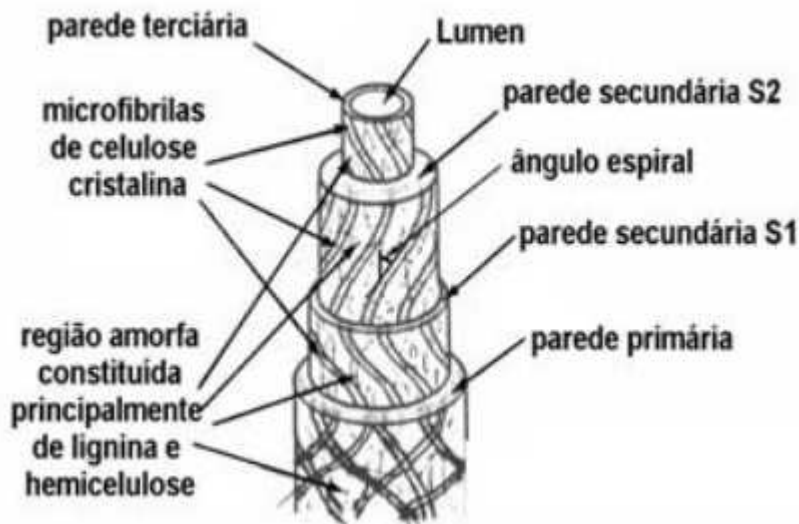


Figura 1: Constituição estrutural de uma fibra vegetal
Fonte: Banco de dados da BPMCC - DEM/UFRN, 2008.

O material celulósico ou lignocelulósico é a fonte de obtenção de fibras vegetais. Este termo genérico descreve os principais constituintes na maioria dos vegetais, ou seja, a celulose, hemicelulose e a lignina, cuja composição (tab. 1) depende não apenas do tipo de vegetal, mas também das condições de crescimento, do local na planta, da idade de colheita etc (OGEDA; PETRI, 2010).

Tabela 1 – Composição química das madeiras.

Constituinte	Coníferas	Folhosas
Celulose	42	45
Hemicelulose	27	30
Lignina	28	20
Extrativos	5	3

Fonte: Klock et al., 2005.

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar. As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem

constituídas de vários tipos de unidades de açúcar, além de serem polímeros ramificados e de cadeia curta. A lignina é um polímero amorfo, de composição química complexa, que confere firmeza e rigidez ao conjunto de celulose. Os constituintes menores incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em quantidade menor, compostos inorgânicos. Os constituintes menores solúveis em solventes orgânicos, em água, ou ainda em ambos, são denominados extrativos (OGEDA; PETRI, 2010).

Segundo Pandochi (2009), a celulose é o composto natural mais abundante na natureza presente nas madeiras folhosas e resinosas. Por essa forma, é um homopolissacarídeo com um grau de polimerização de cerca de 10000, composto unicamente por unidades de β -D-glucopiranosose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$. A unidade estrutural é a celobiose, a qual resulta da união de duas células de β -D-glucopiranosose com libertação de uma molécula de água. A união entre monômeros β e a conformação em cadeia das unidades de β -D-glucopiranosose permite que se formem ligações alinhadas no plano termodinamicamente estável. A proximidade entre as moléculas de celulose e a presença de grupos hidroxílicos (OH^-) na sua estrutura favorece a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias, que só são possíveis pela linearidade das moléculas. Essas ligações, juntamente com as forças de Van der Waals entre os vários planos, permitem que se forme uma estrutura compacta e ordenada que constitui a estrutura cristalina da celulose. As zonas cristalinas, que alternam com zonas amorfas, correspondem a cerca de dois terços da celulose presente na madeira.

Apesar da natureza higroscópica das moléculas individuais de celulose, a absorção de moléculas de água só é possível nas zonas amorfas devido à falta de espaços vazios na estrutura cristalina. Os grupos hidroxílicos são os grupos mais abundantes na molécula de celulose, seguidos pelas ligações acetal, as quais formam o anel das piranoses. A hidrólise e a oxidação são os processos químicos degradativos mais importantes. A hidrólise ataca as ligações éster e acetal, o que pode acontecer em meio ácido ou alcalino, sendo a celulose mais susceptível ao ataque ácido. A celulose é bastante sensível à oxidação, onde se converte os grupos hidroxílicos primários principalmente no carbono C_6 da celulose em grupos carboxílicos (PANDOCHI, 2009). A fórmula estereoquímica da celulose está demonstrada na Fig. 2.

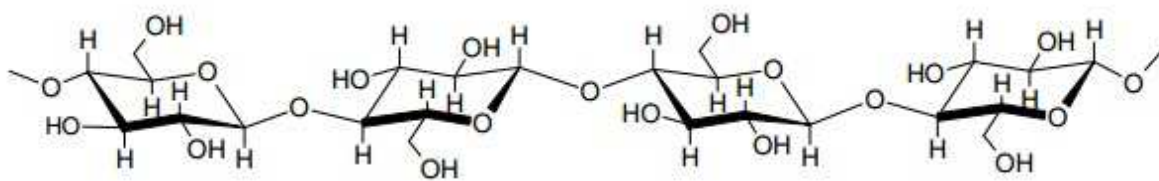


Figura 2: Fórmula estereoquímica da celulose
Fonte: Figura adaptada por Freitas, 2008.

A aglomeração dessas cadeias poliméricas leva a formação da fibra de celulose, como esquematizado na Fig. 3.

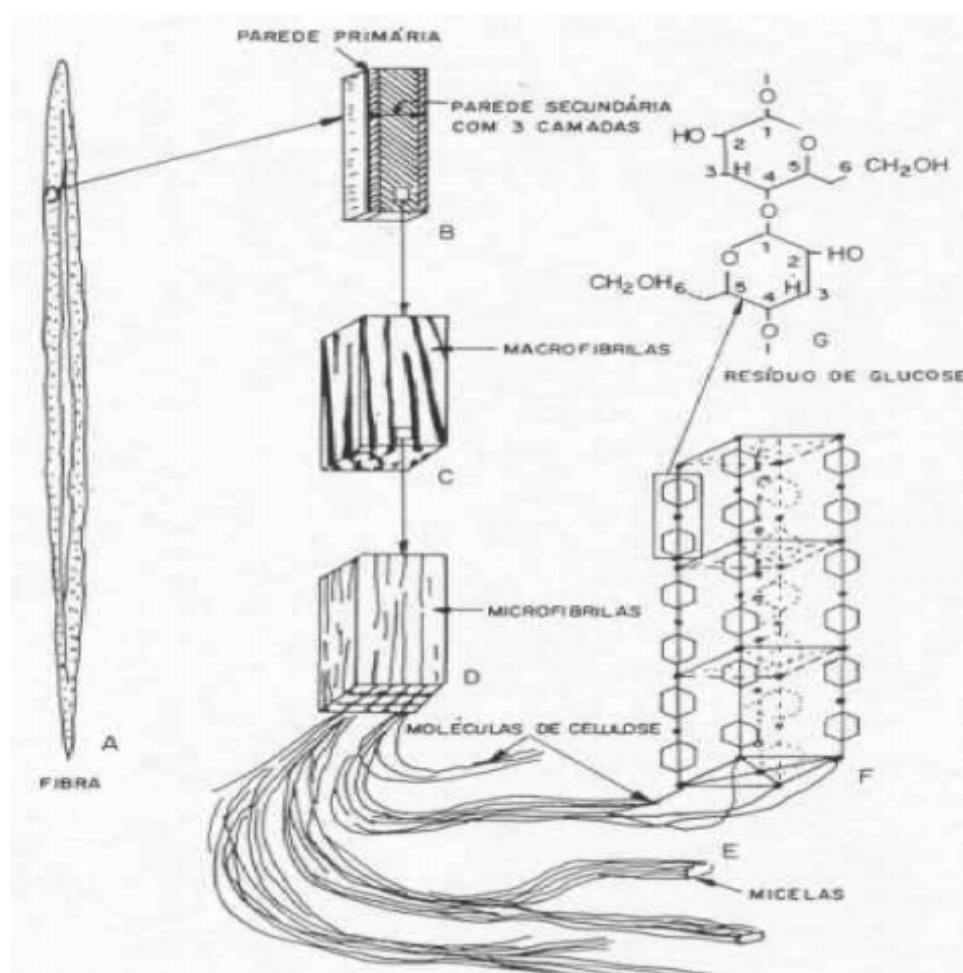


Figura 3: Estrutura de formação de uma fibra de celulose a partir da polimerização da glicose
Fonte: Adaptada por Pandochi, 2009.

Segundo Silva (2009), a obtenção de celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das células. Isso é realizado por meio do

desmembramento do complexo lignina-celulose-poliose por técnicas de pré-tratamento e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido por polpação. Na polpação, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas das células por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinações desses, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo.

A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano, que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Essa resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as células e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose. Existe uma grande dificuldade na elucidação química da estrutura da lignina devido ao fato de não haver um método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa (SILVA, 2009).

O isolamento de lignina das fibras vegetais é dificultado principalmente devido às reações de condensação e oxidação que podem ocorrer durante o processo. Todos os processos de extração de lignina levam a algum grau de modificação estrutural que, por consequência, afeta suas propriedades físicas. Industrialmente, a separação da lignina das fibrilas de celulose é realizada pelo processo de polpação, portanto as características da lignina isolada dependem do processo de deslignificação empregado (SILVA, 2009).

A hemicelulose consiste de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. A unidade mais abundante na hemicelulose, em madeiras de folhosas, é a xilose, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4. A hemicelulose é bastante hidrofílica, contém considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa e GP (Grau de polimerização) de no máximo 200 (SILVA, 2009).

Por serem bastante heterogêneas, o sucesso na aplicação das fibras vegetais depende do método de extração dessas, que pode influenciar no seu

desempenho (TONOLI, 2009). Os processos que estão mais implementados e predominantes na indústria são os processos químicos. O objetivo dos processos químicos é degradar e dissolver a lenhina de forma a isolar as fibras celulósicas. Para isso são utilizados produtos químicos apropriados, em soluções aquosas, sob condições de temperatura e pressão elevadas. No entanto, os processos químicos acabam por degradar e dissolver certas quantidades de celulose, pelo que o rendimento da pasta é menor relativamente aos processos mecânicos. Os dois principais processos químicos de cozimento são o processo kraft e o processo ao sulfito, embora o primeiro processo ocupe, atualmente, uma posição dominante em termos de implementação. No entanto, existe outro método: organosolv; que, embora seja mais recente que os anteriores, apresenta-se como um método bastante promissor (FARIA, 2010).

De acordo com Guimarães et al. (2010), a utilização de fibras vegetais em compósitos data do princípio da nossa civilização, quando se utilizava palha ou capim para reforçar tijolos de barros crus, também, conhecidos como adobes. No entanto, o tratamento e a forma de racionalizar seu uso sofreram modificações ao longo do tempo. Até a década de 60, as fibras vegetais eram bastante utilizadas, principalmente, na indústria automobilística. Com o surgimento das fibras sintéticas, nas décadas de 70 e 80, elas praticamente foram substituídas. A crise energética, o baixo grau de industrialização necessário para o processamento das fibras vegetais, sua abundância, baixo custo e os problemas causados pelo uso das fibras sintéticas ao meio ambiente, novamente despertaram a atenção e o interesse de pesquisadores em todo o mundo para a sua utilização. O autor ressalta que os avanços nas pesquisas sobre a estrutura das fibras vegetais e de suas propriedades auxiliaram na produção de novos produtos e novas aplicações, aumentando o seu campo de utilização.

Na última década, altos investimentos da indústria e o desenvolvimento econômico do Brasil tiveram impactos expressivos na produção de celulose. O segmento praticamente dobrou o volume de celulose produzido nesse período, com um crescimento médio de 6,5% ao ano, números singulares se comparados aos mercados mais tradicionais dessa indústria. Em 2008, o setor teve uma grande conquista quando alcançou o posto de quarto produtor mundial de celulose, atrás apenas dos Estados Unidos, Canadá e China. O recorde foi obtido em um período adverso, durante a crise financeira internacional. A posição foi mantida em 2009,

quando o setor produziu 13,5 milhões de toneladas de celulose. Em 2010, a produção brasileira de celulose chegou a 14 milhões de toneladas (BRACELPA, 2011).

Segundo dados da BRACELPA (Associação Brasileira de Celulose e Papel) (2010), o Brasil situa-se entre os 10 maiores países em florestas plantadas do mundo, contando com 7 milhões de hectares. Desses, cerca de 2,2 milhões de hectares estão florestados para produção de celulose para papel. De acordo com Sartoretto et al. (2008), esses plantios estão concentrados nos Estados do Amapá, Bahia, Espírito Santo, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Pará, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo.

3.1.1 Fontes de obtenção das fibras

Considerando as os tipos de polpas celulósicas trabalhadas no presente trabalho, a revisão sobre as fontes de celulose será focada em madeiras de reflorestamento, dos tipos eucalipto e pinus.

3.1.1.1 Madeira de eucalipto

De acordo com Ferreira et al. (2008), a madeira de eucalipto é originária da Austrália e teve seu plantio intensificado no Brasil a partir do início do século XX, sendo usado durante algum tempo nas ferrovias, como dormentes e como combustível, e, mais tarde, como poste para eletrificação das linhas. No final dos anos 20, as siderúrgicas mineiras começaram a aproveitar a madeira do eucalipto para carvão vegetal no processo de fabricação de ferro-gusa. A partir daí, novas aplicações foram desenvolvidas. Assim, a madeira de eucalipto é totalmente aproveitada: das folhas extraem-se óleos essenciais empregados em produtos de limpeza e alimentícios, em perfumes e até em remédios; a casca oferece tanino, usado no curtimento do couro; o tronco fornece madeira para sarrafos, lambris, ripas, vigas, postes, varas, esteios para minas, mastros para barco, tábuas para embalagens e móveis; já sua fibra é utilizada como matéria-prima para a fabricação de papel, celulose, entre outros usos.

A madeira de eucalipto é formada pelo agrupamento de células com formas e funções diferentes. As células são alongadas e orientadas na direção longitudinal

do tronco, mas também ocorrem posicionadas transversalmente e com formas diferentes, essas variações ocorrem devido à função desempenhada pela célula (SJOSTROM, 1993).

As células se formam através da divisão que ocorrem nos tecidos meristemáticos. O meristema apical é responsável pelo crescimento em altura; este se localiza no ápice do tronco, ramos e raízes. O meristema cambial é constituído de uma camada de células microscópicas situada entre o xilema e o floema, o qual permanece ativo durante toda a vida do vegetal e é responsável pela formação dos tecidos que constituem o xilema e a casca (BURGUER et al., 1991).

A madeira de folhosas apresenta diferentes tipos de células e podem ser divididas em três diferentes grupos: condutoras, sustentação e armazenamento. As células jovens armazenam nutrientes, os vasos são células especializadas no transporte de água e as fibras exercem função sustentação do vegetal. As células quando perdem as funções fisiológicas passam a ter suas cavidades preenchidas com ar e ou água (SJOSTROM, 1993).

A madeira de eucalipto apresenta na sua constituição anatômica entre 65 a 75% do volume de fibras, sendo o restante complementado pelos elementos de vaso e pelas células do parênquima axial e radial. Os eucaliptos possuem cerca de 3 a 25 vasos ou poros por mm^2 da seção transversal, variações no diâmetro entre 60 a 250 micrometros e no comprimento de 200 a 600 micrometros (FOELKEL, 2009a).

A madeira é quimicamente heterogênea e os seus componentes podem ser divididos em dois grupos: componentes estruturais de alto peso molecular como a celulose, hemiceluloses e a lignina, que são os maiores componentes da parede celular; e os componentes não estruturais de baixo peso molecular como os extrativos e os compostos inorgânicos (BAEZA et al., 2001).

A composição química da madeira de folhosas é composta por 44% de celulose, 28% de hemiceluloses, 24% de lignina e 4% de extrativos (WALKER, 2006). A madeira apresenta composição química elementar semelhante, porém os componentes estruturais não estão distribuídos uniformemente nas paredes das células e a sua concentração pode mudar (FOELKEL, 2009a).

A lamela média é composta por aproximadamente 70% de lignina, a lamela média mais a parede primária possuem mais de 50% de lignina e a camada S2 apresenta 20% da lignina da célula. No entanto, por conta da parede secundária ser

mais espessa, 75% de toda a lignina da célula encontra-se na parede secundária (WALKER, 2006).

A produção de celulose a partir da madeira de eucalipto foi considerada impossível durante muito tempo. A quebra desse paradigma foi uma vitória dos químicos australianos depois de anos de pesquisas. A produção australiana iniciou em 1922 com uma fábrica piloto, mas a primeira fábrica em escala comercial foi fundada na Tasmânia, em 1938, com objetivo de produzir polpa de eucalipto pelo processo soda para fabricação de papéis para escrever (PENFOLD et al., 1961).

Em 1961 aconteceu em São Paulo a segunda conferência mundial sobre o Eucalipto, alguns dos temas discutidos foram às vantagens da polpa e do papel produzidos a partir da madeira de eucalipto e os métodos de deslignificação soda a frio e Kraft. No processo soda a frio, a madeira era impregnada com hidróxido de sódio em temperatura ambiente e, em seguida, processada mecanicamente para desfibrar os cavacos de madeira, a polpa produzida apresentava baixa resistência e devia ser misturada a polpa de fibras longas. No processo Kraft a polpa produzida apresentava alta resistência e se tornava adequada para produção de diversos tipos de papéis (DOUGHT, 2000).

A madeira do eucalipto se adaptou muito bem ao processo Kraft, devido a algumas características vitais, as quais apresenta e que interagem muito bem com a físico-química e a cinética deste processo, tais como a facilidade de penetração do licor de cozimento, a facilidade de remoção da lignina e o alto rendimento na conversão em celulose. Como resultado da possibilidade de produzir celulose Kraft de eucalipto com menor quantidade de madeira por tonelada, obtida a preços mais baixos, criou-se a receita ideal de sucesso que todos esperavam: qualidade, eficiência, custos de produção, adequação ao uso, satisfação do consumidor e capacitação tecnológica. A polpa de eucalipto produzida possui fibras curtas, com comprimento variando entre 0,5 e 3,0 mm (FOELKEL, 2009).

3.1.1.2 Madeira de pinus

O pinus é uma madeira originária do Hemisfério Norte que foi trazida para o Rio Grande do Sul no século XX, na década de 60, e encontrou no estado condições favoráveis de clima e solo que lhe proporcionaram um desenvolvimento superior ao de seu local de origem.

A cadeia produtiva do pinus se destaca na indústria moveleira, na produção de celulose de “fibra longa” (matéria-prima para papel de maior resistência ao rasgo), na produção de madeira para serraria, marcenarias e carpintaria, na indústria de chapas e, a partir da extração de resina de pinus, na produção de breu e terebintina, entre outras (RAMBOR, 2008).

O gênero *pinus* é uma madeira que no Brasil apresenta características diferentes das produzidas em regiões temperadas da América do Norte, Ásia e Europa; por apresentarem anéis de crescimento, que são maiores. Isso se deve ao rápido crescimento das árvores devido às boas condições climáticas do Brasil, aliadas a anos de desenvolvimento em silvicultura voltados, exclusivamente, para eficiência de volume de madeira por hectare. Vale ressaltar que o *pinus* apresenta propriedades mecânicas muito diferentes entre o lenho de verão e o lenho de inverno, sendo que o lenho de inverno apresenta maior densidade e, conseqüentemente, confere melhores propriedades de resistência e rigidez à madeira (CUNHA; MATOS, 2010).

De acordo com Klock et al. (2005), as madeiras coníferas apresentam uma estrutura anatômica relativamente simples, constituída de 90 a 95% de traqueóides ou traqueídes axiais, os quais são células compridas e delgadas, com extremidades fechadas mais ou menos afiladas, de acordo com a espécie. Nessas os traqueóides são considerados erroneamente pela indústria como “fibra longa”, com comprimento que varia entre 2,0 e 4,5 mm.

Os traqueóides de lenho tardio com suas paredes espessas proveem a sustentação mecânica, enquanto que os de lenho inicial, com seus grandes diâmetros, majoritariamente, conduzem água e minerais dentro da árvore. O armazenamento e transporte dos assimilados se dão pelas células de parênquima, as quais nas coníferas são, predominantemente, arrançadas no sentido radial (raios).

Os elementos secretantes são as células epiteliais, as quais circundam os canais resiníferos. Estes canais são cavidades verticais e radiais do lenho de muitas coníferas. O crescimento do anel inicia-se na primavera e termina no outono. No início do crescimento o lenho é denominado de inicial ou primaveril e, a do fim do período, de lenho tardio ou outonal. O primeiro se caracteriza por apresentar células com paredes mais delgadas, diâmetro maior e comprimento relativamente menor do que as do lenho tardio. Por conseqüência, o lenho inicial é menos denso que o tardio (KLOCK et al., 2005).

No processo de divisão celular, a primeira membrana de separação a aparecer entre o par de novas células é a lamela média. Sobre esta membrana acumulam-se posteriormente no interior da célula microfibrilas de celulose, formando uma trama irregular, que constitui a parede primária, dotada de grande elasticidade. Concluído este processo, depositam-se junto à membrana primária microfibrilas de celulose, obedecendo a certa orientação, que destaca três camadas distintas, constituintes da parede secundária da célula: S1, S2 e S3. Em muitas células, revestindo o lume, observa-se ainda uma camada verrucosa atribuída a aderência de restos do protoplasma. Uma observação minuciosa de seus detalhes estruturais só pode ser feita com microscópio eletrônico, conforme ilustra a Fig. 3 (BURGER; RITCHER, 1991).

Macroscopicamente, o caule de uma árvore de *Pinus*, apresenta mais superficialmente, a casca externa, que é a proteção da árvore contra as agressões do ambiente, sendo constantemente renovada, ela também evita o excesso de umidade durante as chuvas e a sua perda, quando o ambiente está seco, isolando-o contra o frio e calor excessivos e protegendo contra insetos. A seguir, encontra-se a casca interna ou floema, sendo o sistema de tubos pelos quais o alimento é transportado das folhas para o resto da árvore. O floema tem vida breve, transformando-se em cortiça e tornando-se parte da casca externa. A terceira camada é a do câmbio, onde ocorre o crescimento do tronco, produzindo ao mesmo tempo, casca e madeira novas. O alburno é o sistema tubular que transporta água das raízes para as folhas. O alburno é madeira nova, enquanto são produzidos novos anéis de alburno na parte externa do tronco, as células de suas partes mais internas se transformam em cerne. Já, o cerne é o cilindro central que dá sustentação à árvore, sendo formado por um sistema de fibras celulósicas tubulares unidas por lignina (KRONKA et al., 2005).

Em regiões caracterizadas por clima temperado, os anéis de crescimento representam habitualmente o incremento anual da árvore. A cada ano é acrescentado um novo anel ao tronco, razão por que são também denominados anéis anuais, cuja contagem permite conhecer a idade do indivíduo. Em um anel de crescimento típico distinguem-se normalmente duas partes: o lenho inicial (lenho primaveril) e o lenho tardio (lenho outonal ou estival).

O lenho inicial corresponde ao crescimento da árvore no início do período vegetativo, normalmente primavera, quando as plantas despertam do período de

dormência em que se encontravam, reassumindo suas atividades fisiológicas com todo vigor. As células da madeira formadas nesta ocasião caracterizam-se por suas paredes finas e lumes grandes que lhes conferem em conjunto uma coloração clara. Com a aproximação do fim do período vegetativo, normalmente outono, as células vão diminuindo paulatinamente sua atividade fisiológica. Em consequência deste fato, suas paredes vão tornando-se gradualmente mais espessas e seus lumes menores, distinguindo-se do lenho anterior por apresentarem em conjunto uma tonalidade mais escura. É esta alternância de cores que evidencia os anéis de crescimento de muitas espécies, em especial das gimnospermas, conhecidas como coníferas (BURGER; RITCHER, 1991).

3.1.2 Processos de extração das fibras vegetais

A madeira é formada por células em múltiplas camadas ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante. Para a separação das fibras é necessário uma quantia de energia. A qualidade, as características e as utilizações da pasta produzida serão funções da quantidade de energia aplicada. O processo de polpação é o processo de separação das células de madeira mediante a utilização de energia química e/ou mecânica. Os diversos processos de polpação podem ser classificados de acordo com seus rendimentos em polpa ou de acordo com o pH utilizado (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

Assim, existem diversos métodos para a preparação de pasta celulósica, desde os simplesmente mecânicos até os químicos, nos quais a madeira é tratada sob pressão e ação de calor, com temperaturas maiores que 150°C, com produtos químicos para dissolver a lignina, havendo inúmeras variações entre os dois extremos. Desta maneira, procura-se obter fibras que, apesar de uma eliminação quase total da lignina, apresentam uma mínima degradação química da celulose (NAVARRO et al., 2007).

Conforme Navarro (2004), no processo mecânico, toras de madeira, preferencialmente coníferas, são prensadas a úmido contra um rolo giratório cuja superfície é coberta por um material abrasivo, reduzindo-as a uma pasta fibrosa denominada pasta mecânica (*groundwood*), podendo-se alcançar um rendimento que varia de 93 a 98 %. Não é possível uma separação completa das fibras dos demais constituintes do vegetal com esse tipo de processo, obtendo-se então uma

pasta barata, cuja aplicação é limitada. A pasta mecânica pura, ou em mistura com outra, é muito usada para a fabricação de papel para jornal, revistas, embrulhos, toalete etc.

No processo termomecânico a madeira, na forma de cavacos, é submetida a um aquecimento com vapor (em torno de 140°C), que provoca uma transição do estado rígido para um estado plástico, seguido de um desfibramento em refinador a disco. Com este processo obtém-se um rendimento de 92 a 95 % e uma celulose de melhor qualidade, pois proporciona maior resistência mecânica, entre outros fatores (CLARIANT, 2001).

Nos processos quimiotermomecânicos os cavacos de madeira sofrem um pré-tratamento com produtos químicos em baixas porcentagens, visando facilitar ainda mais a desfibragem, sem, contudo, reduzir demasiadamente o rendimento (60 a 90%). O mais comum desses processos é conhecido na Europa com a sigla NSSC – Neutral sulphitesemichemical (PIOTTO, 2003). No Brasil o processo Kraft é o mais utilizado.

Durante a polpação química e o branqueamento, uma grande fração da parede primária é removida juntamente com a lignina. Então a superfície externa da fibra branqueada é basicamente formada pela parede secundária (LAINE e STENIUS, 1996). O processo químico de polpação mais utilizado no Brasil é o processo Kraft.

3.1.2.1 Processo Kraft

O processo de produção de celulose é designado genericamente de polpação, cujo termo é utilizado para descrever os vários processos de redução da madeira para componentes fibrosos. O objetivo da polpação química é degradar e dissolver a lignina, deixando a maior parte da celulose e das hemiceluloses intacta nas fibras (SMOOK, 1990).

O processo Kraft usa hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) como produtos químicos para o cozimento. Concluída a etapa de cozimento, os residuais químicos e as substâncias dissolvidas formam a solução aquosa que é chamada de licor negro, um subproduto do processo de polpação da madeira. O processo Kraft de recuperação processa o licor negro fraco e regenera os produtos químicos de cozimento (SENAI-CETCEP, 2007). Para que o processo de polpação

tenha viabilidade econômica, a soda que reagiu com as fibras celulósicas, deve ser recuperada. Além disso, a obtenção de energia térmica proveniente da incineração dos compostos orgânicos contidos no licor negro via queima na caldeira de recuperação, visa reduzir o consumo energético, tornando menores os custos de produção. A inexistência de um sistema de recuperação neste processo e a consequente descarga do licor negro em rios significaria desperdiçar combustíveis e reagentes, além de provocar poluição no meio ambiente (MORAIS et al, 2000).

O ciclo altamente complexo de recuperação do licor negro recupera energia e produtos químicos do processo de polpação. O seu desenvolvimento ao longo dos anos tem ocorrido com um conhecimento limitado das propriedades mais importantes do licor negro. Na época em que a energia era barata, o tratamento do licor negro como uma solução ideal tinha as suas justificativas, mas, à medida que aumentaram as exigências para a recuperação de energia e a obtenção de concentrações mais altas de sólidos, cresceu também a necessidade de informações mais detalhadas e precisas sobre o mesmo (CARDOSO FILHO et al; 2000).

Conforme Assumpção et al., (1988), as principais vantagens do processo Kraft sobre os demais são: (a) grande flexibilidade com relação ao tipo de madeira (qualquer espécie pode ser utilizada, até mesmo madeira deteriorada); (b) ciclos de cozimentos mais curtos que processos sulfitos ácidos; (c) a pasta pode ser branqueada a altos níveis de alvura (embora com custo maior que as pastas sulfito); (d) pode ser utilizado para madeiras resinosas; (e) produção de pastas de alta resistência; (f) produção de valiosos subprodutos como “*tall-oil*” e terebintina, no caso de madeiras resinosas; (g) a recuperação do licor utilizado é economicamente viável.

Já, as principais desvantagens são (ASSUMPÇÃO et al., 1988): (a) alto custo de investimento na construção da fábrica; (b) problema de odor dos gases produzidos; (c) baixa alvura da pasta não-branqueada, comparadas com pastas sulfito; (d) baixo rendimento de polpação; (e) alto custo de branqueamento.

Mocelin (2005) afirma que o processo Kraft difundiu-se mundialmente pelas características de boa qualidade das fibras obtidas, por sua versatilidade em termos de matéria-prima e, principalmente, pela possibilidade de recuperação dos reagentes utilizados. Também, no Brasil, 95% de toda a celulose produzida origina-se através desse processo. Porém, sua principal característica desfavorável é o baixo

rendimento obtido durante o processo, resultado da solubilização de grande parte da lignina, das hemiceluloses e parte da celulose.

3.1.2.2 Processo Sulfito

Outrora, um dos processos mais relevantes na produção de pastas químicas – o processo sulfito – tem perdido importância em comparação com o processo Kraft. Ainda assim, o processo sulfito tem como vantagens a obtenção de pastas com grau de brancura elevado e também mais fáceis de branquear; as pastas dão origem à formação de folhas menos porosas, retendo menos água que as pastas Kraft, com aplicações em papéis impermeáveis/resistentes. O processo sulfito tem como desvantagens a baixa aplicabilidade, uma vez que nem todas as madeiras podem ser facilmente processadas; ciclos de cozimento longos; recuperação química complicada, ou até mesmo impraticável (no caso do cálcio) e produção de pastas mais fracas que as Kraft, com menores rendimentos. (BIERMANN, 1996).

No licor de cozimento, o dióxido de enxofre SO_2 , pode estar presente de diversas formas, dependendo da razão usada em relação à carga alcalina na preparação do licor de cozimento. As formas possíveis são: dióxido de enxofre dissolvido (SO_2) e/ou ácido sulfuroso (H_2SO_3), bisulfito (HSO_3^-) e monosulfito (SO_3^{2-}). A composição dos licores de cozimento sulfito é descrita em termos de SO_2 total, SO_2 livre e SO_2 combinado (CASEY, 1980).

O licor de cozimento ou ácido usado no processo ao sulfito é preparado por meio de queima de enxofre (S) para produzir dióxido de enxofre (SO_2). Após arrefecimento, o SO_2 é absorvido por uma solução alcalina (base desejada), numa torre de absorção. Em seguida, o licor formado é enviado para uma torre de recuperação de baixa pressão e, posteriormente, para um acumulador de alta pressão, onde o calor, o vapor de água e dióxido de enxofre, libertados num cozimento prévio, são absorvidos para formar o ácido de cozimento. Já no digestor, o processo ocorre com excesso de SO_2 , para garantir que não tenha libertação de SO_2 combinado (SILVA, 2008).

De acordo com Casey (1980), após crivagem e depuração, a pasta é submetida a uma lavagem. Posteriormente, a pasta crua é encaminhada para o branqueamento e acabamento. Os subprodutos do cozimento são enviados para a

evaporação, para concentração e posterior queima do licor concentrado, ou para recuperação de reagentes.

Relativo às pastas Kraft, as pastas obtidas pelo processo de cozimento ao sulfito são mais brancas e por isso o seu branqueamento é mais fácil. Além disso, as pastas químicas obtidas pelo processo de cozimento ao sulfito são facilmente refinadas e possuem elevado rendimento. No entanto, como desvantagens, o processo de cozimento ao sulfito não pode ser aplicável a todas as espécies madeireiras, a recuperação dos agentes de cozimento é difícil e as propriedades mecânicas são mais fracas relativamente ao processo Kraft (SMOOK, 2002).

A utilização das diferentes bases depende do pH do meio. Em meio ácido, o cozimento ao sulfito é denominado de bissulfito ácido (se o valor de pH considerado for extremamente baixo) ou bissulfito (se o valor de pH for mais elevado mas mantendo-se em meio ácido). Em meio neutro, o cozimento ao sulfito é denominado de sulfito neutro e, em meio alcalino, o cozimento ao sulfito é denominado de sulfito alcalino (SIXTA, 2006).

No processo ao sulfito, a deslenhificação depende do pH do licor de cozimento. No cozimento ao sulfito ácido, a deslenhificação será mais extensa enquanto que, no sulfito neutro, a maior parte da lenhina permanece insolúvel. Em meio ácido, inicialmente, o α -C (carbono α) das unidades fenólicas e não fenólicas da lenhina é sulfonado por adição do ião, originando assim os lenhossulfonatos. No caso particular do cozimento de *E. globulus* ao sulfito ácido, para além da sulfonação do α -C, as ligações α -O-4 e β -O-4 são clivadas e a estrutura da lenhina sofre uma reação de demetilação (MARQUES et. al. 2009).

No entanto, estas reações não são únicas. Outra reação que ocorre e que não é desejável é a condensação da lenhina. A condensação da lenhina é causada por uma adição nucleofílica no α -C, em que se formam ligações entre fragmentos de lenhina nas posições 1-, 5- ou 6-. No final, a lenhina condensada possui maior peso molecular e é menos hidrofílica, porque é menos solúvel no licor de cozimento. Para além da condensação com outros fragmentos, a lenhina condensada pode ser obtida a partir de compostos extratáveis fenólicos reativos (SJOSTROM, 1993).

No processo de cozimento ao sulfito ácido, a despolimerização dos polissacarídeos presentes na madeira é inevitável, uma vez que, as ligações possuem maior sensibilidade à hidrólise ácida. As hemiceluloses são os polissacarídeos que se degradam mais facilmente, pois possuem um baixo grau de

polimerização e possuem zonas amorfas. A degradação da celulose é mais difícil devido ao fato de possuir estruturas cristalinas. Assim, a despolimerização da celulose é moderada. No entanto, a degradação da celulose é maior quando se efetua uma deslenhificação extremamente extensa e quando as condições de cozimento são mais drásticas. Relativo à diferença entre resinosas e folhosas, a degradação de polissacarídeos (essencialmente hemiceluloses) é maior nas folhosas do que nas resinosas. Essa maior degradação das hemiceluloses das folhosas é explicada pelo fato das glucuronoxilanas (hemiceluloses mais abundantes das folhosas) possuírem um elevado teor de pentoses que são, essencialmente, xilanas, as quais se degradam mais facilmente que as galactoglucomananos (que são as hemiceluloses dominantes nas resinosas) (INGRUBER, 1985).

3.2 Compósitos

De acordo com Cunha et al. (2006), compósitos são materiais de engenharia geralmente constituídos por reforço, com orientação definida ou não, disperso em uma matriz metálica, cerâmica ou polimérica.

Na engenharia os compósitos alcançam características diferentes, numa estratégia de produção de materiais avançados por introdução das propriedades limite dos reforços que contém. Pensa-se nos reforços de um modo isolado constatando a sua fragilidade, mas embebidos numa matriz de outra substância, essa irá funcionar como um adesivo fixador desses, proporcionando solidez ao conjunto; é assim a matriz a responsável por proteger as fibras do exterior evitando fraturas (NASCIMENTO et al., 2009).

Nos projetos de materiais compósitos, os cientistas e os engenheiros combinam metais, cerâmicas e polímeros para produzir uma nova geração de materiais extraordinários. Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases: uma é a matriz, que é contínua, e a outra é a fase dispersa (também conhecida como reforço) que é descontínua. As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria e distribuição da fase dispersa (CALLISTER, 2008). A Fig. 4 ilustra aspectos relacionados à fase dispersa que influenciam as propriedades dos compósitos.

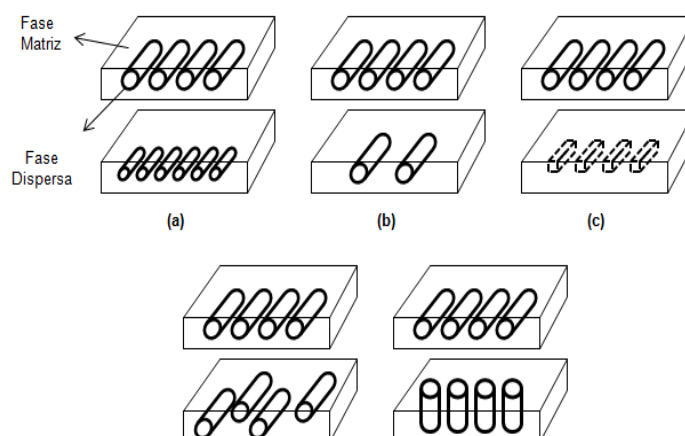


Figura 4: Fases dispersas – aspectos que interferem nas propriedades dos compósitos: a) concentração; b) tamanho; c) forma; d) distribuição; e) orientação

Fonte: Ventura, 2009. Figura adaptada pela autora.

Os materiais compósitos podem ser classificados em três classes: os reforçados por partículas, por fibras e os estruturais (Fig. 5). A diferença entre eles está diretamente ligada às características de suas fases dispersas (reforços), que com suas particularidades inserem propriedades diversas aos compósitos (VENTURA, 2009).

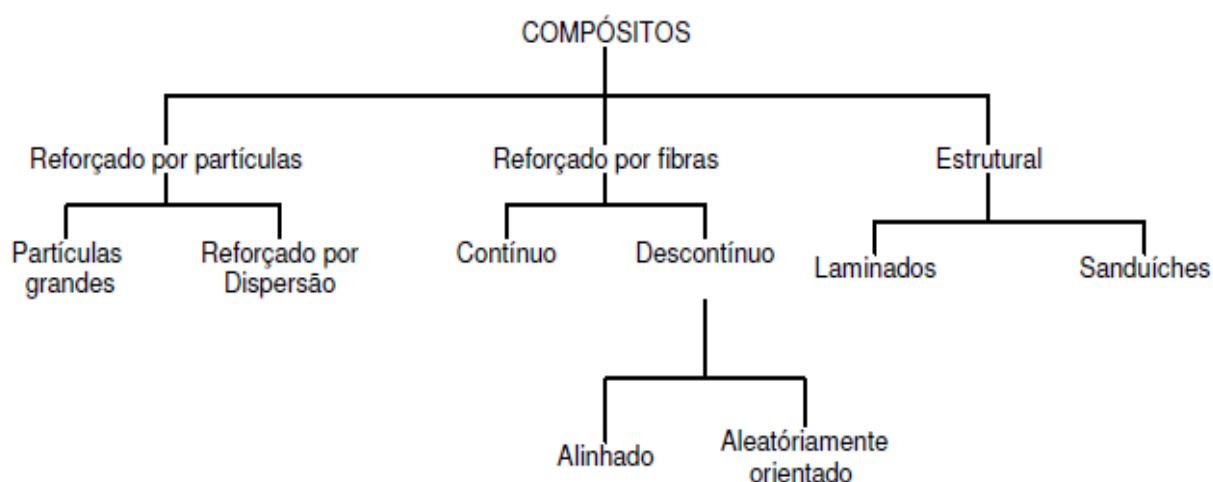


Figura 5: Classificação de compósitos

Fonte: Ribeiro, 2009.

Os compósitos reforçados por fibras podem ser classificados em quatro níveis estruturais. Em nível molecular a interação entre a fibra e a matriz é determinada por reações químicas que dependem da concentração de fibras e das forças de ligação. No nível micro a interação interfacial depende de vários parâmetros que caracterizam a transferência de carga por meio da interface, tais como a tensão de cisalhamento interfacial, a taxa de liberação de energia crítica etc. O nível meso considera a distribuição real de fibras de reforço na matriz e determina a estrutura do composto e, por fim, no nível macro que caracteriza o composto como material a granel (ZHANDAROV; MÄDER, 2005).

Os compósitos reforçados por partículas são subdivididos em compósito de partículas grandes e compósito fortalecido por dispersão, diferindo pelo mecanismo de reforço e aumento de resistência mecânica. O termo “grande” é usado para indicar que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas nos níveis atômico ou molecular; em vez disso, mecânica do contínuo é usada. Para muitos destes compósitos a fase particulada é mais dura e rígida do que a matriz. Essas partículas reforçantes tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Em essência, a matriz transfere alguma tensão aplicada às partículas que suportam uma fração de carga. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende da forte ligação na interface matriz-partícula (CALLISTER, 2008). Segantine (2010) cita como exemplo desse tipo de compósito o concreto, composto de cimento (a matriz), areia e cascalho (os particulados), utilizado em grande escala em construções.

Os compósitos reforçados com fibras são subdivididos em contínuos (alinhado) e descontínuos (curto), os quais são influenciados diretamente pelo comprimento, orientação e concentração da fibra. Uma fibra é curta ou descontínua quando a matriz se deforma ao redor da fibra de tal maneira que não existe virtualmente transferência de tensão e pouco reforço pela fibra. Caso contrário à fibra é contínua (SEGANTINE, 2010).

Os compósitos estruturais são formados pela união de compósitos com materiais homogêneos, nas quais as características do produto final dependem tanto dos produtos formados quanto da geometria dos constituintes. E, estes se dividem em compósitos laminares e painéis sanduíche (ROSA, 2007).

3.2.1 Fases constituintes

A fase matriz de um compósito pode ser metálica, cerâmica ou polimérica. De acordo com Romão (2003), a matriz tem três funções principais: (I) promover a ligação entre as fibras, com o alinhamento pretendido, e transferir às mesmas os esforços exteriores aplicados; só uma pequena fração do esforço aplicado é suportado pela matriz; (II) proteger as fibras individuais de danos superficiais que podem resultar da abrasão mecânica ou de reações químicas com o meio ambiente; (III) separar as fibras individuais, atuando como uma barreira que evita a propagação de fissuras. Ainda, segundo o autor, a matriz influencia significativamente na resistência à corrosão e à oxidação dos materiais compósitos. Apesar da expansão térmica dos compósitos ser fortemente influenciada pelas fibras, a matriz pode ser igualmente importante. As propriedades da matriz podem ainda afetar significativamente a resistência e a rigidez do compósito a temperaturas elevadas, especialmente, na direção transversal onde as fibras são menos eficientes.

A fase dispersa ou o reforço de um compósito pode se apresentar na forma de fibras, partículas e plaquetas dispersas na matriz. Normalmente é utilizada na forma de fibras e os compósitos obtidos apresentam alta resistência mecânica e tenacidade. A principal função da fase dispersa é reforçar materiais, principalmente os frágeis como, por exemplo, os cimentícios (FELIPETTO, 2005).

Para o reforço representar uma vantagem para o compósito este deve ser mais forte e rígido que a matriz e, ainda, deve ser possível a sua troca quando se notar qualquer falha como vantagem. Desse modo, a boa interação entre matriz e reforço pode ser garantida pela criação de uma interface entre ambos, que possa adequar a rigidez do reforço com a ductilidade da matriz. Para tal é essencial que a ductilidade da matriz seja mínima, ou mesmo nula, para que o compósito apresente um comportamento relevante (VENTURA, 2009).

Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos, com uma ou mais fases contínuas, é a interface formada entre a fase dispersa (reforço) e a matriz (SANTOS et al., 2006). A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito (Fig. 6) e é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início das falhas, comprometendo o desempenho dos compósitos.

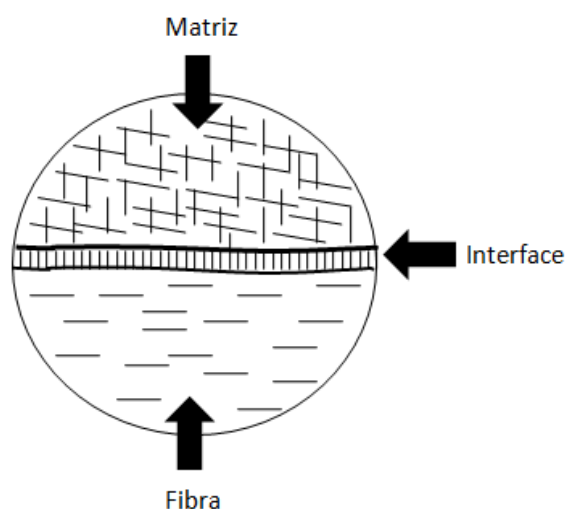


Figura 6: Desenho esquemático da região da interface entre fibra e matriz
 Fonte: Santos et al., 2006. Figura adaptada pela autora.

Na interface, região também conhecida como zona de transição, a microestrutura é diferente do resto da matriz e não é uniforme. A natureza e o tamanho da zona de transição dependem do tipo de geometria e volume das fibras, da composição da matriz e do processo de produção do compósito (LOPES, 2005). Essa região define propriedades físicas e mecânicas dos compósitos e, por isso, é essencial uma elevada resistência na ligação entre a fibra e a matriz, de forma a minimizar o arrancamento das fibras.

Sedan et al. (2008) relatam em seu trabalho que, para a melhoria das características mecânicas dos compósitos, é necessário antes de fabricá-los entender a natureza das interações de superfície entre a matriz e as fibras. Os autores relatam que as fibras naturais quando introduzidas em uma pasta de cimento retardam a pega da massa cimentícia, sem ter uma explicação para tal fenômeno. De acordo com Santos et al. (2006), torna-se, portanto, necessário identificar os fatores responsáveis por esse atraso para compreender as interações entre a fibra e cimento, para depois estudar meios de modificar a superfície da fibra para aumentar as propriedades físicas e mecânicas de tais compósitos. Um exemplo dessa prática é o preparo feito em fibras celulósicas que devem ser secas e tratadas para que se tenha um grau de adesão aceitável com a matriz e se alcance elevado potencial de reforço. A secagem das fibras é necessária para evitar a influência negativa da presença de umidade na interface entre fibras e os diferentes constituintes.

3.2.2 Tipos de compósitos

Segundo Metha e Monteiro (2008), a estrutura dos compósitos à base de cimento Portland é heterogênea de várias fases. Em nível microscópico, a estrutura é composta por um meio ligante, a pasta de cimento hidratada, agregados, vazios e interfaces. Essas fases não estão distribuídas homogeneamente uma em relação à outra, nem são em si mesmas homogêneas, uma vez que em algumas áreas a massa de pasta aparece mais densa e em outras é altamente porosa.

Em outro conceito, Escariz (2008) define que os compósitos de cimento são matrizes cimentícias compostas de aglomerantes minerais, podendo conter agregados, que dão origem a concretos, argamassas ou pastas. As matrizes mais utilizadas são à base de cimento Portland, devido a sua maior resistência mecânica e durabilidade. Entretanto, essas matrizes são frágeis e quebradiças e, sob a ação de pequenos esforços de tração ou deformações por alongamento, tendem à formação de fissuras.

Para reduzir a fissuração da matriz de cimento, melhorando as propriedades físicas e mecânicas, são adicionadas fibras que possibilitam o aumento da tenacidade e da resistência à tração e ao impacto e impedem, também, o compósito de se romper subitamente após o início da fissuração, devido à deformação plástica considerável que adquirem.

De acordo com Paiva (2005), as fibras inibem o início e a propagação das fissuras, ou seja, aumentam a tensão correspondente à primeira fissura da matriz. Mas, é no estado de pós-fissuração inicial que as fibras exercem o seu principal efeito – "costurar" e interceptar a progressão das microfissuras, evitando assim a ruptura brusca. Em consequência, a abertura e o comprimento das fissuras na matriz endurecida são menores, o que melhora consideravelmente a impermeabilidade e a durabilidade dos compósitos expostos ao ambiente (Fig. 7).

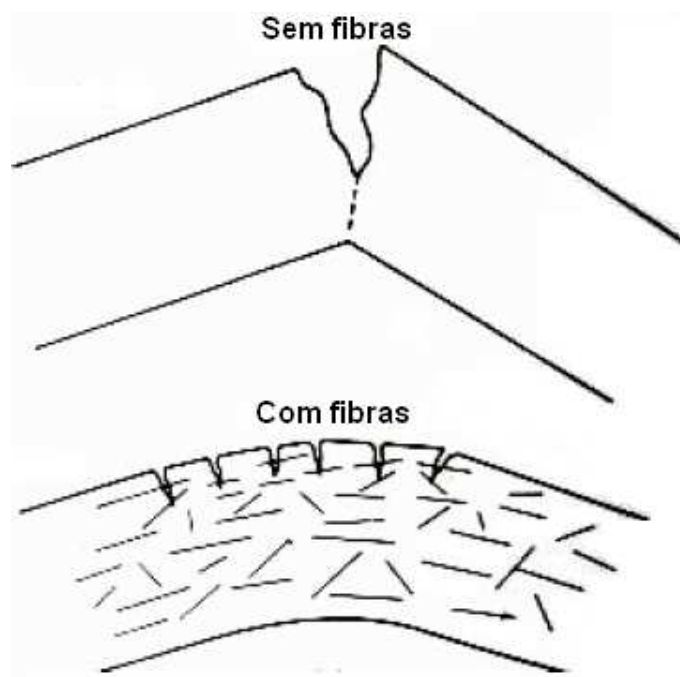


Figura 7: Comprimento das fissuras na matriz com fibras
 Fonte: Metha e Monteiro, 2008.

Em um compósito de baixo ou médio desempenho, com fibras de baixo módulo de elasticidade, a matriz é quem exerce o principal papel de suporte de esforços. Além disso, a matriz deve prover a proteção física e a ancoragem das fibras, transferindo as tensões entre os elementos de reforço. Frequentemente, devido a interações físico-químicas, forma-se entre as fibras e a matriz uma fase intermediária, chamada interface ou zona de transição que, embora de pequena espessura, pode interferir no controle dos mecanismos de falha, na tenacidade na fratura e na relação tensão-deformação do material (PAIVA, 2005).

Tratando-se de matrizes cimentícias, o diâmetro das partículas dos agregados é, também, importante porque afeta a distribuição e a quantidade de fibras que podem ser incluídas no compósito. De acordo com Picanço (2005), em matrizes de cimento que se quer incluir fibras não deveria haver partículas maiores que 10 mm, porque é difícil obter uma distribuição uniforme das fibras.

Bentur e Mindess (2007) relatam em seu trabalho que o parâmetro geométrico – à distância (espaçamento) entre as fibras – é importante no controle do desempenho do compósito fibrocimento. Normalmente, as rachaduras iniciam e avançam a partir da seção de um composto que tem maior número de regiões sem fibras ou onde as fibras estão aglutinadas. O início de uma rachadura requer menos

energia se o tamanho e o número de regiões não reforçadas por fibras forem grandes.

A compatibilidade entre o processo de produção do concreto com o tipo de fibra e a sua eficiência no estado endurecido é um grande problema. Por exemplo, fibras longas de pequeno diâmetro são mais eficientes no estado endurecido, mas dificultam a mistura e a trabalhabilidade do concreto no estado fresco, além disso, há uma tendência à diminuição da fluidez do concreto. Para atenuar esses problemas, três alternativas são possíveis: modificação da fibra (na geometria e superfície, para melhorar a aderência e a mistura), modificação das propriedades da matriz (com a utilização de aditivos superplastificantes, pozolanas, sílicas ativas etc.) e desenvolvimento de técnicas especiais de produção que, normalmente, exigem equipamentos e processos mais dispendiosos (PAIVA, 2005).

De acordo com Garcez (2005), a eficiência do reforço das fibras na matriz cimentícia pode ser caracterizada em dois estágios: pré e pós-fissuração. Em ambos os casos o comportamento é controlado pela interação fibra-matriz, por meio de processos de transferência de força da matriz para as fibras e de mecanismos de “costura” de fissuras, em níveis avançados de carregamento, ou seja, para que um compósito apresente bom desempenho é necessário assegurar que seus componentes atuem em conjunto. A boa interação fibra-matriz resulta em um aumento da capacidade de absorção de energia do compósito.

No estágio de prefissuração, a transferência de tensões entre a fibra e a matriz ocorre da aderência desenvolvida na interface, que distribui o carregamento externo entre ambas. Enquanto houver aderência, os deslocamentos longitudinais dos dois componentes devem ser compatíveis, isto é, a deformação na interface deve ser a mesma. Devido à diferença de rigidez entre as fibras e a matriz, aparecem tensões tangenciais ao longo da superfície de contato, que auxiliam na transferência de parte da força aplicada para as fibras. Quando as tensões tangenciais na interface excedem a tensão de aderência entre a fibra e a matriz (τ_{au}), inicia-se o processo de desligamento da fibra da matriz e o surgimento de tensões de atrito na interface da zona de desligamento. Ocorre, então, a transição da tensão de aderência para a tensão de atrito. A tensão máxima da interface ao atrito denomina-se τ_{fu} , valor que permanece constante após o escorregamento da fibra, como demonstrado na Fig. 8 (GARCEZ, 2005).



Figura 8: Representação das tensões de cisalhamento na interface fibra-matriz após desligamento parcial da fibra

Fonte: Garcez, 2005. Figura adaptada pela autora.

Na fase de pós-fissuração o mecanismo dominante na transferência de tensões da matriz para as fibras passa a ser o atrito. A tensão de atrito é uma tensão tangencial distribuída ao longo da interface fibra-matriz. Com o aumento da carga, ocorrem deslocamentos relativos entre a fibra e a matriz, ou seja, as fibras passam a sofrer um processo de arrancamento. O gasto para o arrancamento da fibra é muito elevado, o que justifica a tenacidade do compósito (NUNES; AGOPYAN, 1998).

O incremento do carregamento externo provoca o aumento das fissuras, de tal forma que ocorre a separação da matriz em vários segmentos. As fibras, então, passam a formar pontes de ligação entre as bordas, dando origem às chamadas “costuras” das fissuras. Segundo Neto (2010), na fissura pode ser identificado três trechos, onde as transferências de tensões ocorrem de forma distinta (Fig. 9): (a) trecho livre de tração, onde a matriz se encontra fissurada e as fibras se romperam ou escorregaram da matriz; (b) trecho de “costura” das fissuras pelas fibras, no qual a tensão é transferida por atrito das fibras; (c) trecho de microfissuração da matriz, mas com suficiente continuidade e ancoragem dos agregados, para que ocorra transferência de tensão pela própria matriz.

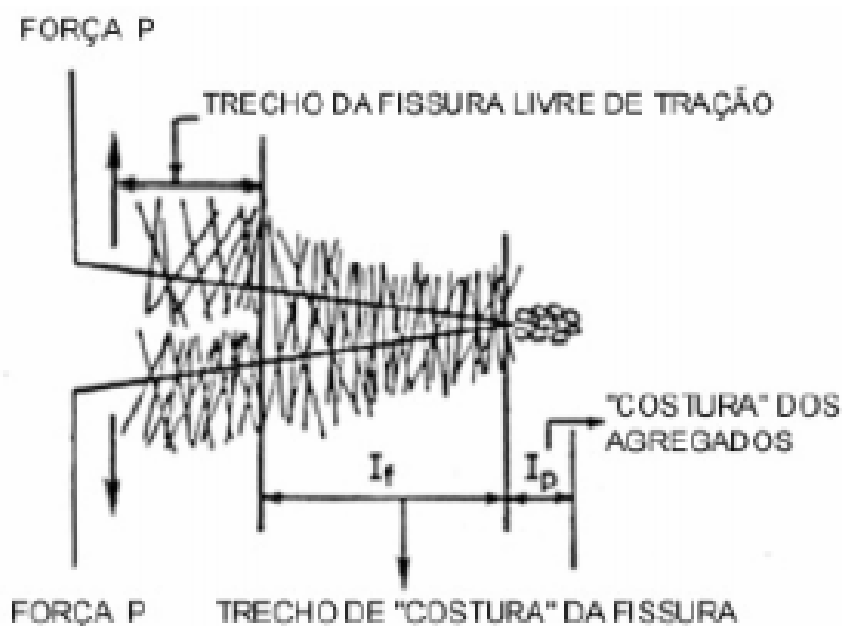


Figura 9: Representação das zonas de transferência de tensões ao longo de uma fissura na interface fibra-matriz

Fonte: Neto, 2010.

De acordo com Caetano et al. (2004), o fator de forma, também, conhecido como razão aspecto da fibra (razão entre o comprimento e o diâmetro da fibra) é fundamental para a obtenção de um bom desempenho do compósito. Segundo os autores, quanto maior for esse fator, para um determinado comprimento, maior será a quantidade de fibras presente na matriz, garantindo um reforço mais eficiente. Este fator apresenta valores que variam entre 1.000 e 3.000 para fibras naturais. Já para as sintéticas a variação fica entre 30 e 150, para comprimentos de fibras até 76 mm. Essa variação da dimensão longitudinal provoca mudanças na forma de ruptura. Em fibras mais longas a ruptura se dá na fibra, enquanto que para fibras curtas a ruptura, geralmente, ocorre por arrancamento, pois o comprimento de ancoragem é insuficiente, ocasionando o escorregamento da fibra do interior da matriz cimentícia.

Monteiro e D'Almeida (2006) ressaltam a influência do comprimento da fibra na eficiência de sua ligação com a matriz como primordial relevância para garantir os mais elevados valores de resistência e rigidez para o compósito. Fibras muito curtas resultam em uma transmissão pouco eficiente da carga externa aplicada sobre a matriz contínua. Há necessidade de um comprimento crítico mínimo (l_c) da fibra para que exista uma efetiva transmissão de esforços. Felipetto (2005), em seu trabalho

define que o comprimento crítico da fibra está baseado no modelo que descreve a transferência de tensão entre a matriz e a fibra como aumentando linearmente dos extremos para o centro da fibra. Esse tamanho crítico (l_c) é dependente do diâmetro da fibra (d), da sua resistência final (σ_f) e da resistência da ligação fibra-matriz (τ_c), sendo representado pela equação a seguir:

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c}$$

Para obter uma resistência à tração máxima (reduzir o efeito das extremidades) o comprimento da fibra deve ser muito superior ao comprimento crítico. Quanto maior for a relação comprimento/diâmetro da fibra, maior será a área da interface fibra/matriz e, conseqüentemente, maior será a resistência mecânica do compósito (ROMÃO, 2003).

Outros aspectos com influência significativa sobre a resistência e outras propriedades dos compósitos reforçados são o arranjo (orientação) das fibras e a concentração e sua distribuição na matriz. Segundo Romão (2003), à medida que a quantidade de fibras aumenta, a tensão aplicada no compósito é distribuída de forma mais uniforme e, geralmente, o módulo e resistência à tração do compósito aumentam, em detrimento da deformação na rotura. Contudo, existe uma quantidade máxima de fibras a partir da qual a resistência à tração decresce como consequência da quantidade insuficiente de matriz para manter as fibras adequadamente juntas.

Em relação à orientação, são possíveis duas situações extremas: um alinhamento paralelo do eixo longitudinal das fibras em uma única direção e um alinhamento totalmente aleatório. Normalmente, as fibras contínuas são alinhadas, enquanto as fibras descontínuas podem estar alinhadas, orientadas aleatoriamente ou parcialmente orientadas (Fig. 10).

Compósitos com fibras alinhadas na direção de solicitação apresentam as melhores propriedades de resistência e o módulo de elasticidade, que aumentam com o comprimento e conteúdo de fibras, enquanto que, quando a solicitação é na direção transversal os mesmos compósitos apresentam as piores propriedades, com

a resistência à tração a decrescer e o módulo de elasticidade à tração aumentar, à medida que o conteúdo e o comprimento das fibras aumentam.

Quando as fibras são orientadas longitudinalmente, a rotura ocorre na direção normal às mesmas, enquanto que, quando essas estão orientadas transversalmente à solicitação, a resistência oferecida pela fibra à propagação de fissuras é inferior à oferecida pela matriz. Os valores máximos de resistência e módulo obtêm-se para compósitos reforçados com fibras contínuas, indicados para o fabrico de componentes que, em serviço, estejam sujeitos a estados de tensão uniaxial. Para estados de tensão bidimensional são, frequentemente, utilizados compósitos laminados, construídos por empilhamento de camadas alinhadas diferentemente orientadas.

Já, compósitos reforçados com fibras curtas, aleatoriamente orientadas na matriz, apresentam propriedades intermédias entre os orientados na direção longitudinal e transversalmente, sendo normalmente utilizados em aplicações em que as fibras estão sujeitas a esforços totalmente multidirecionais, pois as suas propriedades são quase isotrópicas (ROMÃO, 2003).

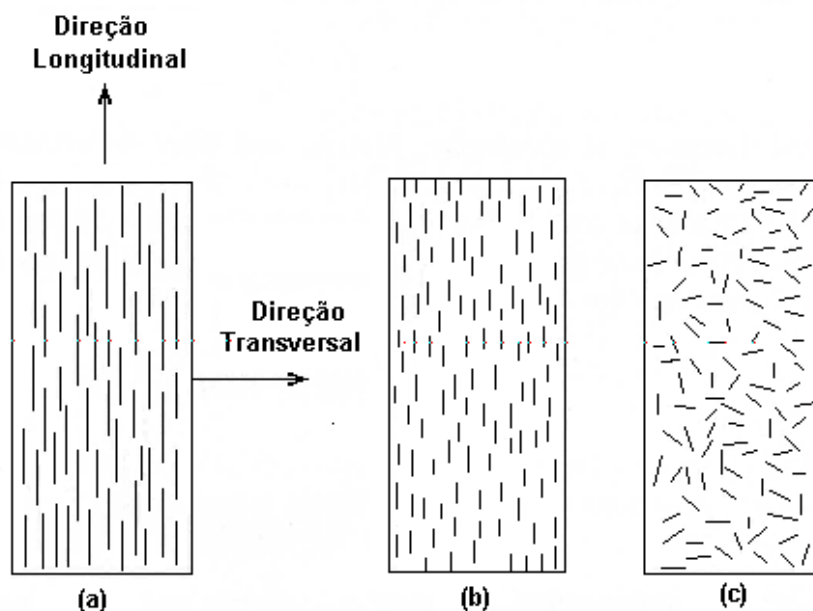


Figura 10: Representação esquemática do arranjo ou orientação de fibras em compósitos: a) contínuas e alinhadas; b) descontínuas e alinhadas; c) descontínuas e orientadas randomicamente
Fonte: Callister, 2008.

3.2.3 Compósitos reforçados com fibras vegetais

Segundo Silva (2007), o interesse por compósitos com fibras vegetais está relacionando às propriedades e características dessas, podendo-se destacar: baixo custo, baixa densidade, flexibilidade no processamento e uso de sistemas simples quando o tratamento de superfície se faz necessário. Além disso, as fibras vegetais são fontes renováveis, disponíveis, não-abrasivas, porosas, viscoelásticas e biodegradáveis. O autor ressalta que as fibras vegetais aparecem como uma valiosa alternativa aos materiais sintéticos e sua utilização tem crescido consideravelmente nos últimos anos.

Em compósitos cimentícios aditivados com fibras vegetais, segundo relato de Sales (2006), resumidamente, existem três categorias de interação entre a fibra e a matriz cimentícia, que não têm ligação com o carregamento externo: (I) interação de ordem física que está relacionada à alta capacidade de absorção de água pela fibra e que pode provocar a perda do contato com a matriz e de aderência na interface; (II) interação química entre a fibra vegetal e a matriz que possibilita que a água alcalina do poro da matriz cimentícia cause desintegração de componentes da fibra, tais como a lignina e a celulose (componente menos suscetível ao ataque do meio alcalino); (III) interação de ordem cristalina que ocorre devido à migração de produtos de hidratação, especialmente o hidróxido de cálcio, para a cavidade central, paredes e vazios da fibra, onde se cristalizam.

Pesquisas sobre o efeito das propriedades da fibra vegetal no desempenho mecânico dos compósitos de fibrocimento apresentaram vantagens no uso de fibras longas de polpa de pinus, que possui um custo de obtenção elevado. Em razão disso, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas para encontrar alternativas mais baratas e plantas de crescimento mais rápido para o suprimento dessas fibras. Além disso, estudos vêm mostrando que o uso de fibras curtas possibilita maior densidade de fibras em massa ou volume, em relação às fibras longas, e, portanto, redução das áreas sem fibras (TONOLI, 2010).

Além do desempenho mecânico, aspectos ligados à degradação das fibras vegetais incorporadas em matrizes cimentícias foram pesquisados. O resultado mostra, que a principal fonte de degradação de vegetais no ambiente natural, o

ataque biológico, não representa maiores preocupações, porque as matrizes empregadas apresentam pH alcalino capaz de inibir sua ação (TONOLI, 2009).

Entretanto, conforme relato de Silva (2009), nos compósitos cimentícios as fibras vegetais podem sofrer vários graus de degradação quando expostas ao ambiente alcalino e à intensidade desse elemento, a qual é determinada pelas características da fibra. Dependendo do tipo de fibra e da solução alcalina utilizada, pode ocorrer a incompatibilidade entre a fibra e a matriz que pode ser classificada como incompatibilidade química (podendo enfraquecer ou petrificar a fibra) e incompatibilidade física (passível de causar perda de aderência).

O meio alcalino degrada, principalmente, a lignina presente nas fibras vegetais, tornando-a solúvel, ocasionando a separação das fibrilas de celulose (desfibrilamento) que até então estavam unidas pela lignina. A separação dos filamentos pode estar associada a outros processos de degradação como a petrificação, que também pode estar associada à perda da tenacidade de compósito em longo prazo; e a degradação severa em função de contínuas mudanças de volume das fibras vegetais dentro da matriz de cimento (AGOPYAN et al., 2005).

De acordo com Silva (2007), a carbonatação – reação da portlandita com o CO_2 atmosférico é, na maioria das vezes, considerada como agente de degradação de produtos cimentícios. Nos compósitos, seu efeito é muito mais complexo. Em matrizes de cimento Portland com baixos teores de adições, ela provoca a densificação da interface fibra/matriz e o aumento da aderência entre fibra e a matriz, podendo tanto reduzir quanto aumentar a tenacidade. Nessas matrizes, a carbonatação contribui para a diminuição da alcalinidade do meio e para a redução da porosidade do material com a obturação dos poros. Em situações em que se empregam matrizes cimentícias mais ácidas (menor relação entre CaO e SiO_2), por exemplo, ricas em pozolanas e escória de alto-forno, a carbonatação pode ocasionar a decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-SH), o aumento da porosidade e, consequentemente, a redução da resistência mecânica.

Para garantir a durabilidade dos compósitos reforçados com fibras vegetais, algumas técnicas de tratamento têm sido propostas, tais como: impregnação com substâncias bloqueadoras e repelentes de água, selagem da matriz (diminuição da quantidade e do tamanho dos poros bem como da sua interconectividade) e modificação da matriz por meio do uso de cimento com alto teor de alumina ou com

a adição de materiais pozolânicos, do tipo sílica ativa, cinza volante ou escoria (LIMA; TOLEDO, 2008).

No trabalho de Lima e Toledo et al. (2010), os estudos mostram que é possível minimizar os efeitos prejudiciais sobre a fibra e garantir a durabilidade dos compósitos por meio da redução do teor de hidróxido de cálcio livre na matriz cimentícia com o uso de adições pozolânicas, como sílica ativa, cinza de casca de arroz, metacaulinita e blendas com duas ou mais pozolanas, incluindo resíduo cerâmico e metacaulinita.

A moldagem sob pressão que remove o excesso de água e melhora a aderência entre as fibras vegetais e a matriz, também, pode ser usada para melhorar a desempenho do compósito. Da mesma forma, o tratamento químico das fibras através de imersão em silicato de sódio, sulfato de alumínio ou cloreto de cálcio, visando a sua impermeabilização e diminuição da absorção de água, é usado para obter ganhos de resistência mecânica dos compósitos (MAGALHÃES, 2009).

3.3 Tetraetilortosilicato (TEOS)

Conforme Cruz (2009) relatou em seu trabalho, o silício não é encontrado livre na natureza, mas corresponde a 14,53% da crosta terrestre quando combinado com outros elementos. O seu principal composto é o anidrido silícico, dióxido de silício, quartzo sendo também chamado de sílica (SiO_2), em que o átomo de silício é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio. Atualmente, os melhores centros e institutos, através de seus grupos de pesquisa no Brasil e no mundo investem significativamente na síntese e caracterização de compostos contendo sílica. Investimento esse, que ocorre devido às diversas vantagens de suas propriedades constitutivas, auxiliando de forma benéfica a limpeza do meio ambiente. Os produtos das sínteses são relativamente simples de serem purificados, manipuláveis e receptíveis a inúmeros tipos de grupos coordenantes, grupos esses que irão determinar a sua aplicabilidade em diversos setores da economia.

A sílica possui uma ótima estabilidade térmica, mecânica e química, mantendo sua estrutura mesmo quando submetida a altas condições de temperatura e pressão. Apresenta grande resistência ao meio racional, podendo ser regenerada

para uso posterior, tornando-se amplamente aplicada à química de superfície (GERMANO, 2008).

A sílica gel é um típico exemplo de polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e tem vasta população de grupos silanóis, Si-OH, cobrindo a sua superfície (AIROLDI e FARIAS, 2000).

De acordo com Cruz (2009), é a presença dos grupos hidroxilas (silanóis) que irá determinar a reatividade da superfície da sílica. Estes grupos encontram-se de forma aleatória, gerando uma irregularidade na densidade eletrônica, gerando um comportamento ácido conhecido como ácido de Brønsted, cujo pK_a se aproxima de 7.

São estes sítios ácidos os responsáveis pelo controle de reatividade que ocorre na superfície da sílica-gel. Sendo o número de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel, representado por uma constante físico-química da sílica α_{OH} , que é 5,0 OH/nm²; este valor independe da origem do material, características estruturais, área superficial, tamanhos de poros, empacotamento das partículas e tamanho de poros, sendo confirmados por diversas técnicas (AIROLDI, 2000).

A sílica é considerada um híbrido contendo siloxanos, é sintetizada pela hidrólise do alcoxissilano, através do processo sol-gel, catalisado por meio ácido ou básico (FARIAS, 2009). O sol é constituído de uma suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000 nm) em um líquido e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios (JOSÉ, 2005).

O produto da sílica gel organofuncionalizada pelo processo sol-gel depende da temperatura, do tempo da reação, da natureza do catalisador e da concentração de reagentes. Determinado as características finais do produto como a porcentagem de hidrólise e condensação dos grupos reativos, densidade de reticulação, homogeneidade do produto (CRUZ, 2009).

Quanto à natureza do catalisador, o mesmo influencia na cinética da reação e na estrutura final do gel. Quando o catalisador é ácido, ocorrendo reação eletrofílica, a velocidade da condensação será maior que a hidrólise, levando à formação de cadeias lineares mais longas e menos ramificadas no início do processo. Na catálise básica a substituição é nucleofílica e a velocidade de hidrólise

é maior que a de condensação levando a formação de cadeias mais ramificadas (NASSAR et al. 2002).

Para a obtenção da molécula desejada, promove-se sobre a superfície, a reação entre a sílica gel e o agente sililante, em seguida a reação desta superfície modificada com a espécie química, que contém o grupo coordenante – sendo este método chamado de heterogêneo. Em caso inverso, ocorre inicialmente a reação entre a espécie coordenante e o agente sililante, cuja nova molécula passa a ser ancorada na superfície do substrato inorgânico, caracterizando o método homogêneo. As moléculas mais comumente ancoradas apresentam oxigênio ou nitrogênio, ou mesmo ambos como centros de coordenação, além do enxofre, fósforo etc., sendo que, dependendo da rota da síntese, estas espécies químicas podem comportar-se como mono ou polidentadas. A adsorção de metais pelas sílicas modificadas pode ser efetuada em meio aquoso ou em solventes não aquosos, destacando-se principalmente o etanol e a acetona (CRUZ, 2009).

A grande vantagem da utilização da sílica organofuncionalizada contendo o agente sequestrante, advém da possibilidade de reciclagem do substrato adsorvente, além de apresentar propriedades relacionadas à insolubilidade em meios orgânicos e, ainda, não apresentar inchamento em solventes orgânicos (FARIAS, 2009).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento da parte experimental do estudo, primeiramente foi obtido comercialmente o cimento e as fibras vegetais *in natura*. O cimento não foi caracterizado por se tratar de um produto normatizado. As fibras foram caracterizadas quanto a sua morfologia, absorção de água e lignina residual.

Após a caracterização dos materiais, foram produzidos os compósitos através da conformação dos corpos de prova. Depois de conformados e ocorrido a cura do cimento, foram realizados testes mecânicos de resistência à flexão a três pontos aos 7 e aos 28 dias. Com os corpos de provas ensaiados foram realizados os testes físicos de absorção de água e porosidade aparente, e a análise microestrutural.

A terceira e última etapa foi à análise e discussão de resultados.

4.1 Obtenção e caracterização do material

As matérias-primas empregadas no desenvolvimento desse trabalho foram o cimento CPV-ARI e fibras de celulose de madeira de *eucalyptus spp.* e de *pinus sp.*, ambas com aproximadamente 7 anos de idade, puras e tratadas com TEOS.

O cimento CPV-ARI foi escolhido por ser de elevada resistência inicial, o que facilita a desforma e a rápida análise dos corpos de prova. Por se tratar de um produto comercial, de características normatizadas, o cimento utilizado não foi caracterizado em laboratório.

As fibras de polpa marrom da madeira de *eucalyptus spp.* foram fornecidas pela empresa Celulose Riograndense (CMPC), situada no município de Guaíba/RS, produzidas pelo processo químico de polpação Kraft. As fibras da polpa marrom da madeira de *pinus sp.* foram fornecidas pela empresa Cambará S.A., situada no município de Cambará do Sul/RS, produzidas pelo processo químico de polpação bissulfito.

As fibras celulósicas foram preparadas de três maneiras: (I) úmidas, a partir de dispersão em água e agitação constante, utilizando-se um agitador sem fio (Fig. 12); (II) secas em estufa, a temperatura de 50°C, por 48 horas; e (III) impregnadas com TEOS (tetraetilortossilicato – sílica organofuncionalizada).

Para a impregnação das fibras foram utilizados 180 ml de TEOS e 90 ml de álcool etílico absoluto. Na primeira fase, as fibras celulósicas foram imersas em uma solução formada por 90 ml de TEOS e 90 ml de álcool etílico absoluto, em agitação constante sobre uma manta aquecida a 50°C até a completa evaporação do álcool. Na segunda etapa, após a evaporação da solução foi adicionado às fibras o restante do TEOS (90 ml). Após a evaporação completa do TEOS, as fibras foram secas em uma estufa a 50°C, por 48 horas.

As fibras vegetais foram caracterizadas fisicamente quanto à morfologia (comprimento e diâmetro) e a absorção de água para a verificação efetiva da impregnação das fibras com TEOS. A análise da impregnação ocorreu, comparativamente, a partir da verificação da redução do teor de absorção de água da fibra tratada em relação à fibra pura. Além disto, as fibras foram, também, caracterizadas quimicamente quanto à presença de lignina residual e o teor de impregnação do TEOS.

A determinação das características morfológicas (comprimento e diâmetro) das fibras foi por microscopia óptica, utilizando-se um microscópio da marca Opton, modelo PMB – 04, e com o emprego do software ANATOMIC MIPro. Para a análise fez-se a dispersão das fibras em água em um vidro relógio.

O teor de absorção de água das fibras vegetais foi determinado a partir do procedimento adotado por Lopes et. al (2011), para o qual as fibras foram previamente secas e pesadas e, posteriormente, imersas em recipientes com água destilada. Obedecendo aos tempos de 0,5, 2 e 24 horas, as fibras umedecidas foram retiradas da água, secas superficialmente com papel absorvente e pesadas em balança semi-analítica. O valor do teor de absorção foi determinado pela equação a seguir:

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{P_1 - P_0}{P_0} \times 100$$

Em que:

P₀- peso seco inicial (g);

P₁- peso após imersão em água (g).

Para a análise química da lignina Klason (TAPPI 249 cm-85) pesou-se, aproximadamente, 1 g de fibras que foram colocadas em 15 ml de ácido sulfúrico a 72% (porcentagem em peso). Após o repouso de 2 horas adicionou-se 560 ml de água e a solução foi autoclavada e filtrada. Considerou-se a lignina insolúvel o sólido retido na filtração.

4.2 Obtenção e caracterização dos compósitos cimento-fibras celulósicas

Para a obtenção dos compósitos foram formuladas massas de cimento aditivadas com 2, 5 e 10% de fibras celulósicas de eucalipto e de pinus, puras e tratadas com TEOS (tab. 2). As proporções de massa foram iguais para os três preparos de fibra (úmida, seca e tratada com TEOS).

Tabela 2 – Formulações de massas propostas para os compósitos cimentícios aditivados com fibras vegetais.

Matérias primas		Fibras de eucalipto (% em peso)	Fibras de pinus (% em peso)	Cimento (% em peso)
Cimento		0	0	100
Fibras	Úmidas	2	2	98
		5	5	95
		10	10	90
	Secas	2	2	98
		5	5	95
		10	10	90
	Tratadas com TEOS	2	2	98
		5	5	95
		10	10	90

Para a homogeneização das massas, também, utilizou-se um agitador sem fio e esta ocorreu adicionando-se a água às fibras sob agitação constante e o pó de cimento, até a completa homogeneização.

A quantidade de água adicionada atendeu ao fator água/cimento igual a 0,4, valor esse indicado para obtenção de pré-moldados cimentícios (AITICIN, 2000).

A verificação do reforço obtido pela matriz cimentícia devido à adição das fibras vegetais, puras e tratadas, ocorreu comparativamente entre as formulações de massa propostas para os compósitos e uma formulação de massa pura de cimento.

Para a caracterização dos compósitos obtidos foram confeccionados corpos de prova de acordo com a norma ASTM D 790/03, nas dimensões 127 mm x 12,7 mm x 4,6 mm (comprimento, largura e espessura, respectivamente). Os corpos de prova foram caracterizados física, mecânica e microestruturalmente.

A absorção de água e a porosidade aparente foram determinadas de acordo com a norma ASTM C 133/94. O cálculo dos valores de absorção de água e de porosidade aparente baseou-se na determinação do peso seco (P_s) e dos pesos úmido (P_u) e imerso (P_i) de amostras. Os pesos úmido e imerso foram medidos após 24 horas de imersão das amostras. A determinação do peso imerso baseia-se no princípio de Arquimedes, de deslocamento de um fluido.

O valor da absorção de água é determinado pela Equação 1 e o valor da porosidade aparente é calculado pela Equação 2.

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

AA= Absorção de água (%);

P_u = Peso úmido (g);

P_s = Peso seco (g).

$$Pap = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

P_{ap} = Porosidade aparente (%);

P_u = Peso úmido (g);

P_s = Peso seco (g);

P_i = Peso imerso (g).

A determinação da resistência à flexão a três pontos foi de acordo a norma ASTM D 790/03 e os corpos de prova foram ensaiados em uma máquina de ensaios

universal, marca EMIC, modelo DL 30000. O ensaio de resistência a flexão a três pontos dos compósitos para o cimento CPV ARI foi realizado com os corpos de provas com idades de 7 e 28 dias.

A Fig. 11 apresenta a distribuição das solicitações sobre o corpo de prova, ocorrida no ensaio de resistência à flexão a três pontos.

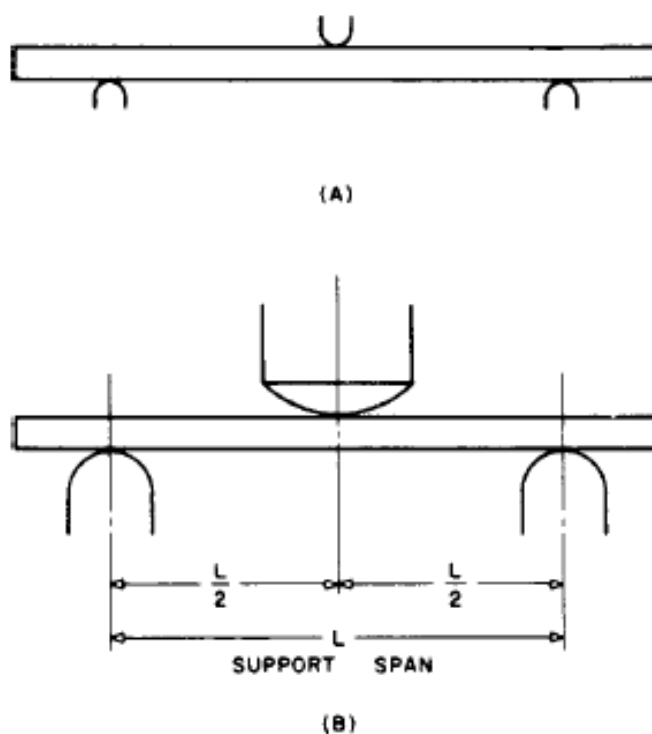


Figura 11: Ensaio de resistência à flexão a três pontos. Representação esquemática da disposição do corpo de prova (A) e diagrama de distribuição das solicitações (B)
Fonte: ASTM D 790-03.

O cálculo da resistência à flexão a três pontos (σ) é obtido a partir da equação a seguir:

$$\sigma = \frac{3}{2} \times \frac{P \times (L - l)}{b \times d^2}$$

Em que:

σ = tensão de ruptura (N/mm^2);

P = carga máxima aplicada (N);

b = base do corpo-de-prova (mm);

d = altura do corpo de prova (mm);

l = distância entre os apoios superiores (mm);

L = distância entre os apoios inferiores (mm).

A análise microestrutural ocorreu somente nos corpos de prova dos compósitos que apresentaram o melhor comportamento mecânico. Nestes analisou-se a interface formada entre a fibra vegetal e a matriz de cimento, a partir da verificação das alterações dos componentes químicos da matriz nessa linha de transição.

A determinação da composição química na interface fibra-matriz foi por Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS), por meio de microsonda acoplado ao MEV.

4.3 Modelo estatístico

O teste de Tukey, baseado na amplitude total estudentizada (“studentized range”, em inglês) pode ser utilizado para comparar todo e qualquer contraste entre duas médias de tratamentos. O teste é exato e de uso muito simples quando o número de repetições é o mesmo para todos os tratamentos.

No caso de comparações múltiplas entre amostras de tamanhos iguais, o procedimento mais eficiente parece ser o proposto por Tukey, que utiliza valores críticos da amplitude studentizada, que denotamos por q (COSTA NETO, 1977).

No caso de serem diferentes os números de repetições o teste de Tukey pode ainda ser usado, mas então é apenas aproximado (PIMENTEL GOMES, 2000).

No caso de comparações múltiplas entre amostras de tamanhos iguais, o procedimento mais eficiente parece ser o proposto por Tukey, que utiliza valores críticos da amplitude studentizada, que denotamos por q (COSTA NETO, 1977).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das fibras vegetais

5.1.1 Morfologia

A Fig. 12 apresenta, exemplificadamente, micrografias das fibras celulósicas das madeiras de eucalipto e de pinus utilizadas nas formulações de massa cimentícia e a tab. 3 os valores médios dos comprimentos e diâmetros das 36 amostras extraídas das formulações ensaiadas.

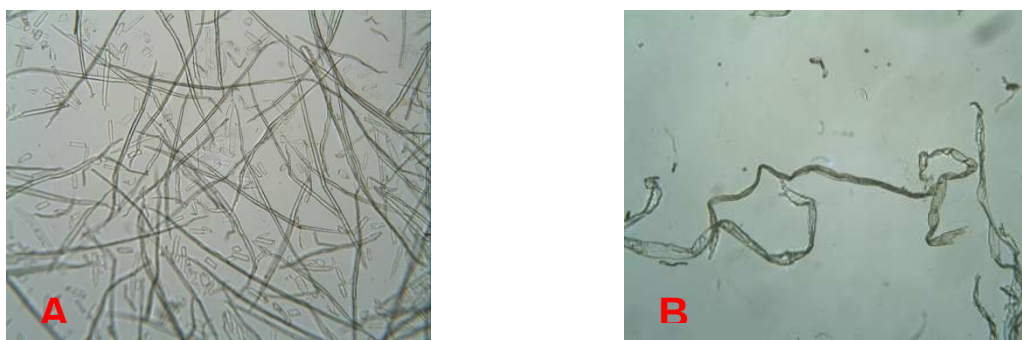


Figura 12: Micrografias das fibras vegetais por microscopia óptica, aumento de 10 x. (A) fibra de eucalipto; (B) fibra de pinus.

Tabela 3 – Comprimento e diâmetro médio das fibras de eucalipto e de pinus.

	Eucalipto	Pinus
Média do comprimento (µm)	1.107,86b*	2.378,40a*
Média do diâmetro (µm)	23,52b*	50,36a*
Desvio Padrão Comprimento	201.24	714.7
Desvio Padrão Diâmetro	7.52	12.12
Coeficiente de Variação do Comprimento (%)	18.16	30.05
Coeficiente de Variação do Diâmetro (%)	31.99	24.07

* Médias com as mesmas letras na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de significância.

Como descrito na tab. 3, as fibras de pinus apresentaram dimensões (comprimento e diâmetro) maiores que as fibras de eucalipto. Este resultado já era esperado visto que na literatura a polpa de pinus possui fibras mais longas que as de eucalipto com comprimento que varia entre $2 \times 10^3 \mu\text{m}$ e $4,5 \times 10^3 \mu\text{m}$ e a polpa de eucalipto apresenta fibras mais curtas, entre $5 \times 10^2 \mu\text{m}$ e $3 \times 10^3 \mu\text{m}$ (TONOLI, 2009). Analisando-se os valores médios de comprimento das fibras de pinus ($2.378,4 \mu\text{m}$) e de eucalipto ($1.107,86 \mu\text{m}$) verifica-se que estes se apresentam dentro dos tamanhos mínimos da literatura.

O comprimento da fibra é um dos fatores mais importantes para o seu desempenho. A utilização de fibras muito curtas pode diminuir a eficiência do reforço, pois as mesmas não conseguem boa ancoragem nas bordas das fissuras (BERNARDI, 2003).

A polpa de Eucalipto apresenta uma quantidade de fibras por grama, quatro vezes maior do que a polpa de Pinus. A dispersão mais eficiente das fibras de Eucalipto na suspensão de fibrocimento se deve ao menor tamanho dos aglomerados em relação às suspensões com polpas de Pinus. Os maiores aglomerados observados nas suspensões de Pinus devem-se às aglomerações das fibras longas, que puderam ser visualmente notadas durante a experimentação do autor. No compósito, esse agrupamento de fibras causará a concentração local de fibras e, conseqüentemente, a ocorrência de outras áreas sem fibras, nas quais o reforço será menos eficiente (AKKAYA, 2001).

Usando fibras curtas é possível obter-se uma maior densidade de fibras em massa ou em volume, em relação às fibras longas e, portanto, consegue-se reduzir as áreas sem fibras, isto é, a distância entre as fibras. Adicionalmente, quanto menor o comprimento da fibra (o que geralmente está relacionado com menor razão de aspecto), mais fácil se torna sua dispersão (CHUNG, 2005).

Considerando que o comprimento e o diâmetro da fibra definem o seu fator de forma, que é fundamental para a obtenção de um bom desempenho do compósito. Para as fibras do estudo, obteve-se valores de fator forma de 47,10 para pinus e 47,23 para o eucalipto.

Analisando-se, comparativamente, os fatores de forma das duas fibras e considerando que quanto maior este for maior será a área da interface fibra/matriz e o desempenho mecânico do compósito (ROMÃO, 2003), pode-se concluir que,

devido ao maior valor, as fibras de eucalipto imprimirão maiores acréscimos de resistência mecânica aos compósitos obtidos.

5.1.2 Absorção de água

A tab. 4 apresenta, comparativamente, os valores de absorção de água das fibras de eucalipto e de pinus, puras e tratadas com TEOS. Os valores representam a média de três amostras de 1g cada.

Tabela 4 – Absorção de água das fibras vegetais (%).

Celulose	Tratamento	Absorção	Redução de Absorção (%)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Eucalipto	Pura	82,77a*	33,02	0.094	10.93
	Tratada	55,44a*		0.055	10.38
Pinus	Pura	78,89a*	26,34	0.047	5.60
	Tratada	58,11a*		0.036	5.81

* Médias com as mesmas letras na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de significância.

Analisando-se os resultados da tab. 4 percebe-se que a impregnação com TEOS reduziu a absorção de água das fibras tratadas, em cerca de 33,02% para a de eucalipto e 26,34% para a de pinus. Este resultado demonstrou a importância dos compósitos obtidos, pois a selagem provocada pelo TEOS reduz a absorção de água pela fibra e os ataques do meio alcalino do cimento, possibilitando, desta forma, melhor desempenho mecânico. Os resultados indicam que os compósitos com fibras de eucalipto deverão ter maior reforço.

Da análise da literatura constata-se que tanto o uso de produtos hidrófobos, como a utilização de tratamentos mecânicos, ou os tratamentos com soluções alcalinas, propiciam a obtenção de elevados níveis de aderência entre as fibras e a pasta de cimento (SEDAN et al. 2008). Tonoli et al. (2009), compararam o desempenho de compósitos cimentícios com fibras previamente tratadas com dois tipos de organosilanos, tendo observado ao nível da microestrutura, o tratamento

das fibras com um deles impede a migração dos produtos de hidratação para as fibras. Já, as fibras tratadas com o segundo, evidenciam uma mineralização acelerada, o que leva a um comportamento frágil dos compósitos cimentícios.

5.1.3 Lignina residual

Na análise da presença de lignina nas fibras vegetais identificou-se 1,23% para a de eucalipto e 1,65% para a de pinus. Considerando que nas madeiras a lignina apresenta teores que variam de 15 a 36% (MARABEZI, 2009), percebe-se que os processos de polpação foram efetivos na extração da lignina. No entanto, cabe salientar que, mesmo pequena, a presença de lignina residual é fundamental para uma maior durabilidade dos compósitos obtidos, porque esta atua na proteção das fibras tornando-as mais resistentes ao ataque alcalino ocasionado pelo cimento (VASCONCELOS, 2009).

5.2 Obtenção e caracterização dos compósitos

5.2.1 Absorção de água e porosidade aparente

A tab. 5 apresenta os valores de absorção de água dos compósitos cimentícios obtidos.

Tabela 5 – Absorção de água dos compósitos cimento-fibras vegetais.

Matérias-primas		Fibras (% em peso)	Absorção (%)		Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
			Cimento/eucalipto	Cimento/pinus		
Cimento		0	17,67a*	17,67a*	0.01	11.11
Fibras	Úmidas	2	21,47a*	12,85a*	0.015	8.33
		5	22,12a*	13,51a*	0.026	11.30
		10	23,35a*	20,66a*	0.02	6.45
	Secas	2	16,52a*	11,19a*	0.021	17.50
		5	17,76a*	15,96a*	0.02	11.11

		10	22,29a*	19,51a*	0.021	8.75
	Tratadas com TEOS	2	20,75a*	12,13a*	0.01	10.00
		5	18,69a*	10,51a*	0.04	28.57
		10	15,69a*	9,05a*	0.015	7.89

* Médias com as mesmas letras na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de significância.

A tab. 6 apresenta os valores de porosidade aparente dos compósitos cimentícios obtidos.

Tabela 6 – Porosidade aparente dos compósitos cimento-fibras vegetais.

Matérias-primas		Fibras (% em peso)	(*) *		Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
			Cimento/eucalipto	Cimento/pinus		
Cimento		0	13,03b*	13,03a*	0.015	11.54
Fibras	Úmidas	2	13,85a*	14,59a*	0.021	13.13
		5	17,88a*	19,54a*	0.015	7.14
		10	20,58a*	23,61a*	0.01	4.00
	Secas	2	15,91b*	18,51a*	0.015	7.89
		5	19,73b*	24,12a*	0.021	8.75
		10	23,64b*	27,73a*	0.0153	5.10
	Tratadas com TEOS	2	12,45b*	13,56a*	0.015	10.71
		5	14,78b*	16,69a*	0.0058	3.22
		10	16,28a*	18,69a*	0.01	5.00

* Médias com as mesmas letras na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de significância.

Nas tabelas 5 e 6 observa-se que a massa pura de cimento, que para os compósitos com fibras de eucalipto e de pinus, úmidas, secas e com TEOS, obteve um aumento da porcentagem de fibras, e com isso resultou em maior absorção de água e porosidade aparente.

Para a absorção de água o aumento máximo foi de 26,15% para o compósito com 10% de fibras de eucalipto secas.

Para a porosidade aparente o aumento máximo observado foi de 81,43% para o compósito com 10% de fibras de eucalipto secas e o mínimo foi a redução de 4,45% para o compósito com 2% de fibras de eucalipto tratadas com TEOS.

Comparando-se as fibras, observa-se que, independente do tratamento e quantidade, o compósito com a fibra de eucalipto apresenta maior absorção de água e menor porosidade aparente. A justificativa para o aumento da absorção de água desses compósitos esta na presença de maior quantidade de poros na estrutura da fibra. Esta afirmação pode ser comprovada pelo valor de absorção de água apresentado na tab. 4, a qual demonstra que a fibra de eucalipto absorve cerca de 7% a mais que a fibra de pinus.

Já a justificativa para a porosidade aparente do compósito de fibra de polpa de eucalipto ser menor, em detrimento de sua maior absorção de água, está no menor comprimento da fibra, que facilitou a distribuição na massa cimentícia. Para os compósitos de fibra de polpa de pinus o maior comprimento da fibra, provavelmente, gerou dificuldade de distribuição das fibras na produção do compósito com a formação de uma trama com espaços vazios não preenchidos pela massa cimentícia, conforme a Fig. 13.



Figura 13: Formação de trama de fibras da polpa de pinus

Quanto aos menores valores de porosidade aparente das matrizes cimentícias com fibras tratadas com TEOS, possivelmente, estes ocorreram por

causa do tratamento que reduziu a absorção de água das fibras, cerca de 32, 6% para a de eucalipto e de 26,4% para a de pinus (tab. 4).

Os processos de polpação também podem interferir, pois podem gerar transformações nas propriedades das fibras, encurtando ou danificando-as (McKENZIE, 1994). Por outro lado, essas transformações podem contribuir com o desempenho mecânico dos compósitos. O refino pode aumentar a fibrilação e consequentemente melhorar a aderência entre a fibra e a matriz. Além disso, o comprimento heterogêneo das fibras pode contribuir com o reforço, visto que as matrizes possuem faixas de poros de diversos tamanhos e as fibras funcionam como pontes entre os poros, transferindo as cargas a outros pontos das matrizes.

O espaçamento entre fibras é ao menos duas vezes maior para as fibras de Pinus em relação às fibras de eucalipto. Adicionalmente, devido às fibras longas na polpa de Pinus, há a tendência de as fibras se enroscarem entre si, formando feixes de fibras aglomeradas que causam a dispersão ineficiente das fibras na matriz e intensificam a formação de poros pelo aprisionamento de ar entre fibras. A consequente formação de regiões sem fibras, devido à concentração local de fibras, também prejudica o desempenho mecânico do compósito (TONOLI, 2009).

5.2.2 Resistência à flexão a três pontos dos compósitos

A tab. 7 apresenta os valores de resistência mecânica dos compósitos produzidos com fibras de eucalipto.

Tabela 7 – Valores de resistência à flexão a três pontos dos compósitos cimento-fibras de polpa de eucalipto.

Tratamento da fibra	Fibra (% em peso)	(MPa) 7 dias	(MPa) 28 dias	Aumento de resistência comparado ao cimento puro (%)	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
Cimento	0	9495,38	10546,85 a*	-	1021.72	9.69
Úmida	2	11377,01	13935,46 a*	32,13	2069.36	16873.22
	5	10108,70	12245,48 a*	16,11	1554.55	12.69
	10	6067,71	6588,91 a*	-37,53	1620.87	24.60
Seca	2	13744,29	14403,86 a*	36,57	1859.82	12.91
	5	10432,35	11121,72 a*	5,45	1000.66	9.00

	10	9073,12	10480,51 a*	-0,63	1100.09	10.50
TEOS	2	9358,23	14971,82 a*	41,96	2024.99	13.53
	5	8616,59	13275,1 a*	25,87	2242.24	16.89
	10	8323,73	11692,04 a*	10,86	991.62	8.48

* Médias com as mesmas letras na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de significância

Independente do tratamento e quantidade de fibras, os valores de resistência mecânica dos compósitos cimento-fibra de eucalipto apresentaram-se sempre maiores que os da massa pura de cimento. O maior reforço obtido (41,96%) foi aos 28 dias e ocorreu no compósito com 2% de fibra de eucalipto tratada com TEOS. Para as fibras de eucalipto secas e úmidas o reforço do compósito, também ocorreu com 2% de adição de fibras, porém em valores inferiores (36,57%) aos obtidos com fibra tratada com TEOS.

Tabela 8 - Valores de resistência à flexão a três pontos dos compósitos cimento-fibras de polpa de pinus.

Tratamento da fibra	Fibra (% em peso)	(MPa) 7 dias	(MPa) 28 dias	Aumento de resistência comparado ao cimento puro (%)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Cimento	0	9.495,38	10.546,85b*	-	1021.72	9.69
Úmida	2	9.324,09	10.301,63 b*	-2,32	790.32	7.67
	5	8.319,43	9.306,47 b*	-11,75	934.05	10.04
	10	5.128,27	6.052,71 b*	-42,61	687.4	11.36
Seca	2	8.475,94	9.554,90 b*	-9,40	376.98	3.95
	5	8.211,45	8.923,84 b*	-15.39	541.91	6.07
	10	7.836,59	8.713,01 b*	-17,38	785.03	9.01
TEOS	2	11.438,81	12.833,09 b*	21,68	1243.25	9.69
	5	9.474,78	10.200,37 b*	-3,28	816.9	8.01
	10	9.616,23	9.936,74 b*	-5,78	767.36	7.97

* Médias com as mesmas letras na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de significância

Para os compósitos cimento-fibra de pinus, conforme mostrado na tab. 8, verifica-se que o maior reforço foi com 2% de fibras tratadas com TEOS e que o acréscimo de resistência foi de 21,68%. Para as outras adições de fibras de pinus, comparativamente, a massa de cimento puro não houve acréscimo de resistência mecânica.

O menor ganho de resistência mecânica dos compósitos produzidos a partir de fibras de pinus em relação aos compósitos de fibra de eucalipto pode ser explicado pela morfologia da fibra de pinus que, por se apresentar alongada, apresenta fator de forma inferior (47,10) ao da fibra de eucalipto (47,23) e, por isto, origina uma menor zona de contato entre a fibra e matriz. Segundo Romão (2003), no tocante a zona de transição fibra-matriz, quando maior esta for maior será a área de interface e o desempenho mecânico do compósito.

O aumento do teor de fibra, em alguns casos, está associado a uma diminuição do comprimento médio das mesmas, o que propicia uma concentração das mesmas. Com o aumento da concentração de fibras, a resistência do compósito tende a sofrer incrementos cada vez menores. Isto introduz um conceito de um volume máximo de fibras, ou seja, da máxima quantidade de fibras que pode ser adequadamente incorporada à matriz (BERNARDI, 2003).

De acordo com Félix (2002), além do percentual de fibra no compósito, a orientação das mesmas é determinante na resistência à flexão, à compressão, à tração e ao cisalhamento do mesmo. Os compósitos com fibras apresentam alto caráter anisotrópico, sendo suas propriedades mecânicas e reológicas diretamente influenciadas pela orientação das fibras. Os compósitos com fibras longas normalmente se apresentam com um grande grau de orientação, porque as fibras tendem a se alinhar na direção maior. Já, os compósitos de fibras curtas apresentam fibras orientadas em diversas direções, podendo, entretanto, estas apresentarem uma orientação predominante, em função dos processos de mistura e adensamento. O máximo desempenho, em termos de resistência, de um compósito com fibras curtas, é obtido quando as fibras estão orientadas completamente.

A existência de falhas nas fibras se constitui em outro fator importante que afeta o comportamento e a resistência mecânica dos compósitos produzidos. As falhas são oriundas do manuseio ou processamento inadequado da fibra ou de seu envelhecimento. A redução da resistência devido a essas falhas varia com o comprimento e o diâmetro da fibra. Nota-se também, que existe uma diminuição da

tensão de tração nas fibras quando ocorre um aumento de comprimento (SANTOS, 2002).

Savastano et al. (2000) referem que a utilização de fibras não tratadas em matrizes cimentícias é acompanhada da libertação de compostos ácidos que atrasam o tempo de pega do cimento. Bilba et al. (2003) e Stancato et al. (2005) também confirmam a possibilidade dos açúcares das fibras poderem impedir a hidratação do cimento, afetando assim, a resistência mecânica.

5.2.3 Análise da interface

Das formulações propostas, a massa de cimento aditivada com 2% de fibra de eucalipto tratada com o TEOS foi a que apresentou maior (41,96%) e efetivo reforço em relação à massa pura de cimento. Da mesma forma, verificou-se para as massas aditivadas com 2% de fibra de pinus com TEOS o reforço (21,68%). A análise da interface fibra-matriz foi feita na massa pura de cimento e nos compósitos com 2% de fibra de eucalipto e de pinus tratada com TEOS, conforme Figuras 16a, 17a e 18a.

As micrografias dos compósitos obtidos mostram a presença de fibras inseridas na matriz cimentícia, indicando que houve uma efetiva interação dos componentes.

As Figuras 14b, 15b e 16b apresentam a análise de composição química do cimento e da interface formada entre as fibras de eucalipto e de pinus tratada com TEOS com a matriz de cimento. Os resultados de composição química apresentados nos gráficos foram usados para analisar possíveis interações entre a matriz de cimento e as fibras vegetais. Para tanto, inicialmente, fez-se a análise de composição química dos elementos constituintes da massa de cimento puro e, posteriormente, os elementos constituintes na interface fibra de eucalipto-matriz cimentícia e fibra de pinus-matriz cimentícia.

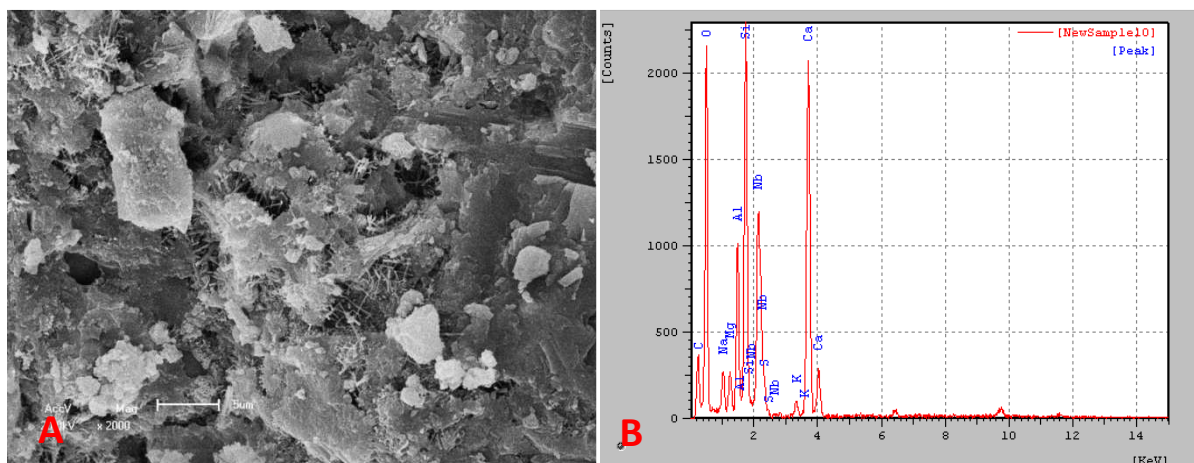


Figura 14: (a) Micrografia da massa de cimento CPV- ARI obtida por MEV, aumento de 2000x. (b) Gráfico representativo da composição química da massa de cimento puro, obtido por Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS), por meio de microsonda acoplado ao MEV

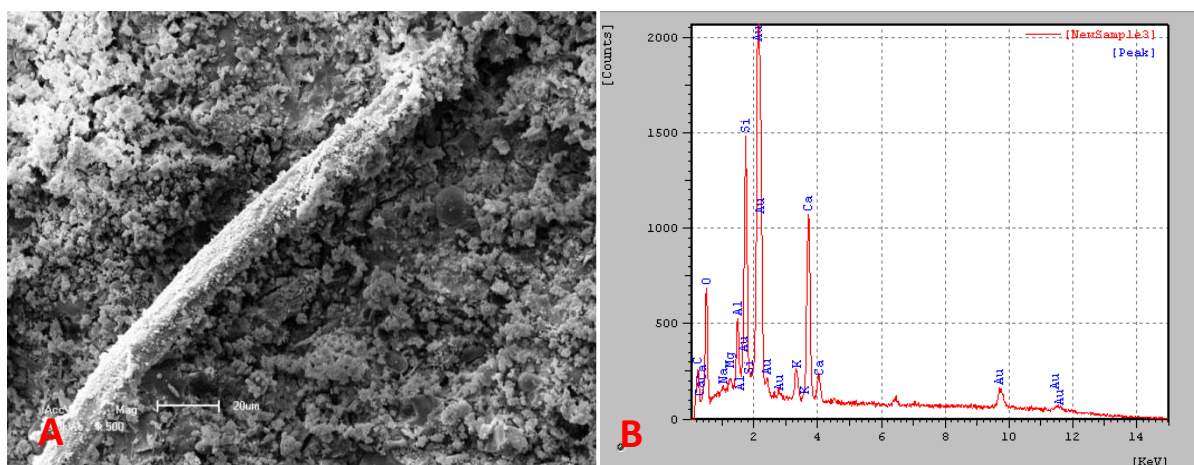


Figura 15: (a) Micrografia do compósito aditivado com 2% de fibras de eucalipto tratada com TEOS, aumento de 500x. (b) Gráfico representativo da composição química da interface do compósito aditivado com 2% de fibras de eucalipto tratada com TEOS, obtido por Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS), por meio de microsonda acoplado ao MEV.

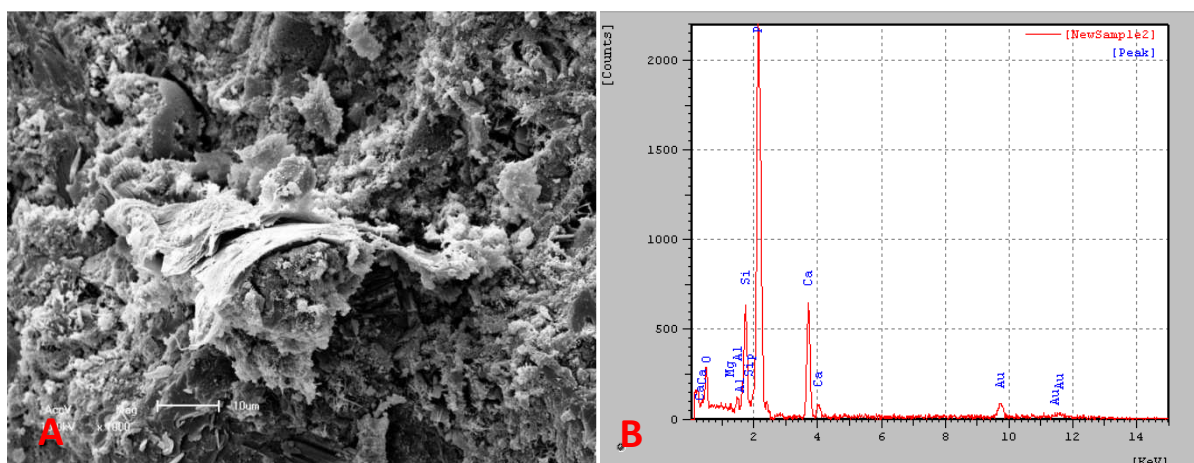


Figura 16: (a) Micrografia do compósito aditivado com 2% de fibras de pinus tratada com TEOS, aumento de 1000x. (b) Gráfico representativo da composição química da interface do compósito aditivado com 2% de fibras de pinus tratada com TEOS, obtido por Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS), por meio de microsonda acoplado ao MEV.

Na análise de composição química da massa pura de cimento (Fig. 19) identificou-se, basicamente, a presença de silício, cálcio, alumínio e magnésio. Na análise da interface fibra de eucalipto-matriz cimentícia (Fig. 20) observou-se a presença dos mesmos elementos químicos da massa de cimento puro e do sódio (elemento presente no processo de polpação). Já, na análise da interface fibra de pinus-matriz cimentícia (Fig. 21) observou-se a presença dos mesmos elementos químicos da massa de cimento puro.

Além disto, comparando-se as interfaces, foi possível observar que naquela formada entre a fibra de eucalipto e a massa de cimento ocorre uma maior concentração de silício. Este resultado, provavelmente, pode estar relacionado com a maior impregnação desta fibra que, como já foi comprovado, após o tratamento com TEOS apresentou menor absorção de água.

Em virtude do processo de análise utilizado (EDS), no qual foram identificados apenas os constituintes cristalinos presentes na massa de cimento puro e na interface fibra-matriz dos compósitos, os resultados obtidos não podem ser conclusivos. Para uma avaliação efetiva seria necessário à identificação dos constituintes das fibras, o carbono, o oxigênio e o hidrogênio.

No entanto, a partir destes pode-se intuir que a presença do cálcio, alumínio e magnésio na interface fibras-massa de cimento indica uma provável interação física, a partir do preenchimento dos poros das fibras.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho pode-se inferir as seguintes conclusões:

I) é possível obter compósitos de cimento aditivados com fibras de polpas de madeiras de eucalipto e de pinus, puras e tratadas com TEOS;

II) o emprego do TEOS propiciou a redução do índice de absorção de água da fibra de eucalipto e a redução da porosidade no compósito;

III) a morfologia da fibra de eucalipto e a baixa porosidade obtida nos compósitos com fibras tratadas com TEOS justificam os maiores valores de resistência mecânica obtidos;

IV) a massa pura de cimento, comparado com os compósitos de cimento e fibras de eucalipto apresentam reforço à matriz cimentícia superior aos de cimento e fibras de pinus;

V) o aumento da percentagem de fibras resulta em perda de resistência mecânica do compósito, independente do tipo de fibra; (VI) a análise microestrutural mostrou que ocorreu interação das fibras de eucalipto e de pinus com a massa de cimento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOPYAN, V.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: An overview. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 527-536, 2005.

AITICIN, P. R., (2000). **Concreto de Alto Desempenho**, Trad. Giammusso, S. E. São Paulo: Editora Pini.

AKKAYA Y.; SURENDRA P. SHAH, S. P.; ANKENMAN, B. Effect of fiber dispersion on multiple cracking of cement composites. **Journal of Engineering Mechanics**, v. 127, n. 4, p. 311-316, 2001.

American Society for Testing and Materials - **ASTM D 790-03 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**, 2003.

ANJOS, M. S. A.; GHAVAMI, K.; BARBOSA, N. P. Compósito à base de cimento reforçados com polpa celulósica de bambu. Parte I: Determinação do teor de reforço ótimo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.7, n.2, p. 339-345, 2003.

ASSUMPÇÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R.; CAHEN, R.; PHILIPP, P. Polpação química. In: D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose se Papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2 ed. São Paulo, IPT, 1988. v.1.

BAEZA, J.; FREER, J. Chemical characterization of wood and its components. In: HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. (Ed.). **Wood and cellulosic chemistry**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 275-384.

BARRICHELLO, L. E. G.; BRITO, J. O. A utilização da madeira na produção de celulose. **Circular Técnica n. 68**. IPEF: FILOSOFIA DE TRABALHO DE UMA ELITE DE EMPRESAS FLORESTAIS BRASILEIRAS. 1979.

Base de Pesquisa em Materiais Compósitos e Cerâmicos (BPMCC) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) - UFRN, banco de dados, 2008.

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

BENTUR, A., MINDESS, S. 2007. **Fibre Reinforced Cementitious Composites**. 2 ed. Taylor & Francis, London, New York.

BERNARDI, S. T. **Avaliação do comportamento de materiais compósitos de matrizes cimentícias reforçadas com fibra de aramida Kevlar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003. 156p.

BEZERRA, C. M., **Fibras celulósicas**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. 2003.

BIERMANN, C.J., **Handbook of Pulping and Papermaking**. 2 ed. A. Press. 1996, San Diego.

BILBA, K.; ARSENE, M.; OUENSANGA, A. (2003) Sugar cane bagasse fibre reinforced cement composites. Part I. Influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite. **Cement & Concrete Composites** vol.25, pp. 91-96.

BRACELPA. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/>>. Acesso em: 12 de novembro de 2012.

BURGUER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991. 154 p.

CAETANO, L.F., GRAEFF, A.G., GARCEZ, E.O., BERNARDI, S.T., SILVA FILHO, L. C. P. **Compósito de matriz cimentícia reforçada com fibras**. II Seminário de Patologia das Edificações – Novos Materiais e Tecnologias Emergentes. 2004, UFRGS, Porto Alegre, RS.

CARDOSO FILHO, L., SIMÕES, M. R., WOLFF, F. **Propriedades Térmicas do Licor Negro de Processo Kraft**. CIADICYP (2000).

CASEY JAMES, P., **Pulp and paper: Chemistry and chemical technology**. 3 ed, ed. J.W.Sons. Vol. I. 1980, New York.

CALLISTER, Jr., Willian D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**, 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

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

CLARIANT S/A. Disponível em <www.clariant.com>. Acesso em 11 jul. 2011.

CONCEIÇÃO, M.; ALVES, S. P.; TELATIN, A. J.; SILVA, I. J.O.; PIEDADE, S. M.S.; SAVASTANO, H. J.; TONOLI, G. Desempenho de telhas de escória de alto forno e fibras vegetais em protótipos de galpões. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n.5, 2008.

COSTA NETO, P. L. O. **Estatística**. São Paulo: Edgard Blücher, 1977. 264p.

CUNHA, A. B.; MATOS, J. L. M. Rigidez e resistência de vigas estruturais de madeira laminada colada e com perfil I compostas com diferentes adesivos. **Revista Ciência Florestal**. v. 20. n. 2, p. 345-356, 2010.

CUNHA, J. A. P.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi modificada Polímeros. **Ciência e Tecnologia**, v. 16, n 3, p. 193-201, 2006.

DOUGHTY, R. W. **The eucalyptus**: a natural and commercial history of the gum tree. Baltimore: Johns Hopkins, 2000. 237 p.

DUEÑAS, R S. **Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel**. Universidad de Guadalajara, 1997.

ESCARIZ, R. C. **Desempenho à compressão de compósitos reforçados por fibras de coco**. Universidade Federal de Sergipe, 2008. 51 p. Dissertação, Engenharia Civil, São Cristóvão, 2008.

FELIPETTO, C. R. K. **Análise da correlação entre as características morfológicas e dimensionais de fases dispersas alternativas ao amianto na avaliação do reforço de matrizes cimentícias**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. 152 p. Dissertação. Escola de Engenharia. Porto Alegre, 2005.

FÉLIX, A. H. O. **Compósitos de polipropileno com fibra de vidro utilizando viniltriétoxisilano como agente de adesão**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FERREIRA, A.R., JOÃO, D. M., GODOY, L. P., **A utilização da matéria-prima eucalipto na indústria moveleira como estratégia para o desenvolvimento sustentável**. IV Congresso Nacional de Excelência em Gestão. Responsabilidade Socioambiental das Organizações Brasileiras. Niterói, RJ, Brasil, 31 de julho, 01 e 02 de agosto de 2008.

FOELKEL, C. E. B. Individualização das fibras da madeira do eucalipto para produção de celulose Kraft. Grau Celsius, 2009. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/P16_IndividualizacaoFibras.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2010a.

FOELKEL, C. **Resíduos Sólidos Industriais da Produção de Celulose Kraft de Eucalipto**: Resíduos Orgânicos Fibrosos. Eucalyptus Online Book e Newsletter. Junho, 2009.

FREITAS, G. A. S. **Deslenhificação de materiais denhinocelulósicos para bioconversão**. Dissertação (Mestrado). Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 2008. 55p.

FRIA, F. A. C. **Aplicação de lenhinas em sistemas sensoriais**. Dissertação (Mestrado). Universidade de Aveiro. Departamento de Química. 2010. 58 p.

GARCEZ, E. O. **Análise teórico-experimental do comportamento de concretos reforçados com fibras de aço submetidos a cargas de impacto**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

GONÇALVES, F. G.; OLIVEIRA, J. T. S.; LUCIA, R. M. D.; SARTORIO, R. C. Estudo de algumas propriedades mecânicas da madeira de um híbrido clonal de

Eucalyptusurophylla x Eucalyptusgrandis. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.33, n.3, p.501-509, 2009.

GUIMARÃES, M. et al. Caracterização anatômica da fibra de bambu (*Bambusavulgaris*) visando sua utilização em compósitos poliméricos. **Revista Iberoamericana de Polímeros** 11(7), 442-456 SLAP, 2010.

HENRIKSSON, G. Lignin. in: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Wood Chemistry and Biotechnology**. 1 ed. Berlin: De Gruyter, 2009, cap. 6, p. 121-145.

INGRUBER, O.V.K., KOCUREK, M.J.; WONG, A., **Pulp and Paper Manufacture-Sulfite Science & Technology**, Vol. 4, Canadian Pulp and Paper Association-Technical Section, Montreal, Canadá, 24-41 (1985).

KLOCK, U. MUÑIZ, G. I. B., HERNANDEZ, J. A., ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3 ed. Engenharia Industrial Madeireiro – Doutorado. CPGEF/UFPR. Curitiba, 2005.

KOGA, M.E.T. 1988. **Matérias fibrosas, Celulose e papel**: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2 ed. Escola SENAI, Instituto de pesquisas Tecnológicas de São Paulo, Brasil. vol.I, p.561-582.

KRONKA, F. J. N.; BERTOLANI, F.; PONCE, R.H. **A cultura do Pinus no Brasil**. Páginas e Letras, 2005. 156 p.

LAINE, J. STENIUS, P. (1996): The Effect of ECF and TCF Bleaching on the surface Chemical composition of kraft pulp as determined by **ESCA**. Nord. Pulp Pap. Res. J., 11(3), 201.

LIMA, P. R. L., TOLEDO FILHO, R. D. Uso de metacaulinita para incremento da durabilidade de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal. **Ambiente Construído**. v. 8, n. 4, p. 7-19, 2010.

LOPES, F. M.L.; ARAÚJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R. Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. V. 15, n. 3, p. 316-321, 2011.

LOPES, M.M. **Substituição parcial da armadura de flexão por fibras de aço em vigas de concreto**. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MAGALHÃES, A. C. T. V. **Estudos de fibras vegetais, mucilagem de cacto e gesso em componentes construtivos**. Universidade de Brasília, 2009. Dissertação. Faculdade de Arquitetura e Urbanismo da Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

MARQUES, A.P., MAGINA, S., EVTUGUIN, D.V., AMADO, F. M., **Behaviour of E. globulus lignin in acidic sulphite pulping**, em Proceedings of International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry. 15-18 de junho, Oslo, Noruega, p. 116 (2009).

MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. Ed. IBRACON, 2008. São Paulo. 674 p.

MOCELIN, E. Z. **Antraquinona e surfactante para otimização do processo Kraft com *Pinus spp.***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 84p. 2005.

MONTEIRO, S. N.; D'ALMEIDA, J. R. M. Ensaio de *Pullout* em fibras lignocelulósicas: uma metodologia de análise. **Matéria**, v.11, n.3, pp. 189-196. 2006.

MORAIS, R. L., ECOELHO, A. C. D., BENACHOUR, M. **Estudo da caracterização reológica do licor negro do processo soda/bambusavulgarisschrad e do efeito da adição do peróxido de hidrogênio**. Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulose y Papel; Argentina, 2000.

NASCIMENTO, R. M., PEREIRA, F. S. C.; MARTINELLI, A. E. Utilização de compósitos pré-impregnados para reforço de estruturas de concreto armado. **Concreto & Construção**, v. 3, p. 64-68, 2009.

NAVARRO, R. M. S. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP. 2004.

NAVARRO, R. M. S.; NAVARRO, F. M. S.; TAMBOURGI, E. B. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Revista Ciências & Tecnologia**. Ano 1. Vol. 1. 2007.

NETO, S. V. **Estudo de junções aeronáuticas híbridas (metal-compósito) unidas mecanicamente**. Universidade de São Paulo, 2010. 177 p. Dissertação. Engenharia Mecânica, São Carlos, 2010.

NUNES, N. L.; AGOPYAN, V. A influência do fator de forma da fibra na tenacidade à flexão do concreto reforçado com fibras de aço. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**. São Paulo: EPUSP, 1998.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, 2010.

PAIVA, M. C. **Compósito concreto aço**. Dissertação. Universidade do extremo Sul Catarinense. Criciúma, 2005.

PANDOCHI, L. **Estudo do comportamento coloidal de suspensão de fibra de celulose, carbonato de cálcio, amido catônico**: Variação da força iônica e do pH. Universidade Estadual Paulista, 2009. 57 p. Dissertação, Araraquara, 2009.

PAULA, G. R. **Vidros de fosfato de ferro dopados com nióbio: uma alternativa ao amianto para produtos de fibrocimento**. FAPESP, São Carlos, 2007.

PENFOLD, A. R.; WILLIS, J. L. **The eucalypts**. London: Leonard Hill, 1961. 551 p.

PICANÇO, M. de S. **Compósitos cimentícios reforçados com fibras de curauá**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PICANÇO, M. S.; GHAVAMI, K. Comportamento à compressão de argamassas reforçadas com fibras vegetais da Amazônia. **Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 1, p. 13-18, 2008.

PIMENTEL GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 14^a ed. Piracicaba – SP: Editora da Universidade de São Paulo, 2000. 477p.

PIOTTO, Z. C. **Ecoeficiência na indústria de celulose e papel** – Estudo de caso. Tese. São Paulo, 2003. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

PLUEDDEMANN, E. P. **Silane Coupling Agents**. 2 ed. New York, McGraw-Hill, 1992.

RIBEIRO, M. L. **Programa para análise de juntas coladas: compósito/compósito e metal/compósito**. Dissertação. Universidade Federal de São Paulo. São Carlos, 2009.

RAMBOR, P. A cadeia produtiva de pinus no Rio Grande do Sul: situação atual, ações e perspectivas. **Revista da Madeira**. Ano 19. n. 115. p 108-113. 2008.

ROMÃO, C. M. N. **Estudo do comportamento mecânico de materiais compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009. Dissertação de Mestrado, Porto, 2003.

ROSA, S. M. L. **Estudos das propriedades de Compósitos de Polipropileno com Casca de Arroz**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007. 79p.

SALES, A. T. C. **Retração, fluência e fratura em compósitos cimentícios reforçados com polpa de bambu**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2006. 273 p. Tese. Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, A. M.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **The study of Hybrid Polypropylene / Glass and Coir Fiber Composites for Engineering Applications**. In: 41^o International Symposium on Macromolecules, 16-21 jul. 2006, Rio de Janeiro.

SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológico**. 2002. 247f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SANTOS, M. F. R. F. **Elaboração do *technologyroadmap* para biorrefinaria de produtos da lignina no Brasil**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. 308 p.

SARTORETTO, L. M.; SALDANHA, C. W.; CORDER, M. P. M. Melhoramento genético de espécies florestais. **Revista da Madeira**, n. 125. ano 21. p. 22-27. 2008.

SAVASTANO, H.; WARDEN, P.; COUTTS, R. (2000) Brazilian waste fibres as reinforced for cement based composites. **Cement & Concrete Composites**. vol. 22, pp. 379-384.

SEDAN, D.; PAGNOUX, C.; SMITH, A.; CHOTARD, T. Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: Influence of the fibre/matrix interaction. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 28. p. 183–192. 2008.

SEGANTINE, E. J. **Compósitos**. Dissertação. Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus/ES, 2010.

SILVA, A. C. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose**. Universidade de São Paulo, 2007, 145 p. Tese. Engenharia de Construção Civil, São Paulo, 2007.

SILVA, C. C. R. **Análise de Variáveis Processuais do Cozimento ao Sulfito Ácido de *E. globulus***. Universidade de Aveiro. Dissertação de mestrado. 2008.

SILVA, G. D. C.; CARVALHO, J. A. Y. **Estudo sobre tratamento de fibras naturais para reforço de materiais compósitos poliméricos**. VI Congresso de Iniciação Científica do IFPE. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco - IFPE. 2006.

SILVA, R. S. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. Universidade de São Carlos, 2009. Tese. São Carlos.

SILVA, R. S. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32. n. 3. 2009.

SILVEIRA, B.D. **Aleatoriedade e tamanho de amostra em mudas de *Pinus spp.* Em viveiro florestal**. Universidade Federal de Santa Maria, 2007. 45 p. Dissertação. Centro de Ciências Rurais. Santa Maria, 2007.

SIXTA, H., **Handbook of pulp**, Vol. 1, 1ª ed., Weinheim, Alemanha, WILEY-VCH, (2006).

SJOSTROM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2 ed. San Diego: Academy Press, 1993. 293 p.

SMOOK, G.A. **Handbook for pulp and paper technologists**. Joint Committee of the Paper Industry, Canadá. 1989. 370 p.

SMOOK, G.A., **Handbook for pulp & paper technologists**. 3 ed., Vancouver, Canada: Angus Wilde Publications, 28-177 (2002).

SMOOK, G. A. **Manual para técnicos de pulpa y papel**. Vancouver: A. Wilde, 397p. 1990.

STANCATO, A.; BURKE, A.; BERALDO, A. (2005) Mechanism of a vegetable waste composite with polymer-modified cement (VW-CMPC). **Cement & Concrete Composites**. Vol 27, pp. 599-603.

SWAMY, R.N. **FRC for sustainable infrastructure regeneration and rehabilitation**. Fibre-Reinforced Concretes (FRC), BEFB/RILEM. P. 5-17, 2000.

TAPPI TEST METHODS, 1991. Atlanta – EUA.

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. Universidade de São Paulo, 2009. 150 p. Tese. Escola de Engenharia de São Paulo, São Paulo, 2009.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3/4, 2009.

WALKER, J. C. F. Basic wood chemistry and cell wall ultrastructure. In: _____. Primary wood processing. 2 ed. Dordrecht: Springer, 2006. p. 23-59.

ZHANDAROV, S., MÄDER, E. Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters. **Composites Science and Technology**, n. 65, p. 149–160, 2005.