

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE
CURAUÁ POR SILANIZAÇÃO**

Alan Miguel Brum da Silva

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2017

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE
CURAUÁ POR SILANIZAÇÃO**

Alan Miguel Brum da Silva
Bacharel em Ciências Biológicas

Trabalho realizado no Center for Composite Materials da Kalasalingam University (Índia) e no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2017

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Co-orientador: Prof. Dr. Irulapassamy Siva (Kalasalingam University, Índia)

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Sandra Maria da Luz (UnB)

Prof. Dra. Denise Maria Lenz (ULBRA)

Prof. Dra. Sonia Marli Bohrz Nachtigall (UFRGS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

*“Problems that remain persistently insoluble should always
be suspected as questions asked in the wrong way.”*

Alan Watts

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Sandro Amico e Irulappasamy Siva, pela orientação e oportunidade de realizar parte deste trabalho na Índia, o que me trouxe aprendizados tanto profissionais como pessoais.

Aos Profs. Winowlin e Siva que me receberam e ajudaram imensamente na adaptação às universidades indianas, CAPE Intitute of Technology e Kalasalingam University.

As Profas. Viviane Fonseca e Sandra Luz pela ajuda e aprendizado fornecido na condução deste trabalho.

Aos amigos e colegas de sala 121 e GCOMP, Rafael Trindade, Rafael Delucis, Andréa, Stephanie, Laís, Carolina, Eduardo, Francisco, Maikson, Clarissa, Julian e Guilherme, pelo companheirismo e troca de conhecimentos no dia-a-dia.

Aos alunos de IC, Giulia, Pedro e Leonardo, pela ajuda na realização do ensaio de pull-out.

As colegas de LAPOL, Micheli e Jalma, pela realização das análises de infravermelho.

À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, pela oportunidade de realização deste trabalho e ao CNPq pela bolsa de mestrado sanduiche na Índia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo da estrutura celular presente em fibras vegetais.	19
Figura 2 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de uma seção transversal ultrafina de fibras de Kenaf (<i>Hibiscus cannabinus</i>). (A) Em evidência, os lúmens de células adjacentes. (B) Detalhe das regiões da parede celular. (L=lúmen; ML= lamela média; P= parede primária; CML= lamela média composta; S1-3= regiões da parede secundária).....	20
Figura 3 – (a) Ligações de hidrogênio intra e intermolecular de cadeias de β -(1 \rightarrow 4)-glicose. (b) Formação da celulose através da estrutura proteica “roseta”.	21
Figura 4 – Deposição em camadas da parede celular e média dos ângulos microfibrilares (MFA) na parede secundária. A deposição da parede secundária inicia-se pela S1 (em contato com a parede primária, P) e avança até a S3 (adjacente ao lúmen).....	23
Figura 5 – Relação entre ângulo microfibrilar e módulo de elasticidade para algumas fibras vegetais.	23
Figura 6. Exemplo de estrutura de hemicelulose, composta por unidades de glicose (G), xilose (X) e manose (M).	24
Figura 7 – Precursores da lignina (H, G e S), onde R ₁ e R ₂ podem ser um átomo de hidrogênio ou outra molécula de lignina.	26
Figura 8 – Estrutura representativa da lignina, altamente ramificada e amorfa.	27
Figura 9 – Plantação de curauá.	29
Figura 10 – Seção transversal da folha de curauá, evidenciando as regiões fibrosas que acompanham o tecido vascular da planta.	29
Figura 11 – Estrutura química de um silano simples: A) Hidrólise e formação de grupos silanóis. B) Ligação de grupos silanóis com grupos hidroxila presentes em fibras lignocelulósicas.	34
Figura 12 – Fibras in natura de curauá.	36
Figura 13 – Estrutura química dos silanos utilizados: 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMPTS), trietoximetilsilano (TEMS) e viniltriclorosilano (TCVS).	37
Figura 14 – Deconvolução de picos obtida no presente trabalho para as fibras de Curauá sem tratamento, exemplificando o diagrama de Intensidade \times Ângulo 2θ proveniente da difração de raios-X.	39
Figura 15 – Orientações dos planos cristalinos para celulose I β	39
Figura 16 – Parâmetros geométricos medidos de uma gota de poliéster em um monofilamento.	42
Figura 17 – Comprimento da gota reduzido $\frac{L}{r}$ (abscissa) em função de n (ordenada) para valores de θ até 60°.	42
Figura 18 – Fibra de curauá inserida em bloco de resina poliéster (a) e arranjo do ensaio de pull-out (b).	43
Figura 19 – Aferição do diâmetro da fibra embutida em poliéster.	44
Figura 20 – Espectro FT-IR obtido para as fibras de Curauá com e sem tratamento.	46
Figura 21 – Espectro FT-IR em detalhe da região de 1800 a 800 cm ⁻¹ . Traços cinzas indicam ponto de referência no espectro e traços pretos indicam absorbâncias relativas ao NaOH.	48

Figura 22 – Difratoogramas de raios-X deconvoluídos da fibra de curauá sem tratamento (A) e com pré tratamento de NaOH (B).	49
Figura 23 – Difratoogramas de raios-X deconvoluídos das fibras de curauá após tratamento com: (A) AMPTS, (B) TEMS e (C) TCVS.	51
Figura 24 – TGA (A) e DTG (B) para as fibras sem e com pré-tratamento alcalino.	53
Figura 25 – TGA (A) e DTG (B) para as fibras tratadas com silanos.	55
Figura 26 – Fibras sem tratamento visualizadas por SEM: (A) Aspecto cimentado do feixe, (B) Indicação da presença de tecidos vasculares (xilema).	57
Figura 27 – Fibras tratadas com NaOH visualizadas por SEM: (A) Indicação da separação de fibras elementares, (B) Exposição dessas fibras elementares na superfície do feixe.	58
Figura 28 – Fibras tratadas com TCVS visualizadas por SEM: (A) Excessiva desfibrilação, (B) Indicação da ruptura de fibras elementares	59
Figura 29 – Visualização por SEM de fibras tratadas com: (A) TEMS e (B) AMPTS.	60
Figura 30 – Perfil típico das gotas de poliéster nas diferentes fibras tratadas.	61
Figura 31 – Dispersão dos valores obtidos para o ângulo de contato para os diversos tratamentos.	62
Figura 32 – Valores médios do ângulo de contato calculado para os diversos tratamentos (letras indicam valores estatisticamente iguais).	62
Figura 33 – Curvas de carga-deslocamento típicas dos ensaios de pull-out para os diferentes tratamentos.	64
Figura 34 – Dispersão dos valores obtidos para a tensão interfacial de cisalhamento com poliéster para os diversos tratamentos.	64
Figura 35 – Valores médios para a tensão interfacial de cisalhamento (τ) obtida com os diversos tratamentos (letras indicam valores estatisticamente iguais).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais hemiceluloses encontradas nas paredes celulares de plantas.....	25
Tabela 2 – Valores reportados para a composição química do curauá.....	30
Tabela 3 – Comparação entre características de fibras lignocelulósicas.....	30
Tabela 4 – Valores reportados para algumas propriedades mecânicas do curauá.....	31
Tabela 5 – Ângulos 2θ referente aos planos cristalinos da celulose I β e à fase amorfa.	40
Tabela 6 – Índices de cristalinidade calculados por métodos distintos para as fibras tratadas.....	50
Tabela 7 – Propriedades térmicas para os diferentes tipos de tratamentos.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AMPTS	3-aminopropiltrimetoxisilano
C_g	Comprimento da gota
CML	<i>Compound middle lamella</i> (lamela média composta)
D_g	Diâmetro da gota
DTG	Derivada da Curva de TG
$F_{máx}$	Força máxima no arrancamento da fibra
FT-IR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)
GAX	Arabinoglucouranoxilanas
GP	Grau de polimerização
I_{200}	Intensidade máxima no plano (2 0 0) da celulose
I_{am}	Intensidade da contribuição amorfa
I_c	Índice de cristalinidade
l_f	Comprimento da fibra inserido na resina
L	Lúmen
MEKP	<i>Methyl ethyl ketone peroxide</i> (Peróxido de metiletil cetona)
MFA	<i>Microfibrillar angle</i> (ângulo microfibrilar)
ML	<i>Middle lamella</i> (lamela média)
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₂	Grupo amino
OH	Grupo hidroxila
P	Parede primária
pH	Potencial de hidrogênio

R^2	Coefficiente de determinação
r_f	Raio da fibra
R_g	Altura máxima da gota
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> (Microscopia eletrônica de varredura)
TCVS	Viniltriclorosilano
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> (Microscopia eletrônica de transmissão)
TEMS	Trietoximetilsilano
T_f	Temperatura final
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (Análise termogravimétrica)
T_i	Temperatura inicial
u.a.	Unidade arbitrária
XRD	<i>X-ray diffraction</i> (Difração de Raios-X)
τ	Tensão interfacial de cisalhamento

TRABALHOS PUBLICADOS

- **BRUM DA SILVA, A. M.; DA LUZ, S. M.; SIVA, I.; WINOWLIN JAPPES, J. T.; AMICO, S. C.** Crystallinity and thermogravimetric analysis of treated curauá fiber. 3rd Brazilian Conference on Composite Materials – BCCM-3, 2016, Gramado-RS, Brasil.

- **BRUM DA SILVA, A. M.; SIVA, I.; WINOWLIN JAPPES, J. T.; AMICO, S. C.** Alkali and Silane Effects in the Crystallinity and Morphology of Brazilian Curauá Fiber. Indo-Brazil Bilateral International Conference on Advanced Materials and Manufacturing - ICAMM, 2015, Nagercoil, Índia.

RESUMO

Fibras vegetais, ou lignocelulósicas, podem ser utilizadas como reforço em compósitos de matriz polimérica, porém sua efetividade é reduzida pela sua adesão deficiente com a matriz. Estas fibras apresentam alta hidrofiliabilidade devido ao grande número de grupos hidroxila (OH) livres presentes em seus componentes (celulose, hemicelulose e lignina), resultando em certo grau de incompatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas. Entretanto, devido a presença dos grupos hidroxila, as fibras lignocelulósicas podem ser tratadas superficialmente para melhorar seu desempenho em compósitos. O tratamento com silanos, por exemplo, produz uma continuidade molecular entre fibra e matriz, o que se deve a sua estrutura que apresenta uma terminação organofuncional que é capaz de reagir com matrizes poliméricas e outra com grupos alcoxila que podem interagir com grupos OH presentes nos componentes das fibras. Neste trabalho, fibras de curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*) foram pré-tratadas por imersão em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) em concentração de 4% (m/m) durante 1 h e lavadas até pH neutro. Estas fibras foram então tratadas pela imersão por 1 h em solução aquosa contendo 5% (m/m) de cada um dos silanos investigados, 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS), trietoximetilsilano (TEMS) e viniltriclorossilano (VTCS). A caracterização das fibras tratadas foi realizada por espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. As características da interface das fibras com resina poliéster foram investigadas em termos de molhabilidade e adesão, por meio de medidas do ângulo de contato e ensaio de *pull-out*, respectivamente. Resultados evidenciaram o aumento no índice de cristalinidade e na estabilidade térmica provenientes do pré-tratamento com NaOH. O tratamento com AMPTS apresentou uma melhora na molhabilidade com poliéster e um valor médio de 20,17 MPa na tensão interfacial de cisalhamento, o que corresponde a um aumento de aproximadamente 2,5 vezes ao valor médio obtido para fibras sem tratamento.

ABSTRACT

Plant fibers, or lignocellulosic fibers, can be used as reinforcements in polymer composites, however their efficiency is largely reduced due to their poor adhesion with the matrix. These fibers present a highly hydrophilic character due to the large number of free hydroxyl groups (OH) available in the fiber components (cellulose, hemicellulose and lignin), thus displaying a certain degree of incompatibility with hydrophobic polymeric matrices. However, lignocellulosic fibers can be surface treated to improve their performance in composites. The silane treatment, for instance, may produce molecular continuity between fiber and matrix due to its bi-functional structure, which presents an organofunctional end group able to react with polymer matrices and another end group, such as an alkoxy, which is able to interact with OH groups of the fiber. In this work, curauá fibers (*Ananas comosus* var. *erectifolius*) were pre-treated by immersion in 4% (w/w) aqueous solution of sodium hydroxide (NaOH) for 1 hour and then washed until neutral pH. These fibers were then treated by immersion for 1 h in an aqueous solution with 5% (w/w) of one of the investigated silanes, (3-aminopropyl)trimethoxysilane (AMPTS), triethoxymethylsilane (TEMS) and vinyltrichlorosilane (VTCS). Characterization of treated fibers was carried out by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The characteristics of the interface between fibers and a polyester resin were investigated in terms of wettability and adhesion, using contact angle measurements and pull-out testing, respectively. The NaOH pre-treatment increased the crystallinity index and thermal stability of the fibers, and the AMPTS treatment presented an improve in wettability and a mean value of 20.17 MPa in the interfacial shear strength (IFSS), corresponding to an approximately 2.5 fold increase compared to the untreated fibers.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivos.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Fibras Lignocelulósicas	18
2.1.1 Celulose	20
2.1.2 Hemicelulose	24
2.1.3 Lignina.....	26
2.1.4 A Fibra de Curauá.....	28
2.2 Interface Fibra Lignocelulósica-Matriz Polimérica e Tratamento de Fibras.....	31
2.2.1 Silanização.....	33
2.3 Compósitos Poliméricos Termorrígidos com Fibras de Curauá.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 Fibras	36
3.2 Pré-tratamento Alcalino e Tratamento com Silano.....	36
3.3 Análise das Fibras Tratadas	37
3.3.1 Espectroscopia por Infravermelho (FT-IR)	37
3.3.2 Difração de Raios-X (XRD)	38
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	40
3.3.4 Análise Morfológica	40
3.3.5 Molhabilidade e Adesão à Matriz Polimérica.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Avaliação da Funcionalização por FT-IR e Raios-X.....	46
4.2 Efeito do Tratamento no Comportamento Térmico.....	52
4.3 Avaliação da Morfologia	56
4.4 Efeito do Tratamento na Molhabilidade e na Adesão.....	61
5. CONCLUSÕES	66
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios enfrentados pela sociedade atual é o desenvolvimento sustentável, aliando-se crescimento econômico e preservação ambiental (KAHLE; GUREL-ATAY, 2013). Diante disso, o esgotamento das reservas de petróleo pode trazer problemas a longo prazo se a atual demanda energética não for reduzida ou se a economia não for baseada em fontes de energia e matéria-prima renováveis. Há também a preocupação em abandonar a queima de combustíveis fósseis, devido aos efeitos nocivos que certos gases, como CO₂ e CH₄, têm quando liberados excessivamente em nossa atmosfera, levando a mudanças climáticas com proporções catastróficas para o meio ambiente (FIELD *et al.*, 2014).

No que diz respeito à produção de materiais, muito tem-se dependido de derivados do petróleo ou de processos de fabricação com alta demanda energética que, por consequência, acabam sendo atendidos por fontes de energia não renováveis que atualmente dominam a matriz energética mundial. Materiais compósitos de alto desempenho se encaixam nessa descrição pois seus componentes em geral constituem matrizes de resinas derivadas do petróleo (poliéster, epóxi) e fibras sintéticas como elementos de reforço (fibra de vidro, carbono) (ZHANG, 2014).

Em vista disso, novas ações vêm sendo tomadas para mudar a atual conjuntura, como por exemplo a substituição de materiais oriundos do petróleo e a redução da demanda energética na manufatura de materiais através de processos mais eficientes e da reutilização de coprodutos. Um exemplo dessas iniciativas são os materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, em substituição aos de fibras sintéticas. Das fibras naturais, destacam-se as provenientes de origem vegetal, também chamadas de fibras lignocelulósicas, que apresentam um conjunto de benefícios que as tornam competitivas com fibras sintéticas de vidro, tais como: baixa densidade, baixa abrasão e custo de produção, biodegradabilidade e caráter atóxico (AVÉROUS; LE DIGABEL, 2006).

Fibras lignocelulósicas, porém, apresentam certos desafios a serem vencidos para a sua total inserção no mercado de materiais compósitos, estes centram-se no fato de que apresentam na sua estrutura um grande número de grupamentos hidroxila (OH) e quando usadas como elementos de reforço em matrizes hidrofóbicas, apresentam incompatibilidade a nível molecular, o que reduz a capacidade de transferência de esforço da matriz para a fibra, resultando em baixo desempenho mecânico do compósito (GANDINI *et al.*, 2011). Este caráter hidrofílico das fibras lignocelulósicas também acarreta em instabilidade dimensional

promovida pela entrada de moléculas de água no interior da estrutura do compósito e da fibra, esta última sendo exposta a agentes biológicos passíveis de degradação de seus componentes.

Neste contexto, muitos trabalhos exploram meios para contornar estes problemas e potencializar o uso de fibras lignocelulósicas em materiais compósitos. Algumas das técnicas mais utilizadas, incluem tratamentos químicos ou físicos de compatibilização interfacial do par fibra/matriz e o uso de agentes de acoplamento, que fornecem uma ligação a nível químico entre os constituintes (BAJWA; BAJWA; HOLT, 2015). Dentre os agentes de acoplamento, destacam-se os silanos, que apresentam uma estrutura composta por um grupo organofuncional (que pode interagir com componentes da matriz) ligado por um átomo de silício a terminações alcoxila (capazes de se ligar a grupos hidroxila presentes nos componentes das fibras lignocelulósicas). Assim, os silanos criam ligações químicas entre a matriz e a fibra, além de diminuir os grupos hidroxila disponíveis para interação com moléculas de água (umidade), melhorando a estabilidade dimensional do compósito.

O curauá (*Ananas comosus* var. *erectfolius*) é uma monocotiledônea nativa da região amazônica e se assemelha ao abacaxi comum, porém seu fruto não é comestível e suas folhas são mais rígidas. Suas fibras são conhecidas dos povos nativos da região, que as usam para fabricação de cordas para arcos, redes de pesca e redes de dormir (SILVA; AQUINO, 2008). No Brasil, plantações de curauá para exploração de suas fibras na produção de cordas já existia nos anos 50, porém houve uma queda no cultivo devido ao crescimento do uso de polipropileno como matéria-prima (ZAH *et al.*, 2007). O reconhecimento comercial das fibras de curauá veio da indústria automobilística brasileira, promovendo o cultivo nos anos 90. Incentivos para o aumento da produção de curauá ocorreram novamente no início dos anos 2000, devido à demanda de 300 toneladas de fibras por ano da empresa Mercedes Benz (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007), que emprega as fibras para fabricação de partes para interiores de carros e caminhões.

As pesquisas com fibras vegetais para uso em materiais compósitos vêm ganhando cada vez mais importância, onde esforços para produção de materiais alternativos que não agridam o meio ambiente, por processos produtivos de baixa demanda energética ou por materiais de fácil reciclagem e/ou biodegradáveis, nos mostram alternativas para o desenvolvimento de uma sociedade mais sustentável. As fibras de curauá, ocupam um lugar de destaque entre as fibras vegetais, principalmente no Brasil, onde sua produção é atrelada ao desenvolvimento econômico e social de populações rurais altamente dependente de recursos agroflorestais na

região amazônica. Porém ainda é uma fibra relativamente pouco estudada e que não obteve seu lugar entre as fibras produzidas em larga escala na região, logo são necessárias pesquisas para obtenção de fibras de alta qualidade para o mercado de compósitos estruturais, bem como análises de sub- e coprodutos que possam agregar valor e incentivar o aumento da produção.

1.1 Objetivos

O objetivo geral desta dissertação é fornecer informações sobre as propriedades (índice de cristalinidade, estabilidade térmica e morfologia) das fibras de curauá quimicamente modificadas através do tratamento com diferentes silanos e avaliar suas características de molhabilidade e adesão a uma resina poliéster visando sua aplicação em materiais compósitos de matriz polimérica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fibras Lignocelulósicas

Fibras de origem vegetal são também chamadas de fibras lignocelulósicas, devido a sua composição química, contendo celulose, hemicelulose e lignina. Estas fibras são compostas por diversas células alongadas, também chamadas de fibras elementares (Figura 1), que constituem um tecido especializado das plantas, chamado de esclerênquima, com função de sustentação mecânica (MCDOUGALL *et al.*, 1993). As diversas fibras lignocelulósicas podem ser classificadas em dois grandes grupos dependendo da planta de origem, sendo plantas monocotiledôneas ou dicotiledôneas, cujas diferenças estendem-se desde o nível botânico até o nível molecular. As fibras de monocotiledôneas são em geral extraídas de folhas, na qual atuam como suporte mecânico (TOMLINSON, 1970), e são conhecidas como fibras duras, característica relacionada ao seu maior conteúdo de lignina, sendo mais difíceis de serem processadas na indústria têxtil (SFILIGOJ SMOLE *et al.*, 2013).

As células do esclerênquima possuem sua parede celular mais espessa e altamente lignificada quando em comparação com outros tecidos vegetais. As fibras, quando maduras e prontas para a extração, constituem um tecido morto, no qual somente permanecem as paredes celulares com uma cavidade vazia ao centro, chamada de lúmen. Após extração, este tecido esclerenquimatoso é conhecido como fibra técnica. Logo, todas as propriedades e características de fibras lignocelulósicas são provenientes unicamente das interações entre as paredes celulares remanescentes das células que constituem este tecido.

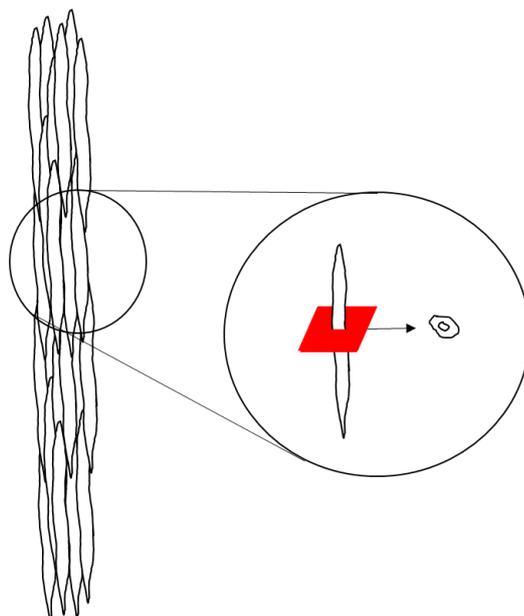


Figura 1 – Modelo da estrutura celular presente em fibras vegetais.

(Fonte: Elaborado pelo autor)

As paredes celulares são compostas por três regiões principais: lamela média, parede primária e parede secundária. A biossíntese das paredes celulares se inicia em células vegetais da região meristemática, onde as células estão em constante divisão, formando células que posteriormente irão se alongar até atingir seu tamanho final. No citoplasma das células meristemáticas, após divisão nuclear, ocorre um alinhamento equatorial de vesículas contendo hemiceluloses e pectinas, originárias do aparelho de Golgi. Estas vesículas, por sua vez, irão fusionar-se formando a placa celular (início de uma nova parede celular) (DRAKAKAKI, 2015). A celulose é sintetizada sob a placa celular através de estruturas proteicas conhecidas como “rosetas” localizadas na membrana plasmática. A deposição de celulose ocorre de forma helicoidal ao longo do eixo da célula, interagindo com as hemiceluloses presentes na placa celular (formando a rede celulose/hemicelulose), dando origem a parede primária (BIDLACK; MALONE; BENSON, 1992). A região adjacente entre as paredes primárias de células vizinhas é chamada de lamela média, que no estágio de crescimento é rica em pectina.

As células presentes em fibras crescem preferencialmente na direção axial, e quando atingem seu tamanho final, suas paredes celulares são adicionalmente reforçadas pela deposição da parede secundária, entre a parede primária e o citoplasma, este que, com a deposição da parede secundária, desaparece, formando o lúmen (Figura 2a). Ambas as paredes primárias e secundárias são formadas por uma deposição lamelar de camadas helicoidais consecutivas de

celulose. A parede secundária se diferencia em três regiões, chamadas de S1 (adjacente à parede primária), S2 e S3 (adjacente ao citoplasma/lúmen). Geralmente a região S2 é a predominante e pode contribuir em até 80% da espessura total da parede celular, assim dominando algumas propriedades da fibra.

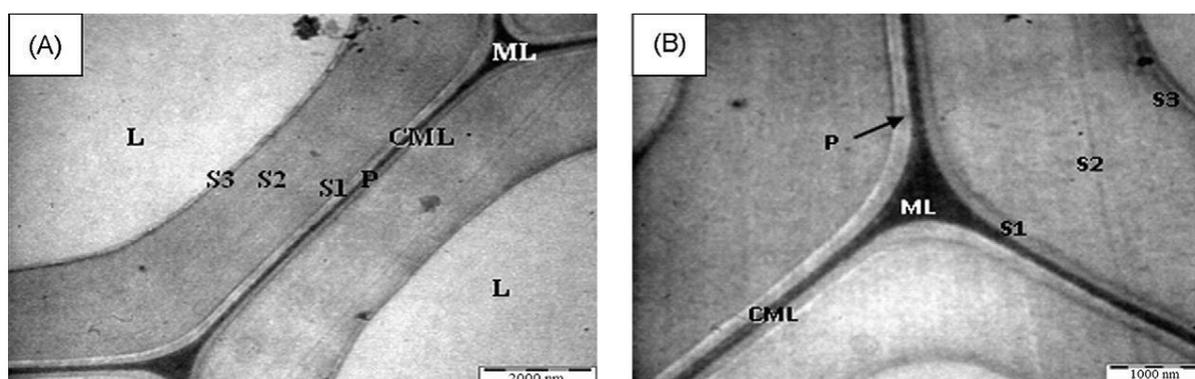


Figura 2 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de uma seção transversal ultrafina de fibras de Kenaf (*Hibiscus cannabinus*). (A) Em evidência, os lúmens de células adjacentes. (B) Detalhe das regiões da parede celular. (L=lúmen; ML= lamela média; P= parede primária; CML= lamela média composta; S1-3= regiões da parede secundária).

(Fonte: ABDUL KHALIL et al., 2010)

Durante a deposição da parede secundária ocorre o processo de lignificação, onde precursores da lignina sintetizados no citoplasma se difundem até sítios de iniciação (polimerização) localizados na lamela média, lignificando a parede celular no sentido do lúmen e fornecendo estabilidade estrutural à parede celular devido a sua impermeabilização. Após a lignificação, a lamela média e a parede primária são dificilmente distinguidas, constituindo a lamela média composta (CML – *Compound Middle Lamella*) (Figura 2b) (KOCH; SCHMITT, 2013).

2.1.1 Celulose

A celulose é o principal componente de fibras lignocelulósicas, sua concentração varia conforme a espécie da planta estando normalmente na faixa de 43% (*Cocos nucifera*) até 92% (gênero *Gossypium*) (BIAGIOTTI; PUGLIA; KENNY, 2004). A presença de celulose confere elevada resistência mecânica às paredes celulares, o que é resultante de sua estrutura, onde 6 a

10 cadeias paralelas de β -(1 \rightarrow 4)-glicose (Figura 3a), sintetizadas pelas respectivas subunidades de uma roseta, formam fibrilas de 2 nm de diâmetro unidas por ligações de hidrogênio. Seis nanofibrilas paralelas dão origem a uma microfibrila, constituindo o arranjo básico da celulose na parede celular (Figura 3b). Estas microfibrilas possuem um módulo de elasticidade na direção axial de aproximadamente 134 GPa, devido ao número significativo de ligações de hidrogênio entre as cadeias de glicose (BURGERT; DUNLOP, 2011).

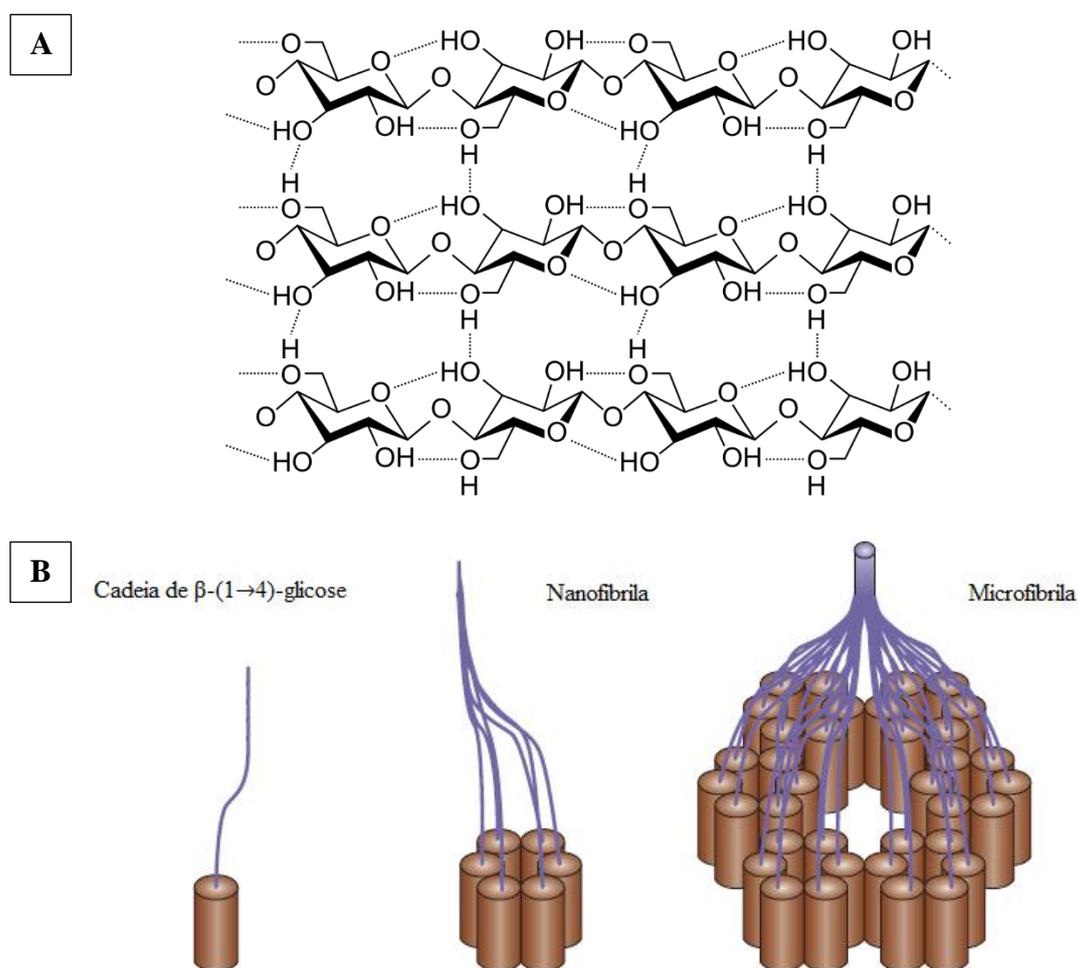


Figura 3 – (a) Ligações de hidrogênio intra e intermolecular de cadeias de β -(1 \rightarrow 4)-glicose.
(b) Formação da celulose através da estrutura proteica “roseta”.

(Fonte: Adaptado de COSGROVE, 2005)

O comprimento das microfibrilas de celulose varia na ordem de alguns micrometros e geralmente é referenciado pelo grau de polimerização (GP) das unidades de glicose. O GP das

microfibrilas encontradas na parede secundária está na faixa de 14000 ($\sim 7 \mu\text{m}$), enquanto o GP na parede primária está em torno de 8000 ($\sim 4 \mu\text{m}$) (SOMERVILLE, 2006). Cada monômero de glicose apresenta três grupos hidroxila reativos, conferindo um caráter hidrofílico a uma única cadeia de celulose, porém, em uma microfibrila, as cadeias paralelas de celulose formam regiões cristalinas compactas, prevenindo os grupos hidroxilas presentes no interior dessa região de interagirem com moléculas de água, tornando assim a celulose cristalina mais hidrofóbica (GEORGE; SREEKALA; THOMAS, 2001).

O padrão da celulose cristalina e não cristalina presente nas microfibrilas não é completamente elucidado e acredita-se que seja composto por: (a) núcleo cristalino envolto por uma região amorfa, (b) segmentos alternantes de regiões cristalinas e amorfas ao longo do eixo axial da microfibrila, ou (c) uma combinação destes (SALMÉN; BERGSTRÖM, 2009; SALMÉN; BURGERT, 2009). A região amorfa da celulose é muito similar à de hemiceluloses lineares altamente ordenadas ou com cadeias secundárias curtas, o que provavelmente gera uma transição nanoestrutural entre celulose e hemicelulose (BURGERT; DUNLOP, 2011). As microfibrilas podem ser encontradas na natureza em dois arranjos cristalinos, chamados de celulose I α e I β , sendo a forma I β predominante em plantas superiores (SARKO; MUGGLI, 1974). A diferença básica entre os arranjos se dá pelo fato da celulose I α apresentar uma célula unitária de rede triclinica ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) e a celulose I β uma rede monoclinica ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$). Em altas concentrações alcalinas, as cadeias de glicose podem rearranjar-se antiparalelamente, dando origem a celulose II, com as respectivos arranjos II α e II β (VIËTOR et al., 2000).

As microfibrilas são depositadas de forma helicoidal ao longo do eixo axial das células, e o ângulo entre o eixo celular e as microfibrilas é denominado de ângulo microfibrilar (MFA – *microfibrillar angle*). Estes espirais são continuamente sintetizados e se empilham formando camadas (Figura 4). O MFA tem correlação direta com as propriedades mecânicas das fibras lignocelulósicas, pois as ligações químicas covalentes (mais fortes) da celulose são orientadas ao longo de sua cadeia e, para uma carga aplicada na direção axial da fibra, as microfibrilas com menores ângulos irão resultar em maior rigidez (Figura 5). Como a camada S2 da parede secundária é rica em celulose e possui um baixo MFA, irá ditar as propriedades mecânicas da fibra (BOURMAUD et al., 2013; BURGERT; DUNLOP, 2011).

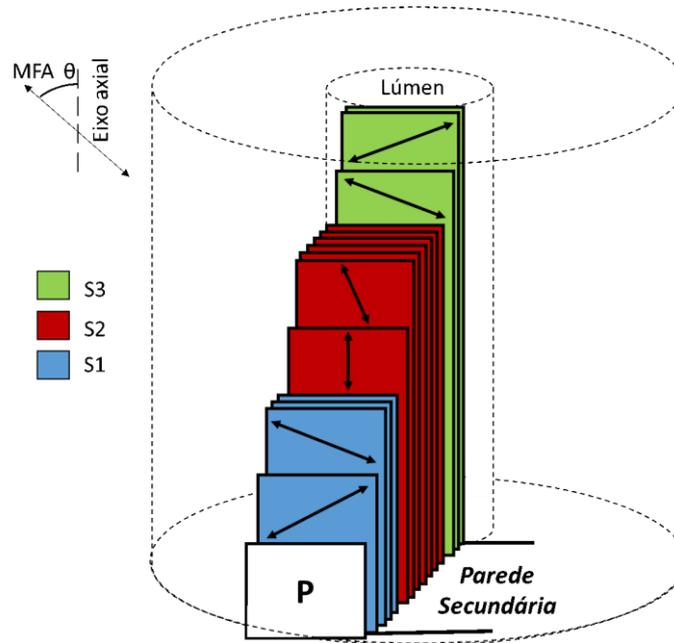


Figura 4 – Deposição em camadas da parede celular e média dos ângulos microfibrilares (MFA) na parede secundária. A deposição da parede secundária inicia-se pela S1 (em contato com a parede primária, P) e avança até a S3 (adjacente ao lúmen).

(Fonte: Adaptado de NIKLAS, 1992)

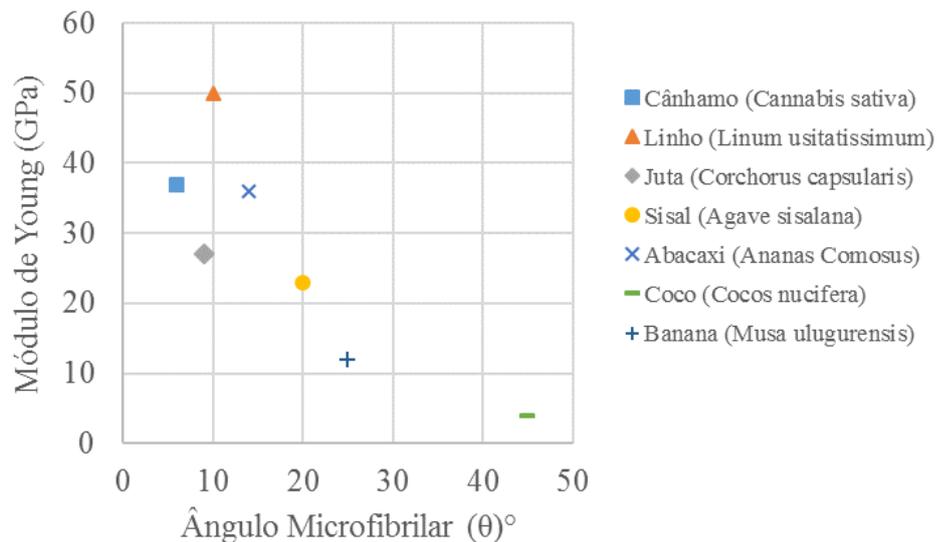


Figura 5 – Relação entre ângulo microfibrilar e módulo de elasticidade para algumas fibras vegetais.

(Fonte: Adaptado de AKIN et al., 2010; MWAIKAMBO, 2006).

2.1.2 Hemicelulose

O grupo heterogêneo de polissacarídeos intimamente relacionado à celulose é conhecido como hemicelulose. Estes apresentam uma cadeia principal ramificada formada por ligações β -(1 \rightarrow 4) de monômeros de glicose, manose ou xilose (Figura 6). Essa estrutura permite a interação não covalente (por ligações de hidrogênio) entre cadeias de celulose e hemicelulose, atuando como um polissacarídeo de ligação cruzada (PAULY *et al.*, 2013). A região ramificada (amorfa) é a principal responsável pelo teor de umidade presente nas fibras (BIAGIOTTI; PUGLIA; KENNY, 2004).

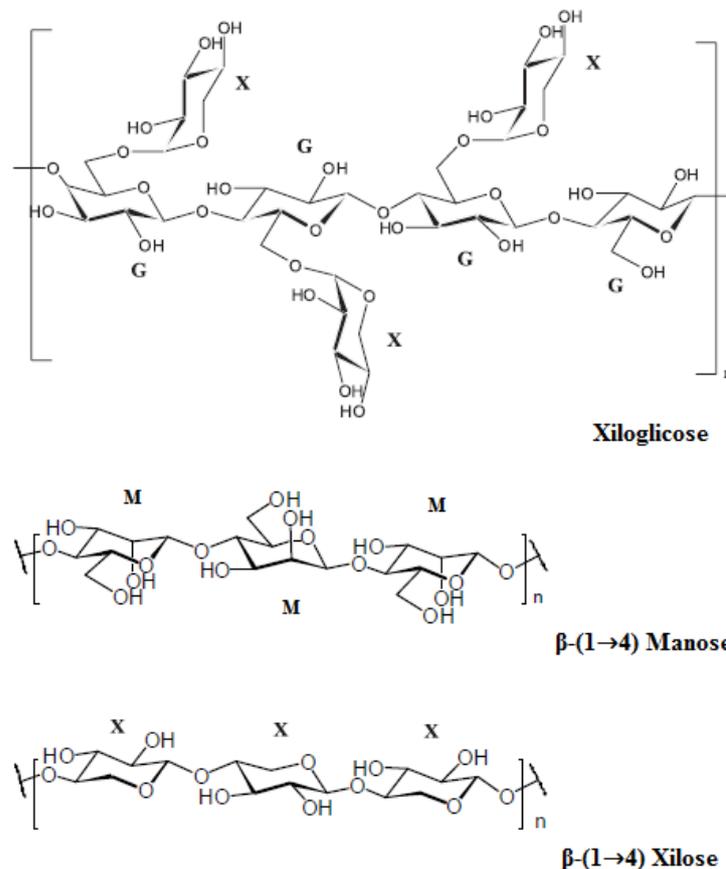


Figura 6. Exemplo de estrutura de hemicelulose, composta por unidades de glicose (G), xilose (X) e manose (M).

(Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, 2015)

Em fibras vegetais, o teor total de hemicelulose varia entre 0,25% (*Cocos nucifera*) e 30% (gênero *Bambusa*) (FARUK *et al.*, 2012). As hemiceluloses presentes em monocotiledôneas e em dicotiledôneas apresentam diferenças em relação aos polissacarídeos predominantes, como mostra a

Tabela 1, e outras hemiceluloses são encontradas em menores quantidades. Em relação à sua distribuição dentro da parede celular, encontram-se em maior abundância na parede secundária, por estarem associados à grande quantidade de celulose encontrada nessa região (CAFFALL; MOHNEN, 2009).

Tabela 1 – Principais hemiceluloses encontradas nas paredes celulares de plantas.

Tipo de Planta	Parede Primária	Parede Secundária
Dicotiledôneas	Xiloglicose	Glucouranoxilanas
Monocotiledôneas	Arabinoglucouranoxilanas	Arabinoglucouranoxilanas*

*Menor número de cadeias secundárias.

(Fonte: Adaptado de EBRINGEROVA; HROMADKOVA; HEINZE, 2005).

Em monocotiledôneas, xilanas predominam em ambas as paredes primárias e secundárias, apresentando substituições com L-arabinose e ácido glicurônico, sendo então chamados de Arabinoglucouranoxilanas (GAX). Uma característica particular das GAX em monocotiledôneas é a presença de ácido ferúlico anexado ao O-5 de alguns resíduos de arabinose, isto confere uma habilidade significativa de ligações cruzadas entre moléculas de GAX e entre GAX e lignina, que é possível pela dimerização através de ligações éster e éter (GRABBER *et al.*, 2004; VOGEL, 2008). As propriedades típicas de fibras monocotiledôneas, como textura áspera e recalcitrância da lignina, são diretamente associadas ao grau de anexação do ácido ferúlico em GAX, que também é teorizado como sítio de polimerização para lignina (GRABBER *et al.*, 2004).

2.1.3 Lignina

A lignina é o segundo polímero mais abundante encontrado na natureza, atrás apenas da celulose. Em fibras não lenhosas (plantas herbáceas), o percentual de lignina se encontra na faixa de 0,7% (*Boehmeria nivea*) a 45% (*Cocos nucifera*) (FARUK *et al.*, 2012) e seus precursores são três tipos de fenilpropanos chamados de monolignóis (álcoois hidroxicinâmicos) que diferem entre si somente pelo grau de substituição dos grupos metoxílicos nas posições C₃ e C₅ do anel aromático (Figura 7).

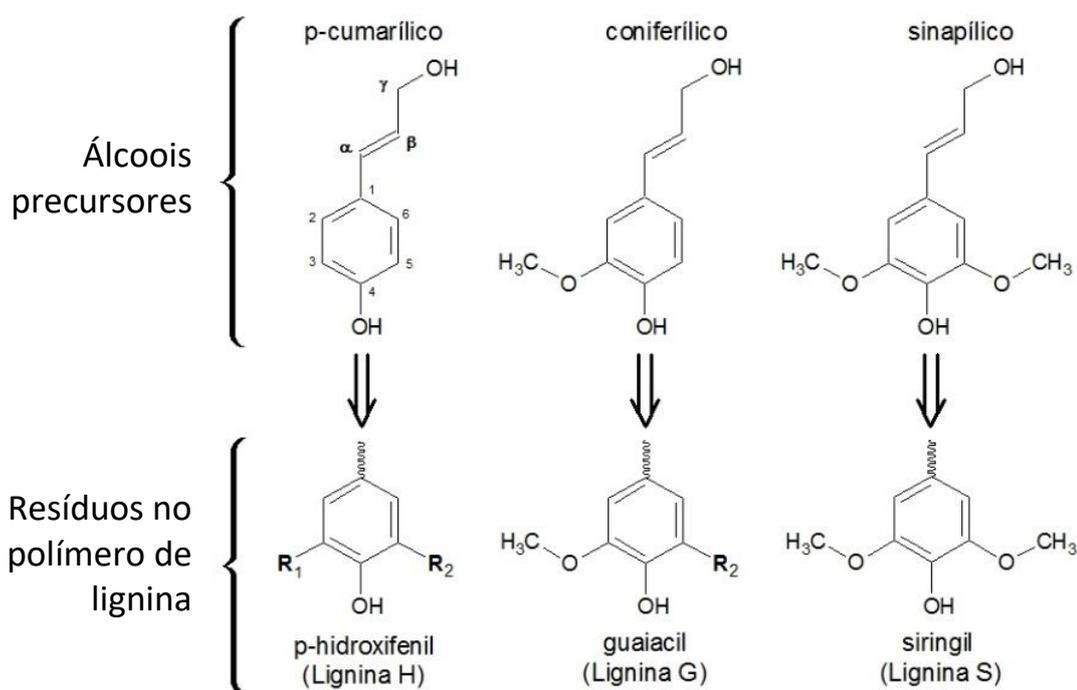


Figura 7 – Precursores da lignina (H, G e S), onde R₁ e R₂ podem ser um átomo de hidrogênio ou outra molécula de lignina.

(Fonte: Elaborado pelo autor)

Os monolignóis são inicialmente oxidados por lacases e peroxidases para formar um radical fenol com ressonância estabilizada, que por sua vez irá polimerizar em lignina por ligações β -O-4, α -O-4, 5-5, β - β , 4-O-5, β -5 ou β -1 (Figura 8) (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). Na forma polimerizada, a lignina assume uma estrutura muito ramificada e complexa, sem a presença de uma cadeia principal como nos polissacarídeos.

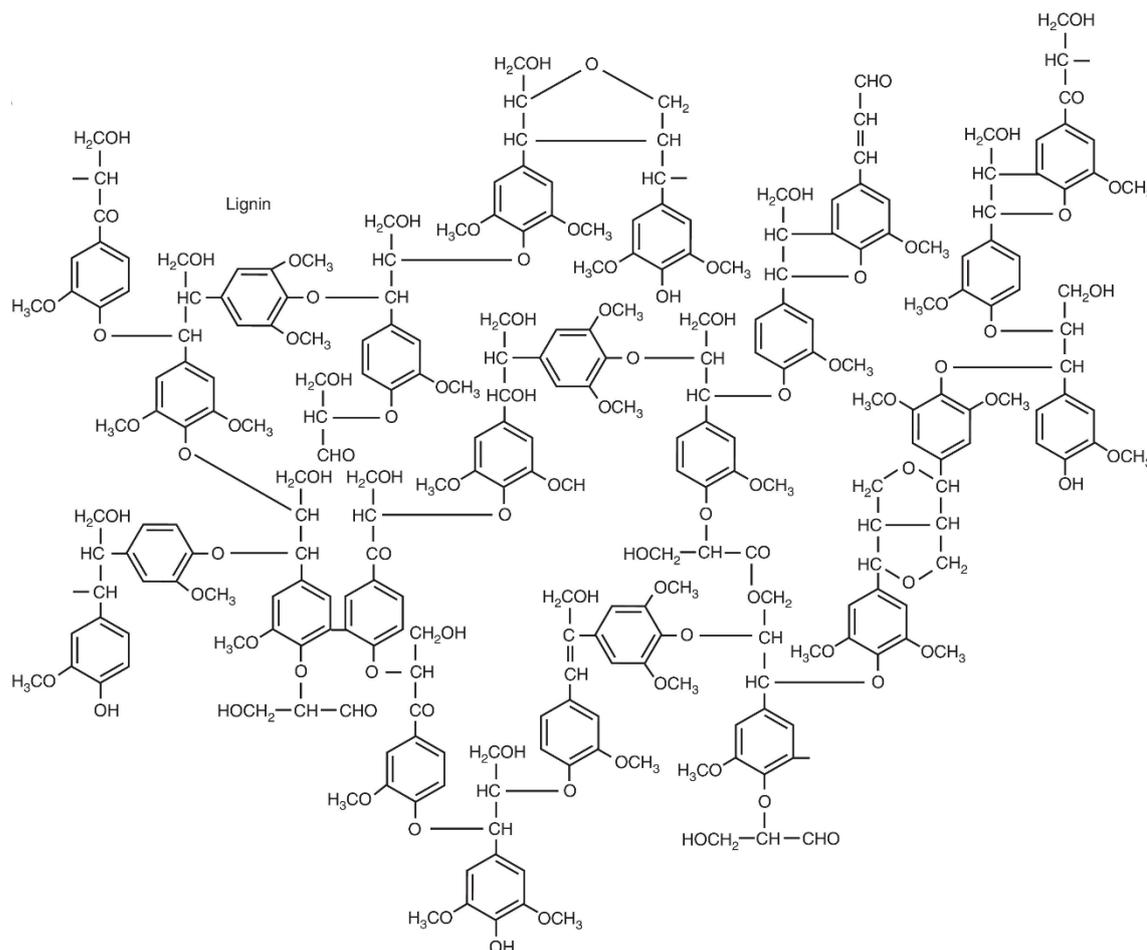


Figura 8 – Estrutura representativa da lignina, altamente ramificada e amorfa.

(Fonte: Adaptado de WATKINS et al., 2015)

A lignificação inicia durante a deposição da parede secundária, e os precursores sintetizados no citoplasma são transportados até sítios de iniciação presentes na lamela média e na própria parede celular, preenchendo espaços intercelulares e entre polissacarídeos. A velocidade de lignificação é maior na lamela média e na parede primária devido à maior porosidade dessas regiões (DONALDSON, 2001), enquanto na parede secundária a lignificação somente se completa após a deposição da camada S3.

Pela diferença de volume entre a CML e a parede secundária, 70% do total de lignina é encontrado na parede secundária, porém não tão condensada como na CML. As fibras lignificadas têm maior estabilidade dimensional e preservam suas propriedades mecânicas,

devido à impermeabilização dos sítios hidrofílicos na rede celulose/hemicelulose, além de promoverem transferência de carga entre as fibras elementares através de ligações cruzadas com hemiceluloses presentes na CML (BOOKER; SELL, 1998).

A composição química das fibras lignocelulósicas é altamente dependente da parte e idade da planta de extração. Por exemplo, fibras extraídas da parte inferior da planta terão uma maior concentração de lignina quando comparada com fibras extraídas do topo, pois as células do topo são mais jovens e o processo de lignificação pode ainda não estar completo. Por consequência, a concentração dos outros componentes da fibra também é variável (ROWELL, 2008).

2.1.4 A Fibra de Curauá

O curauá (*Ananas comosus* var *erectifolius*) é uma planta nativa da região amazônica, pertencente à família das bromeliáceas, diferenciando-se do abacaxi comum (*Ananas comosus*) pela presença de folhas mais rígidas e fruto de tamanho reduzido, não sendo explorado para consumo. As folhas altamente eretas e rígidas (Figura 9), variam em comprimento de 1,0 a 1,5 m, apresentando 40 mm de largura por 5 mm de espessura e sendo delas extraídas as fibras (tecido esclerenquimatoso) associadas aos tecidos condutores presentes na periferia das folhas (Figura 10). Em estágio adulto (por volta de 8 meses), a planta está em condições ótimas para extração das fibras, com cada folha (150 g) contendo cerca de 8% em massa seca de fibras, apresentando uma média anual de 50 a 60 folhas por planta. Considerando uma plantação de 10000 plantas por hectare e uma produção média de 6 a 7 ton/ha/ano de fibras, chega-se ao valor médio de US\$ 0,44/kg de fibra, o que coloca a fibra de curauá na terceira posição na escala econômica das fibras vegetais produzidas no Brasil (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007; SOUZA *et al.*, 2014).



Figura 9 – Plantação de curauá.

(Fonte: PEMATEC TRIANGEL, 2016).

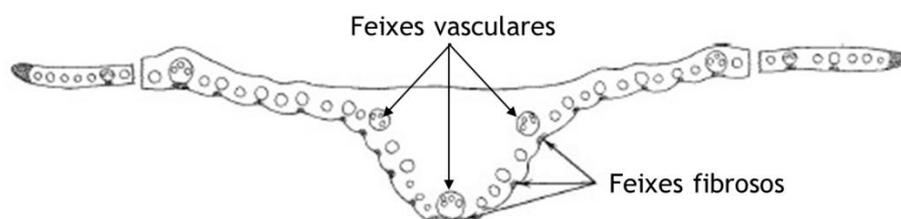


Figura 10 – Secção transversal da folha de curauá, evidenciando as regiões fibrosas que acompanham o tecido vascular da planta.

(Fonte: Adaptado de EVERT, 2006).

A composição química das fibras de curauá apresenta certo grau de heterogeneidade, comum para fibras lignocelulósicas, devido aos diversos fatores biológicos e ambientais que influenciam a formação da planta. A Tabela 2 mostra a variação de composição química entre os principais trabalhos reportados para o curauá. Comparada a outras fibras lignocelulósicas (Tabela 3), as fibras de curauá apresentam baixo teor de lignina e alto teor de celulose, o que em conjunto com o baixo ângulo microfibrilar e elevado índice de cristalinidade, propicia excelentes propriedades mecânicas para estas fibras.

Tabela 2 – Valores reportados para a composição química do curauá.

Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Fonte
73,6%	9,9%	7,5%	0,9%	(CARASCHI; LEÃO, 2000)
66,4%	11,6%	7,5%	–	(KELLEY <i>et al.</i> , 2004)
70,7%	21,1%	11,1%	0,79%	(SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007)
72,2 – 75,0%	8,7 – 11,1%	6,9 – 8,1%	0,5 – 1,3%	(TRINDADE <i>et al.</i> , 2008)

Tabela 3 – Comparação entre características de fibras lignocelulósicas.

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	MFA* (°)	Ic** (%)	Módulo Específico (GPa/(g/cm ³))
Curauá	66,4 - 75	9,9 – 21,1	7,5 - 11,1	18,8***	67	39
Cânhamo	68 - 74,4	15 - 22,4	3,7 - 10	2 - 6,2	87	40
Coco	32 - 43,8	0,15 - 20	40 - 45	30 - 49	43 - 44	4
Juta	59 - 71,5	13,6 - 20,4	11,8 - 13	7 - 10	78,47	30
Linho	62 - 72	18,6 - 20,6	2 - 5	5 - 10	72,2	45
Sisal	60 - 78	10,0 - 14,2	8 - 14	10 - 22	70,9	17

*MFA: Ângulo microfibrilar. **Ic (índice de cristalinidade) calculado pela intensidade de picos. ***Valor calculado.

(Fonte: CAO *et al.*, 2012; DITTENBER; GANGARAO, 2012; GIACOMINI; LEÃO; NEIS, 2000; MÜSSIG *et al.*, 2010; SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007; TRINDADE *et al.*, 2008).

As propriedades mecânicas reportadas para as fibras de curauá também variam consideravelmente (Tabela 4). E em comparação a outras fibras vegetais, o curauá fica em

posição de destaque juntamente com fibras tradicionais como o sisal, juta e linho. Pela baixa densidade, a fibra compara-se, em termos de propriedades mecânicas específicas, às fibras sintéticas de vidro, colocando essa fibra em direta competição no mercado de fibras para reforço de materiais compósitos, especialmente em aplicações de carregamento baixo/moderado.

Tabela 4 – Valores reportados para algumas propriedades mecânicas do curauá.

Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Fonte
500 – 1150	11,8	3,7 – 4,3	(LEAO; ROWELL; TAVARES, 1998)
913	30,3	3,9	(GOMES; GODA; OHGI, 2004)
1250 – 3000	30 – 80	4,5 – 6,0	(SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007)
636 – 1000	26 – 46	2 – 4	(SPINACÉ <i>et al.</i> , 2009)

2.2 Interface Fibra Lignocelulósica-Matriz Polimérica e Tratamento de Fibras

As fibras lignocelulósicas são utilizadas como reforço em compósitos de matriz polimérica para possibilitar aplicações de maior carregamento mecânico que o polímero puro não suporta. Para que este efeito de reforço seja efetivo, é de extrema importância que haja boa interação entre a superfície da matriz polimérica e a superfície da fibra, com alto grau de compatibilidade entre estes (KABIR *et al.*, 2007). De forma geral, a matriz polimérica possui caráter apolar enquanto o reforço lignocelulósico possui caráter polar, o que dificulta sua interação. Esses problemas de compatibilização entre reforço e matriz podem levar à falha dos compósitos no carregamento devido à ineficiente transferência de carga da matriz para o reforço (ZHOU; FAN; CHEN, 2016). A compatibilização pode ser melhorada através de modificações por tratamentos químicos na superfície da matriz e da fibra, ou através da adição de agentes compatibilizantes durante o processamento do compósito (ROUMELI *et al.*, 2015).

Entre os tratamentos químicos promovidos na superfície das fibras, o tratamento alcalino (mercerização) é o mais conhecido e difundido (MONTEIRO *et al.*, 2011). Este consiste no uso

de solução alcalina, geralmente o hidróxido de sódio, em concentração específica, modificando a superfície da fibra e facilitando a adesão à matriz polimérica. O hidróxido de sódio, em baixas concentrações, reage com as porções mais externas da fibra, livrando sua superfície de impurezas e também interagindo com seus componentes estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) desestabilizando as ligações de hidrogênio por hidrólise alcalina (KALIA; KAITH; KAUR, 2009). Os componentes estruturais amorfos (hemicelulose e lignina) são os mais afetados por esse tratamento, por serem facilmente solubilizados, e causam a desfibrilação do feixe em fibras elementares. A remoção de materiais amorfos hidrofílicos, como a hemicelulose, causa uma diminuição do caráter polar da fibra, o que juntamente com o aumento da área superficial, promovida pela desfibrilação, acarreta em melhor compatibilidade e interação com matrizes poliméricas (GANDINI *et al.*, 2011).

Similar à mercerização, a acetilação promove uma maior hidrofobização de fibras vegetais através da introdução de um grupo funcional acetila diretamente nos grupos hidroxila livres presentes nos componentes lignocelulósicos, reduzindo a umidade presente nas fibras e aumentando a estabilidade dimensional de compósitos (KABIR *et al.*, 2007). Outra forma de tratamento empregado em fibras vegetais é a copolimerização, que, após um processo de formação de radicais diretamente nas moléculas de celulose, estes são tratados com soluções de monômeros compatíveis com a matriz (acrilonitrila, metil metacrilato, poliestireno, etc.). Após a copolimerização, a energia de superfície das fibras são elevadas a um nível muito mais próximo da energia de superfície da matriz, dessa forma, uma melhor molhabilidade e adesão é obtida (BLEDZKI, 1999). Dentre os tratamentos já empregados pela indústria têxtil, encontra-se o uso de agentes que contém grupos metilol ($-\text{CH}_2\text{OH}$), estes formam ligações covalentes estáveis com fibras lignocelulósicas, além de ligações de hidrogênio. Quando compósitos de matriz poliéster são reforçados por fibras de madeira tratadas (metanol-melanina), observa-se a diminuição da absorção de umidade e aumento da resistência mecânica do compósito em ambiente úmido (HUA; ZADORECKI; FLODIN, 1987).

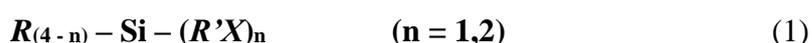
Além dos tratamentos químicos empregados em fibras naturais, há também os processos de alteração física que não alteram a composição das fibras como, por exemplo, estiramento, calandragem e tratamento térmico, processos estes que são capazes de alterar propriedades como densidade, teor de umidade e propriedades mecânicas. Descargas elétricas (corona, plasma) são outro meio de modificação física, porém esta resulta em ativação oxidativa da superfície das fibras, alterando a energia de superfície da celulose e, no caso da madeira, aumentando o número de grupos aldeídos (BLEDZKI; REIHMANE; GASSAN, 1996).

2.2.1 Silanização

Além dos tratamentos químicos discutidos acima, há uma classe de tratamento com os chamados agentes de acoplamento, que desempenham um papel de ponte entre as estruturas químicas das fibras e da matriz polimérica, dessa maneira promovendo uma melhor adesão fibra/matriz. Este tipo de tratamento obtém sucesso na compatibilização entre componentes previamente incompatíveis pela adição de novos grupamentos químicos na superfície das fibras que apresentam afinidade com a matriz.

Os silanos tem papel de destaque entre os agentes de acoplamento e vem sendo utilizados há muito tempo pela indústria de fibras sintéticas, como a de vidro (PLUEDDEMANN, 1991). O uso de silanos para tratamento de fibras lignocelulósicas é relativamente pouco difundido, porém já há estudos com fibras de sisal (ZHOU; CHENG; JIANG, 2014), henéquen (VALADEZ-GONZALEZ et al., 1999a), cânhamo (KABIR et al., 2013) e linho (ZHU et al., 2013), além de tratamentos realizados diretamente em fibras de celulose (KARGARZADEH et al., 2015; THAKUR; GUPTA; THAKUR, 2014).

No que diz respeito à sua composição química, os silanos são compostos hidrofílicos que apresentam dupla funcionalidade, com uma parte de sua estrutura disponível para interação com agrupamentos hidroxila presentes nas fibras e outra parte para ligação com componentes da matriz do compósito (JOHN; ANANDJIWALA, 2008). Sua estrutura química pode ser generalizada da seguinte forma:



onde R é um grupo que pode ser hidrolisado para formar um grupo silanol e assim ser capaz de reagir com grupamentos hidroxila (Figura 11), que pode ser cloro, metóxido, etóxido, entre outros. Já o X representa uma organofuncionalidade que é capaz de reagir com a matriz, podendo ser vinil, γ -aminopropil, γ -metacriloxipropeno, entre outros. Já R' é uma ponte alquila que, dependendo de seu comprimento, pode influenciar a hidrólise do silano (XIE et al., 2010).

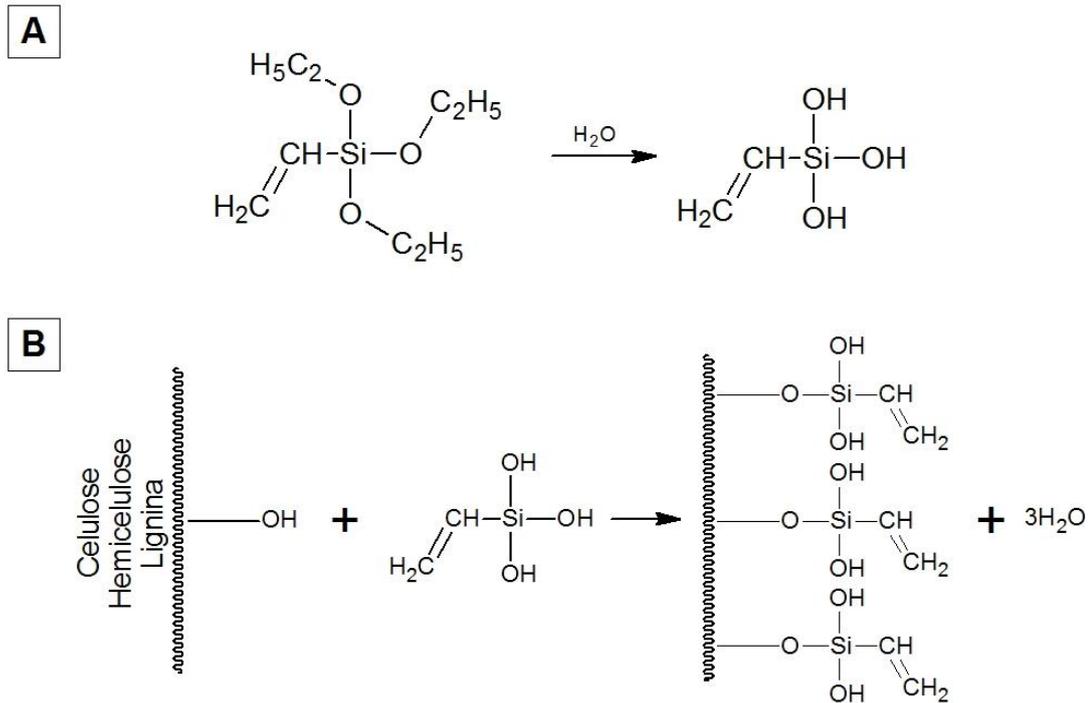


Figura 11 – Estrutura química de um silano simples: A) Hidrólise e formação de grupos silanóis. B) Ligação de grupos silanóis com grupos hidroxila presentes em fibras lignocelulósicas.

(Fonte: Elaborado pelo autor)

Durante a hidrólise, moléculas de silanol podem se auto-condensar por ligações Si-O-Si, gerando oligômeros de tamanho crescente, dependendo do tempo de reação (envelhecimento), construindo uma rede chamada de polisiloxano. Essa característica é de suma importância na silanização de fibras vegetais já que, dependendo do tamanho dos oligômeros de silanol, pode não haver a penetração nas paredes celulares que compõe a fibra, limitando à superfície a modificação da fibra. Para minimizar essa condição, o pH da solução pode ser reduzido a fim de diminuir a velocidade da reação de condensação, possibilitando um tempo suficiente para que pequenos oligômeros de silanol possam penetrar mais profundamente na fibra (HILL, 2006). Uma vez que a modificação da fibra seja feita apropriadamente, esta apresentará grupos reativos (em relação à matriz) ligados a seus componentes, diminuindo sua hidrofiliçidade, melhorando sua estabilidade dimensional e sua adesão com a matriz, fornecendo uma continuidade molecular na região de interface no compósito (GEORGE; SREEKALA; THOMAS, 2001).

2.3 Compósitos Poliméricos Termorrígidos com Fibras de Curauá

Compósitos de matrizes termorrígidas são fabricados com resinas capazes de realizar ligações cruzadas, tanto pela adição de um agente de cura ou por calor. Como resultado das ligações cruzadas, polímeros termorrígidos normalmente possuem melhor resistência e rigidez do que os termoplásticos, os quais não contêm este tipo de ligações. Além disso, o baixo custo, facilidade de processamento e excelente molhabilidade nos reforços, tornaram as resinas termorrígidas (poliéster, epóxi, fenólica) atrativas para compósitos poliméricos convencionais com alto desempenho estrutural (reforçados com fibras de vidro e de carbono)(CROSKY et al., 2014).

A utilização de fibras de curauá com e sem tratamento em compósitos termorrígidos vem sendo estudado por diversos autores a fim de se obter um substituto às fibras sintéticas de baixo desempenho mais utilizadas no mercado, como a fibra de vidro. Monteiro et al. (2013) investigaram as propriedades de matriz poliéster com fibras de curauá contínuas e alinhadas, variando o volume de fibras. Compósitos contendo 20% de fibras apresentaram resistência a flexão de aproximadamente 100 MPa, já a resistência ao impacto foi de aproximadamente 175 J/m (Charpy) em compósitos com 40% de volume em fibras e cerca de 180 J/m (Izod) em compósitos contendo 30% de fibras. Ferreira et al. (2010) também estudaram a resistência ao impacto de compósitos de curauá/poliéster, obtendo valores em torno de 150 J/m (Charpy) para compósitos contendo 30% de fibras sem tratamento, porém quando fibras tratadas com hidróxido de sódio foram utilizadas, a resistência ao impacto foi de apenas 35 J/m.

O reforço de resinas fenólicas por fibras de curauá foi avaliado por Paiva et al. (1999), onde compósitos foram fabricados contendo 15% de fibras de curauá previamente tratadas com solução de hidróxido de sódio. Dois tipos de resinas foram utilizadas, uma contendo polímero fenólico puro (resóis) e outra contendo 60% de polímero fenólico e 40% de lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar. O compósito de resina fenólica/curauá tratado resultou em uma resistência de impacto de 65,5 J/m, maior do que a resina fenólica sem reforço (12,8 J/m), e o compósito lignina/resina fenólica/curauá tratado resultou em resistência de impacto de 51,35 J/m, superior ao valor obtido para lignina/resina fenólica sem reforço (13,3 J/m). Trindade et al. (2008) também investigaram compósitos com resina fenólica, porém foram utilizadas fibras de curauá tratadas com ar ionizado, sendo obtidos valores progressivamente maiores de resistência ao impacto para até 7h de tratamento. O tratamento com ar ionizado também reduziu a capacidade de absorção de água do compósito.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fibras

Fibras in natura de curauá (Figura 12) foram fornecidas pela CEAPAC – Santarém/Pará no formato de longos feixes (em torno de 80 cm) apresentando certas impurezas e resquícios (células parenquimatosas) do processo de extração (*retting*). Para remover estes contaminantes e segregar os feixes em filamentos menores, um penteado manual e delicado foi realizado. Esse penteado serviu como um pré-refinamento das fibras, tendo o cuidado de não repetir o processo exaustivamente a fim de evitar danos.



Figura 12 – Fibras in natura de curauá.

3.2 Pré-tratamento Alcalino e Tratamento com Silano

Um pré-tratamento alcalino foi realizado com uma solução aquosa de NaOH (Sigma Aldrich) em concentração de 4% (m/m), na qual as fibras foram imersas durante 1 h a 35 °C. Após esse tempo, as fibras foram lavadas com água corrente até que a solução atingisse pH 7 e foram deixadas para secar por 24 h, à temperatura ambiente. Parte das fibras foram separadas e outra parte seguiu para o tratamento com os silanos.

Três tipos de silanos foram usados: 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMPTS) (Sigma Aldrich), trietoximetilsilano (TEMS) (Sigma Aldrich) e viniltriclorosilano (TCVS) (Alfa Aesar), cujas estruturas químicas estão representadas na Figura 13. Todos os tratamentos foram realizados em solução de 5% (m/m) de silano em água acidificada (pH = 3,5) afim de controlar

a auto-condensação dos silanos. Fibras pré-tratadas com hidróxido de sódio foram imersas durante 1 h nesta solução a 35 °C e em seguida deixadas para secar por 24 h à temperatura ambiente.

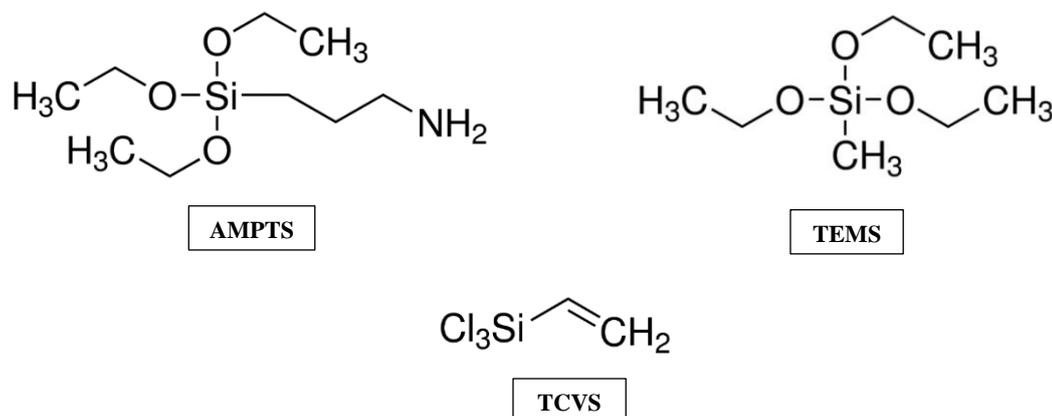


Figura 13 – Estrutura química dos silanos utilizados: 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS), trietoximetilsilano (TEMS) e viniltriclorossilano (TCVS).

As escolhas das condições de tratamento foram feitas com o intuito de se utilizar o mínimo de alterações possíveis, o que viabilizaria mais facilmente uma posterior aplicação industrial, sendo que as baixas temperaturas utilizadas são mais facilmente reproduzidas e com menores gastos. O pré-tratamento com NaOH foi realizado baseando-se em trabalhos já publicados (RACHINI et al., 2009; ZHOU; CHENG; JIANG, 2014) onde foram obtidos melhores resultados. Os dois silanos tri-alcoxilas (AMPTS e TEMS) foram escolhidos pela sua popularidade em diversas aplicações na formulações de adesivos (MATTSON et al., 1996; UNDERHILL; GORING; DUQUESNAY, 2000) e o TCVS foi escolhido por apresentar maior reatividade em comparação aos outros silanos.

3.3 Análise das Fibras Tratadas

3.3.1 Espectroscopia por Infravermelho (FT-IR)

A fim de evidenciar a funcionalização dos tratamentos, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para obtenção de transmitância de bandas características dos constituintes das fibras antes e após as alterações promovidas. Foi utilizado

um espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000, em modo de transmitância, utilizando o método de pastilha com KBr. As análises foram realizadas com 32 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} , entre 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.2 Difração de Raios-X (XRD)

Para análise da estrutura cristalina das fibras, foi usado um difratômetro modelo Ultimativ da marca Rigaku no modo de reflexão com um ângulo incidente de $1,54 \text{ \AA}$, radiação de $\text{CuK}\alpha$ e variação do ângulo de incidência 2θ de 5° a 40° com velocidade de varredura de $5^\circ/\text{min}$.

Foi utilizado o software MagicPlot Pro 2.7 para deconvolução dos picos obtidos no difratograma e a Equação (2) foi usada para cálculo do índice de cristalinidade I_c (SENA NETO *et al.*, 2013):

$$I_c(\%) = \left(\frac{1 - A_a}{A_t} \right) \times 100 \quad (2)$$

onde A_a é o valor da área sob a curva correspondente à porção amorfa do difratograma e A_t é a área total do difratograma, i.e. a soma de todas as áreas dos picos deconvolutos resultantes, incluindo aquele referente à porção amorfa. A Figura 14 mostra um exemplo de deconvolução de difratograma, utilizando uma função gaussiana, para a fibra de curauá in natura.

Para comparação, o índice de cristalinidade também foi calculado por outro método muito utilizado em fibras lignocelulósicas (SEGAL *et al.*, 1959), conforme a Equação (3):

$$I_c(\%) = \left(\frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \right) \times 100 \quad (3)$$

onde I_{200} corresponde à intensidade máxima do difratograma (plano cristalino (2 0 0) da celulose I β) e I_{am} corresponde à intensidade mínima no vale em torno de $2\theta = 18^\circ$ (atribuído à contribuição amorfa). Neste caso, o cálculo do índice de cristalinidade é facilitado por levar em consideração apenas as intensidades dos picos de difração, sendo escolhido pela maioria dos autores (PARK *et al.*, 2010).

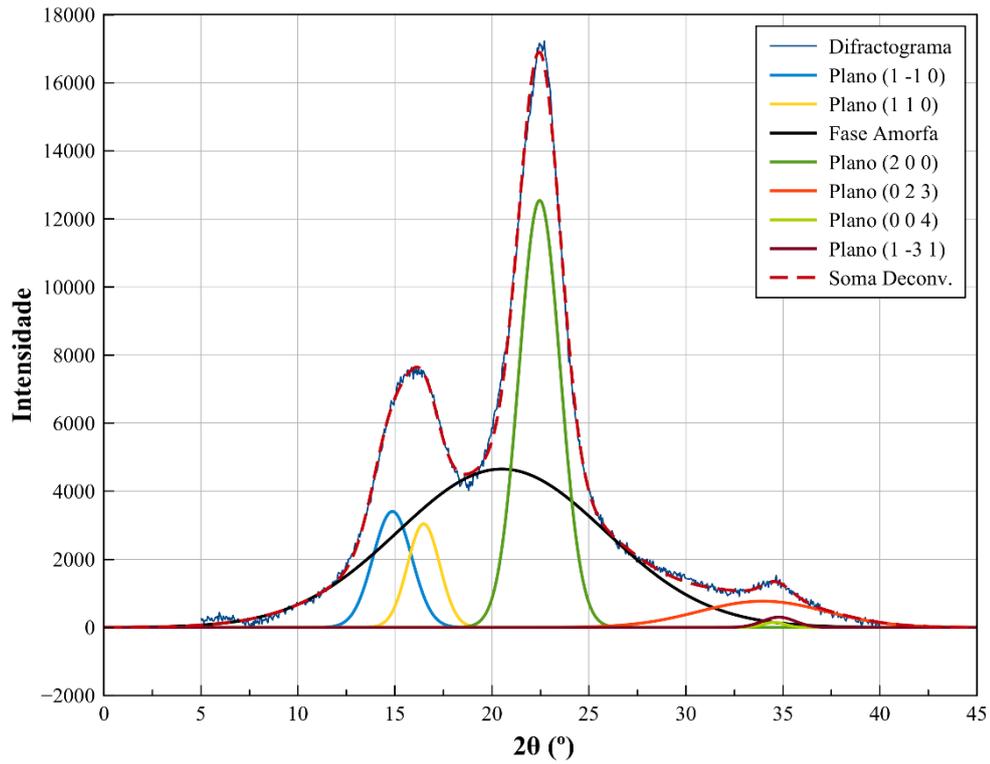


Figura 14 – Deconvolução de picos obtida no presente trabalho para as fibras de Curauá sem tratamento, exemplificando o diagrama de Intensidade \times Ângulo 2θ proveniente da difração de raios-X.

O software Mercury versão 3.8 foi utilizado para visualização dos planos cristalinos e a Figura 15 mostra suas respectivas orientações. Os ângulos 2θ referentes à celulose I β e à contribuição amorfa (celulose amorfa, hemicelulose e lignina) estão listados na Tabela 5.

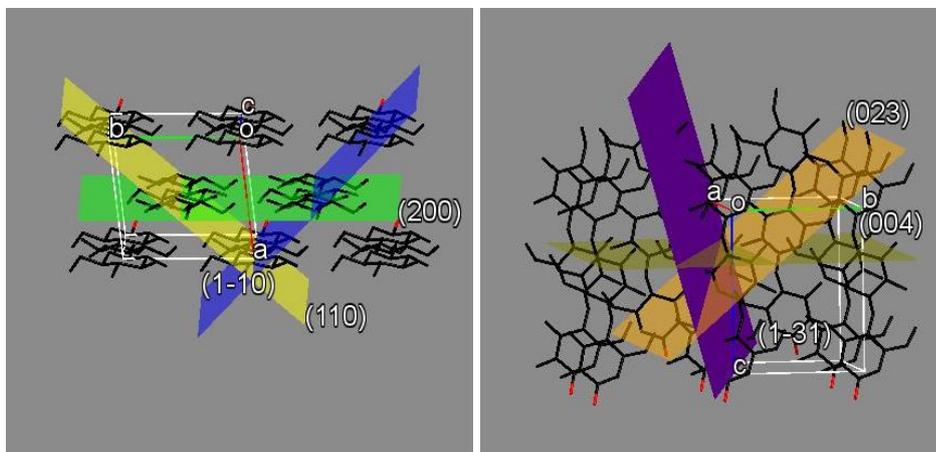


Figura 15 – Orientações dos planos cristalinos para celulose I β .

Tabela 5 – Ângulos 2θ referente aos planos cristalinos da celulose I β e à fase amorfa.

Plano	Ângulo 2θ
(1 -1 0)	14,8°
(1 1 0)	16,5°
Material amorfo	20,5°
(2 0 0)	22,5°
(0 2 3)	33,9°
(0 0 4)	34,5°
(1 -3 1)	34,8°

(Fonte: Adaptado de FRENCH, 2014)

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

De forma a compreender o comportamento térmico das fibras, a análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando uma balança termogravimétrica modelo SDT Q600, da marca TA Instruments, operando com atmosfera de nitrogênio (60 mL/min). Amostras de 10 mg, em cadinhos de alumina, foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 36 °C até 595 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.4 Análise Morfológica

A morfologia das fibras foi estudada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (SEM) modelo JSM – 7001F da marca JEOL, com aceleração de elétrons entre 10 - 15 kV e com aumento de 300 a 850 vezes. As amostras de fibras vegetais não são condutoras, por essa razão foi feito um recobrimento metálico de platina (sputtering) em todas as amostras.

3.3.5 Molhabilidade e Adesão à Matriz Polimérica

A molhabilidade das fibras foi inferida a partir de medidas do ângulo de contato gerado por uma gota líquida de resina poliéster insaturada ortoftálica (Elekeiroz UC 5518) em um monofilamento (fibra técnica) (Figura 16). Estas gotas foram obtidas imergindo brevemente as fibras verticalmente na resina, formando assim gotículas estáveis e simétricas na fibra após o excesso de resina ter escorrido. Fotografias das gotas foram obtidas e analisadas através do software Image J a fim de se obter os valores referentes à altura máxima da gota (R_g), comprimento da gota (C_g) e raio da fibra (r_f), a serem utilizados para o cálculo do ângulo de contato através do método da geometria de gotas em filamentos cilíndricos (CARROLL, 1976; WAGNER, 1990). Este método consiste na relação do equilíbrio da energia de superfície entre as fases sólida/líquida (fibra/resina) e líquida/gasosa (resina/ar) com a geometria da gota formada na fibra, dessa forma sendo possível relacionar o ângulo de contato formado em um sistema resina/fibra com sua molhabilidade (quanto menor o ângulo maior a molhabilidade).

Carroll (1976) propõe a seguinte equação para o cálculo do ângulo de contato:

$$\overline{L} = 2[aF(\varphi, \kappa) + nE(\varphi, \kappa)] \quad (4)$$

onde \overline{L} e n são as razões adimensionais de C_g/r_f e R_g/r_f , respectivamente, e a é dado por:

$$a = (n \cos \theta - 1)/(n - \cos \theta) \quad (5)$$

F e E são integrais elípticas incompletas de Legendre e os argumentos φ e κ são calculados utilizando as seguintes expressões:

$$\text{sen } \varphi = [(1/\kappa^2)(1 - 1/n^2)]^{1/2} \quad (6)$$

$$\kappa^2 = 1 - a^2/n^2 \quad (7)$$

Plotando a Equação (4) com \overline{L} no eixo das abscissas e n no eixo das ordenadas, obtêm-se um gráfico com ângulo de contato na interseção (Figura 17). Wagner (1990) converteu as integrais de Legendre para a forma de variantes simétricas, facilitando o cálculo para poder interpolar valores dos ângulos de contato com maior precisão.

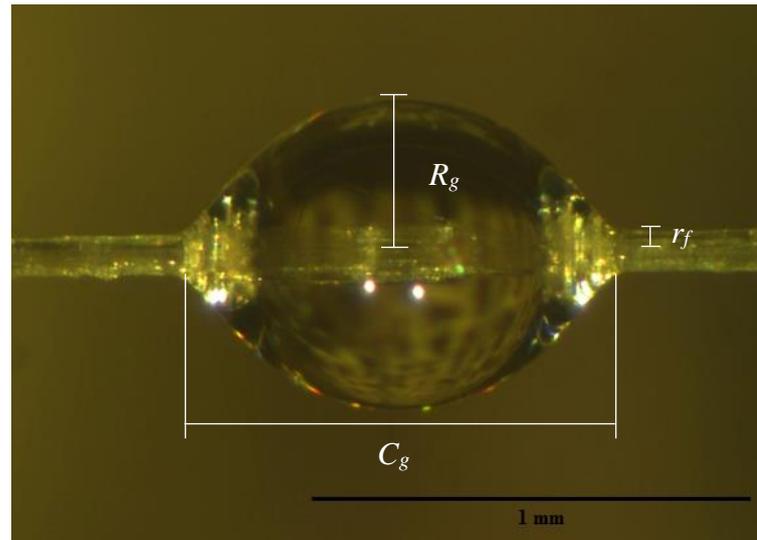


Figura 16 – Parâmetros geométricos medidos de uma gota de poliéster em um monofilamento.

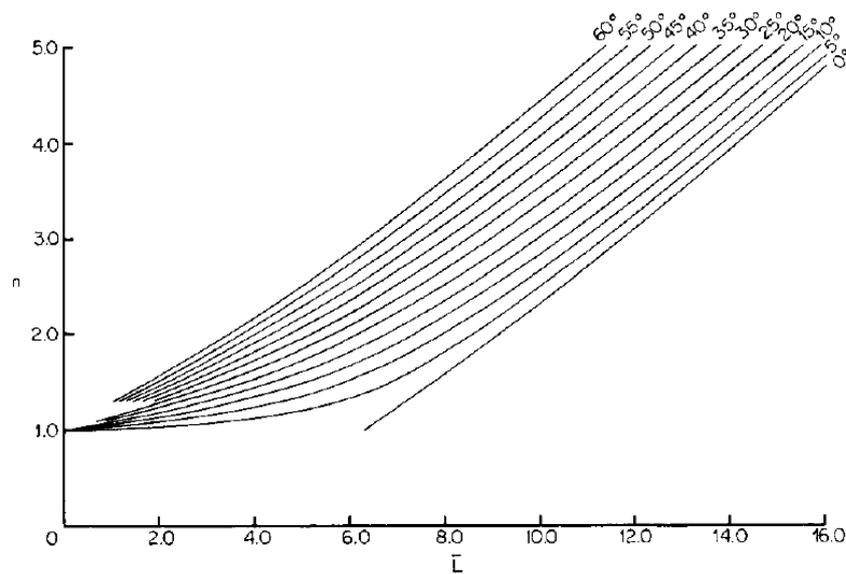


Figura 17 – Comprimento da gota reduzido \bar{L} (abscissa) em função de n (ordenada) para valores de θ até 60° .

(Fonte: CARROLL, 1976)

Em torno de 10 imagens para cada tratamento foram analisadas, sendo as gotas assimétricas descartadas. ANOVA de fator único e o teste de Tukey foram utilizados para verificar diferenças estatísticas (95% de confiança) entre os valores médios dos ângulos de

contato obtidos para os diferentes tratamentos. O tratamento com TCVS resultou em fibras muito frágeis, impossibilitando sua análise por esta técnica.

Para avaliação da adesão na interface entre as fibras de curauá e uma matriz polimérica, foram montados blocos de resina poliéster catalisada com 1% (m/m) de peróxido (MEKP) curados à temperatura ambiente por 24 h. Uma única fibra (fibra técnica) foi inserida ao centro dos blocos de resina, de dimensões $10 \times 10 \text{ mm}^2$ e com espessura (comprimento inserido da fibra) em torno de 1 mm (Figura 18a). Os ensaios de *pull-out* foram realizados à temperatura ambiente em uma máquina de ensaios universal INSTRON 3382 equipada com célula de carga de 100 N e operando a uma velocidade constante de 2 mm/min. O arranjo do ensaio de *pull-out* pode ser visualizado na Figura 18b.

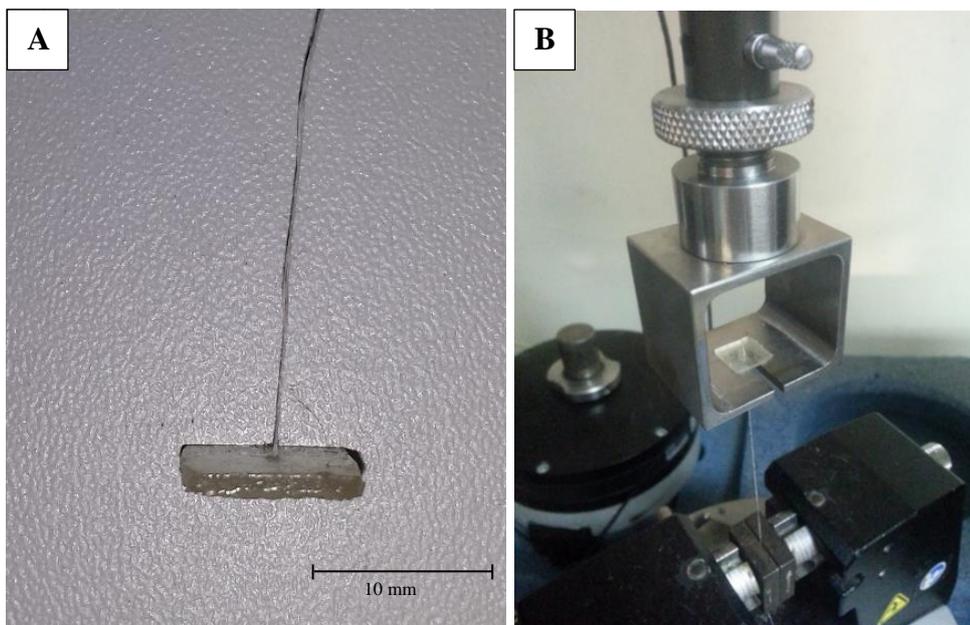


Figura 18 – Fibra de curauá inserida em bloco de resina poliéster (a) e arranjo do ensaio de *pull-out* (b).

Foram utilizadas somente amostras que apresentaram arrancamento total da fibra, em torno de 10 amostras úteis para cada tratamento, exceto para o tratamento com TCVS, que resultou em fragilidade exagerada da fibra e fragmentação em comprimentos reduzidos (< 2 cm) que impossibilitaram a produção de amostras para o ensaio.

Os valores da tensão interfacial de cisalhamento (τ) foram calculados através da Equação (8) (KELLY; TYSON, 1965):

$$\tau = \frac{F_{m\acute{a}x}}{2\pi \times r_f \times l_f} \quad (8)$$

onde $F_{m\acute{a}x}$ corresponde à carga máxima, em N, no arrancamento da fibra, e r_f e l_f correspondem ao raio da fibra e ao comprimento inserido da fibra em mm, respectivamente, assumindo que a geometria da fibra é cilíndrica e que a carga na interface é uniforme.

As amostras ensaiadas foram seccionadas de modo a revelar a fibra dentro do bloco de resina e a largura (diâmetro) da fibra foi medida através de software da câmera Zeiss AxioCam ERc5s acoplada a um microscópio óptico, como apresentado na Figura 19. O valor preciso para o comprimento inserido da fibra foi obtido pela aferição da espessura do bloco de resina por meio de um micrômetro externo (Mitutoyo 2046F) com 0,01 mm de resolução.

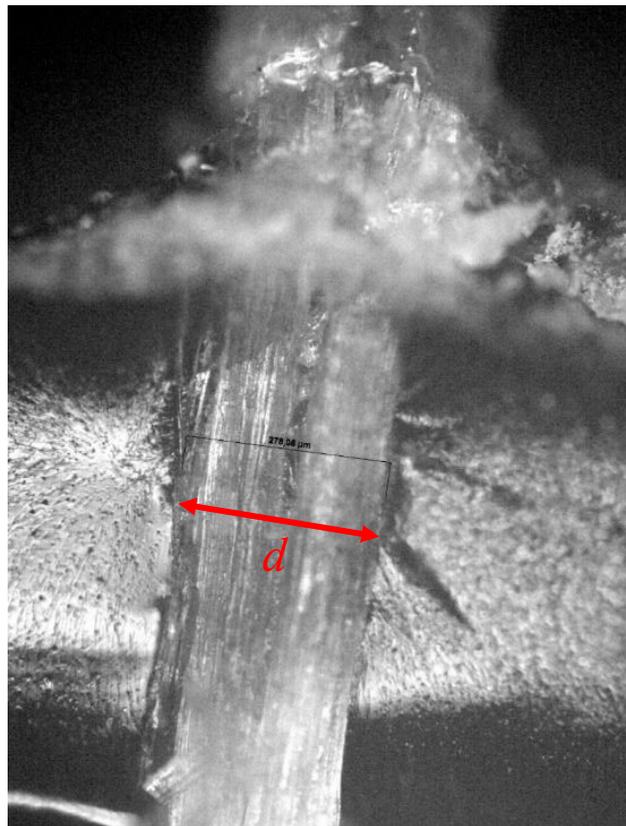


Figura 19 – Aferição do diâmetro da fibra embutida em poliéster.

Análises de variância realizadas nos resultados obtidos para a tensão interfacial de cisalhamento foram realizadas com um software comercial (Statgraphics v16). ANOVA de fator único e o teste de Tukey foram usados para verificar diferenças estatísticas entre os grupos com 95% de confiança.

Os tratamentos químicos das fibras de Curauá foram realizados no Center for Composite Materials da Kalasalingam University (Índia). Já os equipamentos de espectroscopia no infravermelho e máquina INSTRON estavam disponíveis no laboratório de polímeros (LAPOL) da UFRGS. O acesso aos equipamentos de difração de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura foi facilitado pelo Laboratório de Tecnologias em Biomassa da Universidade de Brasília (UnB – Gama).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da Funcionalização por FT-IR e Raios-X

A Figura 20 apresenta os espectros de infravermelho das fibras de curauá com e sem tratamento. As bandas de absorção em torno de 3380 e 2917 cm^{-1} estão relacionadas aos estiramentos dos grupos OH e à ligações alifáticas C-H dos grupos metila e metileno (celulose, hemicelulose e lignina), respectivamente (SGRICCIA; HAWLEY; MISRA, 2008). As bandas com picos de absorção em 1736 e 1251 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=O de grupos acetila presentes na hemicelulose e ao estiramento C-O de grupos acetila encontrados na lignina, respectivamente (FAIX, 1991; SGRICCIA; HAWLEY; MISRA, 2008). Já a banda em 1058 cm^{-1} é característica da ligação C-O presente na celulose (KATAOKA; KONDO, 1998; SENA NETO *et al.*, 2013).

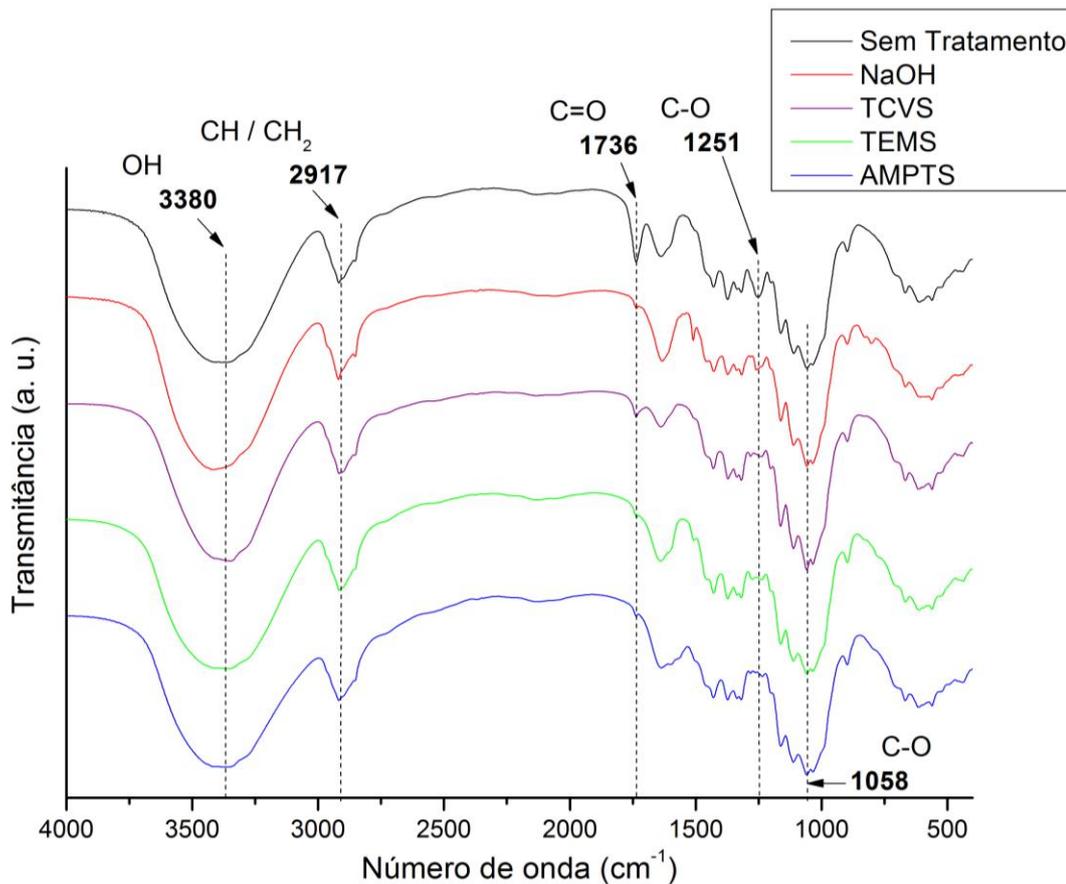


Figura 20 – Espectro FT-IR obtido para as fibras de Curauá com e sem tratamento.

O pré tratamento com hidróxido de sódio apresentou uma grande redução na absorção da banda em 1736 cm^{-1} e uma redução parcial em 1251 cm^{-1} , o que evidencia a remoção de materiais não celulósicos da fibra. Em um estudo anterior (CORRÊA *et al.*, 2010), o tratamento com hidróxido de sódio resultou na remoção de cerca de 56% de hemicelulose e somente 6% de lignina da fibra de curauá, resultando em uma maior redução na banda em 1736 cm^{-1} do que a banda em 1251 cm^{-1} . Isto era esperado pois a hemicelulose é solúvel mesmo em baixas concentrações de álcalis, e por isso é mais facilmente removida da fibra.

O tratamento com silanos apresentou nova redução na banda relacionada a lignina, provavelmente devido ao baixo pH utilizado nas soluções. A presença das bandas características do tratamento com silanos (ligações Si-O-C e Si-O-Si) são difíceis de serem visualizadas por estarem sobrepostas às bandas características dos componentes da fibra (ZHOU; CHENG; JIANG, 2014). A Figura 21 mostra em detalhe a região de 1800 a 800 cm^{-1} , onde é possível observar pequenas alterações nas bandas referente aos tratamentos com silanos, utilizando-se o espectro do NaOH como comparação. Uma pequena redução da banda em 1201 cm^{-1} , característica da ligação dos grupos silanóis à celulose (Si-O-C), é evidenciada nos três silanos utilizados, o mesmo ocorre com a banda em 1137 cm^{-1} , que indica a formação de polisiloxano (ABDELMOULEH *et al.*, 2004), sendo o tratamento com AMPTS o que apresenta reduções maiores nestas bandas. Isto sugere que o tratamento com AMPTS foi o mais efetivo em relação a ligação do silano à superfície da fibra e também na formação de camadas de polisiloxano, além disso, o tratamento com AMPTS também apresenta redução na banda característica do grupo amino (NH_2) com absorção em 1566 cm^{-1} (ORUE *et al.*, 2015; ZHOU; CHENG; JIANG, 2014), somando-se como evidência de sua deposição nas fibras.

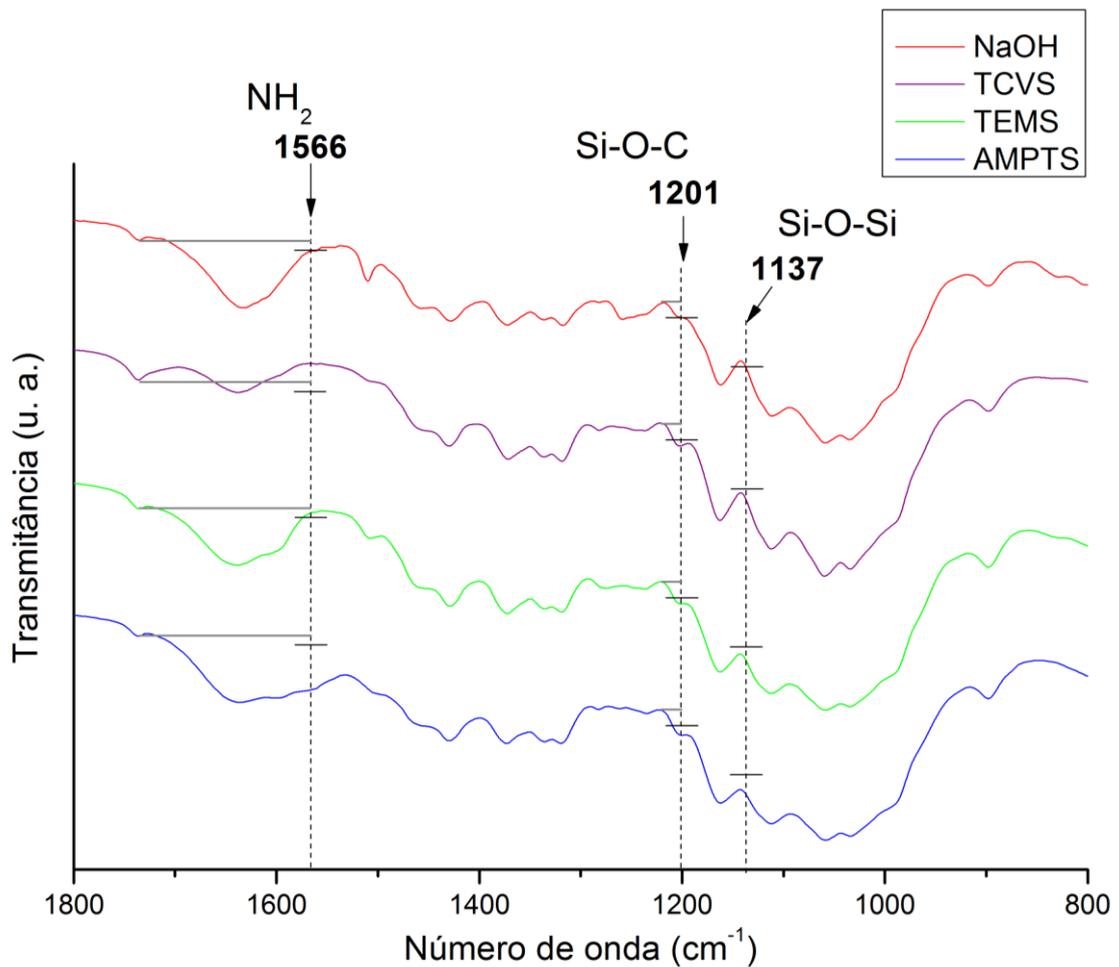


Figura 21 – Espectro FT-IR em detalhe da região de 1800 a 800 cm⁻¹. Traços cinzas indicam ponto de referência no espectro e traços pretos indicam absorvâncias relativas ao NaOH.

Os difratogramas de raios-X obtidos para as fibras de curauá sem tratamento e com pré-tratamento com hidróxido de sódio, são visualizados na Figura 22. Funções gaussianas foram utilizadas para a deconvolução dos espectros, isolando as contribuições dos planos cristalinos (1 -1 0), (1 1 0), (0 0 2), (0 2 3), (0 0 4), (1 -3 1) e da fase amorfa, resultando em coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,99, o que indica um bom ajuste aos dados observados.

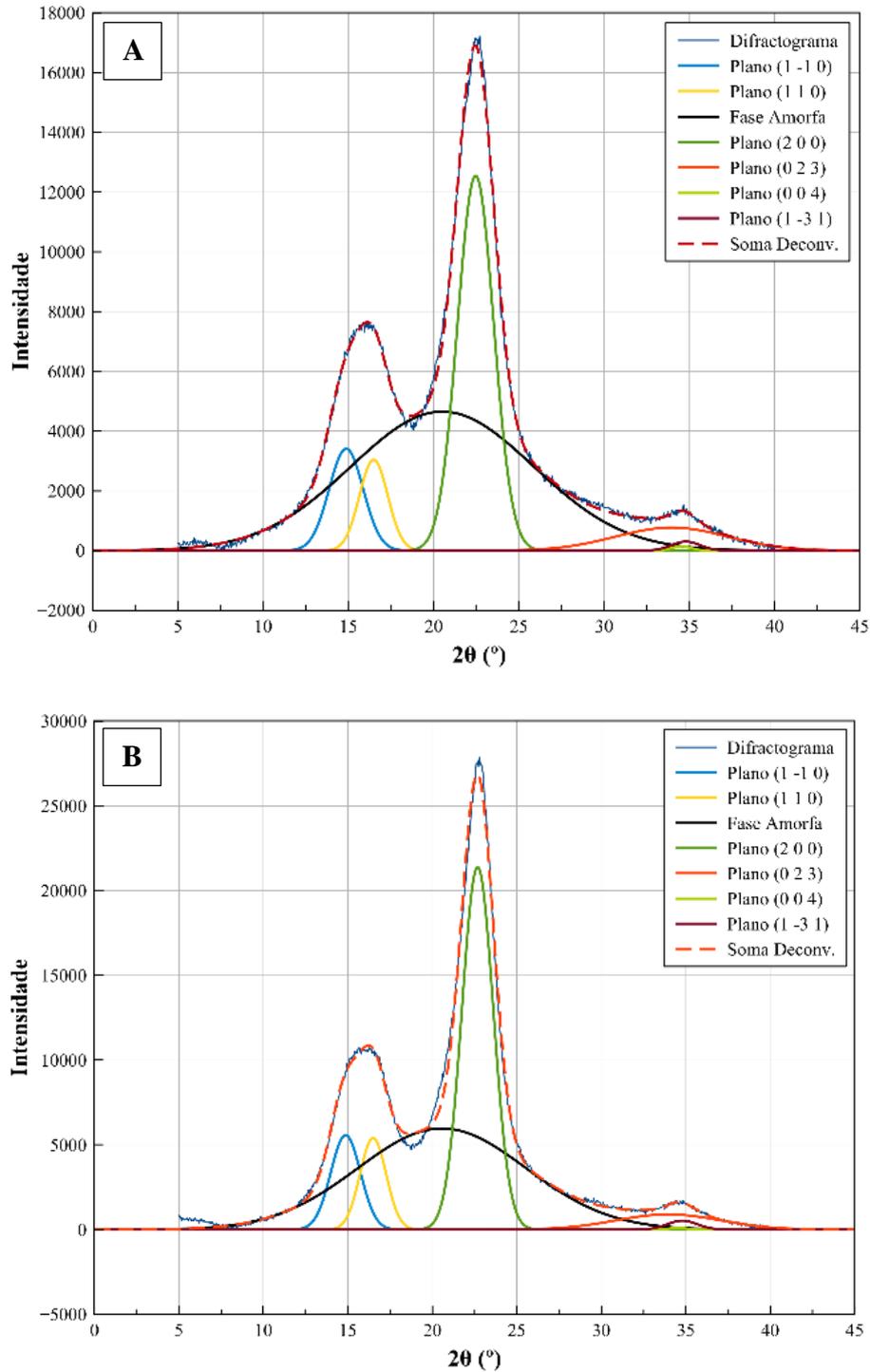


Figura 22 – Difractogramas de raios-X deconvoluídos da fibra de curauá sem tratamento (A) e com pré tratamento de NaOH (B).

O pré-tratamento com hidróxido de sódio não resultou na conversão da celulose I para celulose II, fato evidenciado principalmente pela não duplicação do pico principal em $22,5^\circ$ (em celulose II o plano (1 1 0) apresenta pico de difração em 20°) (BORYSIAK;

DOCZEKALSKA, 2005)). Devido à baixa concentração e ao curto tempo de pré-tratamento, o hidróxido de sódio promoveu somente a remoção de materiais amorfos fracamente ligados à estrutura da fibra (hemicelulose e lignina).

A Tabela 6 apresenta os índices de cristalinidade obtidos pelo método de área dos picos deconvoluídos e pela relação de intensidade dos picos no difratograma. Nesta, observa-se um aumento do índice de cristalinidade (I_c) da fibra após o pré-tratamento, que foi da mesma ordem de grandeza do obtido com tratamentos alcalinos das fibras de curauá relatados na literatura (CORRÊA *et al.*, 2010; GUTIÉRREZ; DE PAOLI; FELISBERTI, 2012).

Tabela 6 – Índices de cristalinidade calculados por métodos distintos para as fibras tratadas.

Tratamento	Índice de Cristalinidade (por Áreas Deconvoluídas)	Índice de Cristalinidade (por Intensidade de Picos)
Sem tratamento	47,06%	76,53%
NaOH	52,05%	83,09%
AMPTS	54,82%	85,09%
TEMS	51,24%	83,21%
TCVS	49,07%	82,65%

Os difratogramas obtidos após os tratamentos com silanos (Figura 23), não apresentaram diferenças significativas em comparação ao pré-tratamento alcalino. O pequeno aumento no I_c dos tratamentos com AMPTS e TEMS pode ser explicado pela remoção adicional de pequena quantidade de material amorfo promovida pela solução com baixo pH utilizada no tratamento. A redução no I_c para o tratamento com TCVS pode ser explicada pela deterioração sofrida pela fibra devido à alta reatividade do grupo hidrolisável (Cl), que é capaz de gerar moléculas de HCl, resultando assim em degradação parcial da celulose cristalina (CORRÊA *et al.*, 2010), que causa redução das intensidades no difratograma.

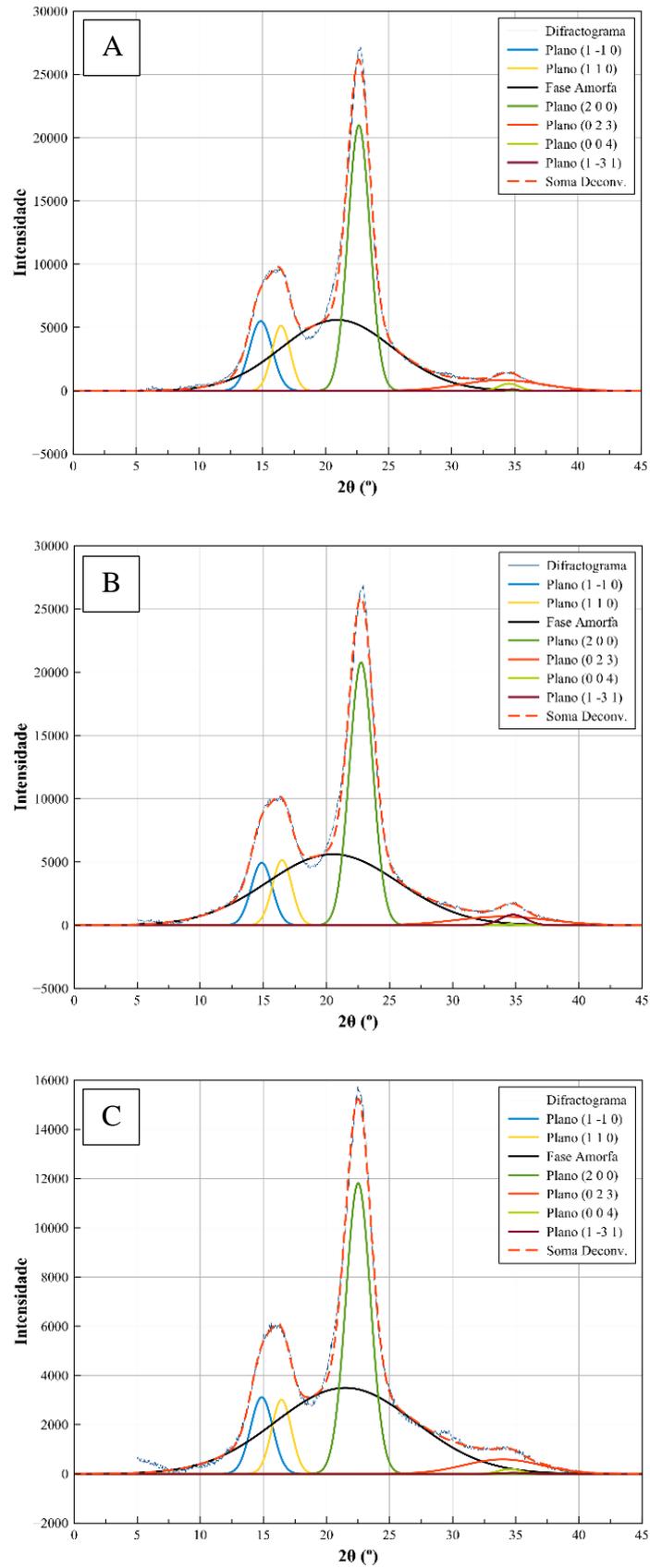


Figura 23 – Difratogramas de raios-X deconvoluídos das fibras de curauá após tratamento com: (A) AMPTS, (B) TEMS e (C) TCVS.

Ainda com relação à Tabela 6, o valor de índice de cristalinidade obtido para a fibra sem tratamento pelo método das deconvoluções foi mais baixo que o reportado para o curauá em um trabalho anterior, que foi de 58% (SENA NETO *et al.*, 2013). Entretanto, quando o valor obtido pelo método de picos (76,53%) é comparado a outros resultados publicados para o curauá através deste mesmo método (GUTIÉRREZ *et al.*, 2012; TRINDADE *et al.*, 2008), vê-se que este é significativamente mais alto. Essa discrepância de valores pode ser justificada pela heterogeneidade comum de fibras naturais.

É importante ressaltar que apesar da facilidade de obter o I_c pelo método da intensidade dos picos, este subestima a contribuição amorfa no material já que leva em consideração a máxima intensidade em torno 18° (mínimo entre os dois picos principais) como sendo a contribuição amorfa, o que não condiz com a posição obtida para o pico amorfo quando a deconvolução é feita (em torno de $20,5^\circ$). Sendo assim, o índice de cristalinidade é superestimado e este método deve ser usado para uma determinação qualitativa da mudança de cristalinidade relativa das amostras (PARK *et al.*, 2010).

4.2 Efeito do Tratamento no Comportamento Térmico

A Figura 24 mostra os perfis de decomposição térmica das fibras de curauá sem tratamento e com pré-tratamento alcalino obtidos por TGA e a derivada da curva termogravimétrica (DTG), onde a porcentagem de massa e a taxa de perda de massa (massa/°C) são plotados em relação ao aumento da temperatura, respectivamente. Podem ser observados três estágios de perda de massa. O primeiro, na faixa da temperatura até 120°C , com pico de em torno de 70°C , corresponde à evaporação de água presente nas fibras (TOMCZAK; SATYANARAYANA; SYDENSTRICKER, 2007). No segundo evento de perda de massa, entre $120 - 360^\circ\text{C}$, observa-se uma perda significativa de massa, correspondendo a aprox. 70% para fibras sem tratamento e 55% para fibras tratadas com hidróxido de sódio.

Essa grande perda de massa é devido à degradação majoritária da celulose (faixa de degradação entre $315 - 400^\circ\text{C}$ - YANG *et al.*, 2007), e a DTG mostra o pico principal de degradação em torno de 339°C e 355°C para fibras sem tratamento e com tratamento alcalino, respectivamente. Porém para a primeira, há um pequeno pico próximo a 200°C , característico da decomposição reportada para a hemicelulose (faixa entre $210 - 315^\circ\text{C}$ - KABIR *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2007). O último estágio de perda de massa ocorre acima de 360°C e pode ser

atribuído à degradação da lignina residual e à oxidação e quebra do resíduo da degradação da celulose em produtos de baixa massa molecular (MONTEIRO *et al.*, 2012).

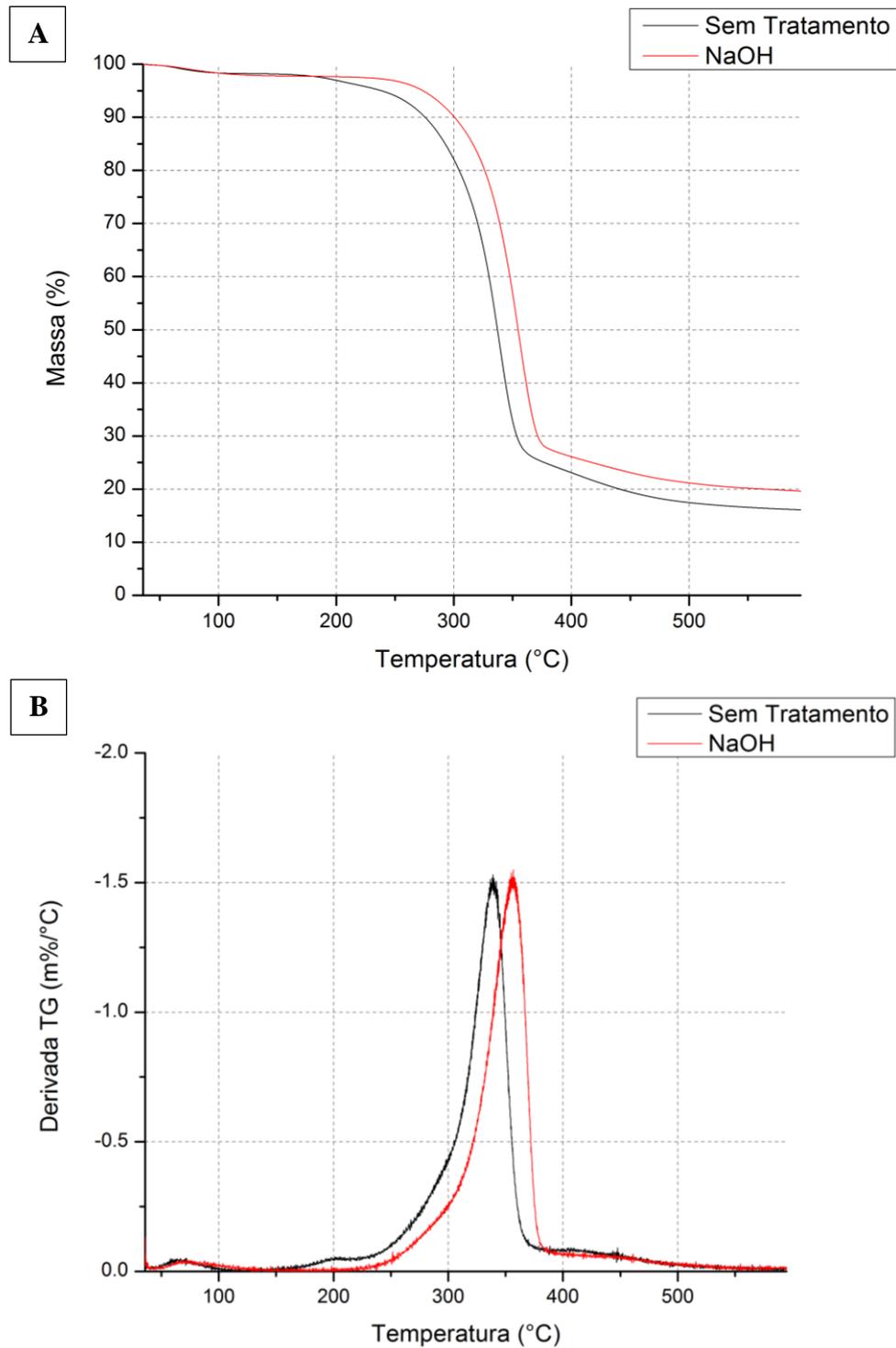


Figura 24 – TGA (A) e DTG (B) para as fibras sem e com pré-tratamento alcalino.

Para as fibras tratadas com silanos (Figura 25), os perfis de degradação obtidos por TGA são similares, contendo os mesmos 3 estágios de perda de massa descritos. Uma análise mais cuidadosa da DTG indica, em relação ao pré-tratamento alcalino, que um novo pico de degradação surge próximo ao 280 °C, característico da degradação do polisiloxano formado pela condensação entre os grupos silanóis (Si-O-Si) (ZHOU; CHENG; JIANG, 2014). As temperaturas de máxima taxa de decomposição para os tratamentos com AMPTS, TEMS e TCVS, foram de aprox. 357 °C, 351 °C e 352 °C, com perda de massa de 41%, 48% e 48%, respectivamente.

A Tabela 7 traz informações sobre a temperatura inicial de degradação (considerada como 3% da perda de massa (ARAUJO; WALDMAN; DE PAOLI, 2008)), temperaturas de degradação referente a 25% e 50% da perda de massa e a porcentagem de resíduo formado em 595 °C. A temperatura de início de degradação para a fibra sem tratamento foi de 200 °C, estando de acordo com a literatura para o curauá e outras fibras vegetais (GARCÍA-PÈREZ *et al.*, 2001; SPINACÉ *et al.*, 2009). Esta temperatura indica a temperatura máxima de processamento da fibra para reforço em materiais compósitos.

Um aumento da temperatura de início de degradação é desejado a fim de expandir seu uso em diferentes técnicas de processamento e pode-se verificar um aumento de 47 °C após o tratamento com NaOH, explicado pela remoção dos componentes não celulósicos de natureza amorfa, levando à obtenção de celulose mais pura que é mais estável termicamente. As hemiceluloses degradam-se primeiro e são removidas, assim como parte da lignina, que apresenta uma ampla faixa de temperatura de degradação térmica (160 - 900 °C), e cujo início também se dá antes da degradação térmica da celulose (D'ALMEIDA *et al.*, 2008).

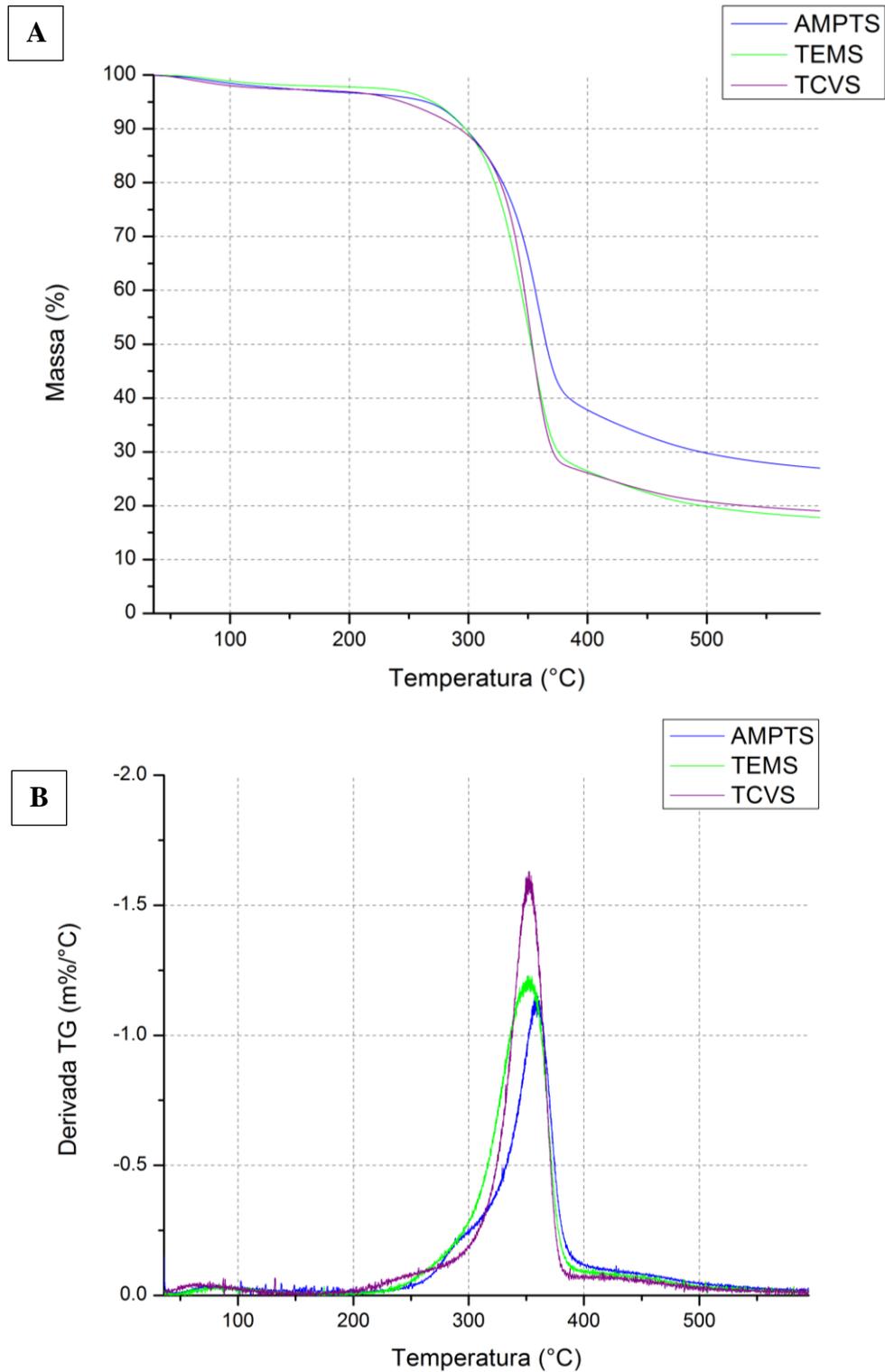


Figura 25 – TGA (A) e DTG (B) para as fibras tratadas com silanos.

Para os tratamentos com AMPTS e TCVS, aparentemente ocorreu uma redução na temperatura de início da degradação. Considerando que o ponto de ebulição sob pressão

atmosférica do AMPTS e TCVS são de 231 e 91 °C, respectivamente, podemos descartar a possibilidade de evaporação de silano livre presente nas fibras. Entretanto, a perda de 3% de massa coincide com a temperatura reportada de evaporação da água proveniente de reações de auto-condensação dos grupos silanóis residuais (~180 °C) (ZHOU; CHENG; JIANG, 2014), assim representando uma redução de massa que não é diretamente relacionada à perda de componentes lignocelulósicos propriamente ditos.

No caso do AMPTS, a elevada porcentagem de resíduo final (27%) comparada aos outros tratamentos, sugere que ocorreu uma efetiva deposição do silano na fibra, sendo que o grupo amino presente em sua estrutura tem afinidade com grupos hidroxila das fibras, podendo ocorrer interações em formato de gaiola, aprisionando gases oriundo da decomposição da fibra e assim resultando em uma massa final mais elevada (KABIR *et al.*, 2013; KOKTA *et al.*, 1990).

Tabela 7 – Propriedades térmicas para os diferentes tipos de tratamentos.

Tratamento	Temperatura de Degradação (°C)			Resíduo (%)
	Início	25%	50%	
Sem Tratamento	200	313	337	16
NaOH	247	333	354	19
AMPTS	178	338	365	27
TEMS	245	329	352	17
TCVS	193	334	353	19

4.3 Avaliação da Morfologia

A morfologia das fibras com e sem tratamento pode ser avaliada através das micrografias obtidas por SEM (Figuras 26-30). A Figura 26 mostra que as fibras sem tratamento apresentam uma superfície compacta, mantendo o aspecto de feixe cimentado pela lignina. Também apresentam resquícios de outros tecidos vegetais, como parênquima e xilema, remanescentes do processo de extração (MCDUGALL *et al.*, 1993). Sabe-se que a presença destes outros tecidos produz regiões de baixa performance mecânica na fibra técnica (NIKLAS, 1992).

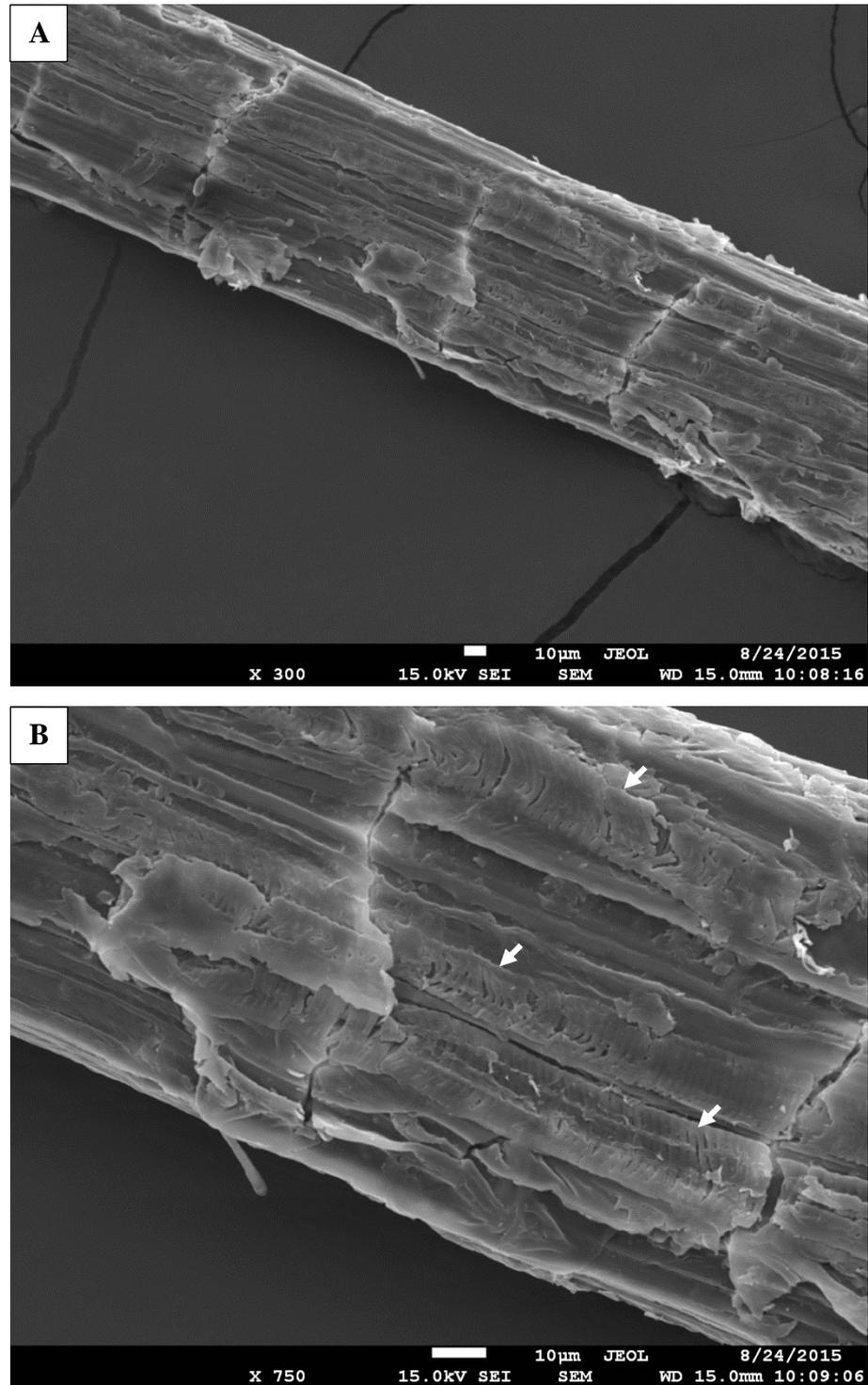


Figura 26 – Fibras sem tratamento visualizadas por SEM: (A) Aspecto cimentado do feixe, (B) Indicação da presença de tecidos vasculares (xilema).

As fibras quando tratadas com hidróxido de sódio (Figura 27), apresentaram aumento de rugosidade devido à desfibrilação superficial do feixe promovida pela remoção parcial da lignina e da hemicelulose. Além de visualizar as fibras elementares, pode-se notar delaminação da parede celular (Figura 27a), expondo as microfibrilas de celulose. Dessa forma, o pré-

tratamento alcalino promoveu uma maior área efetiva, com maior número de sítios reativos (OH) para um tratamento mais efetivo com os silanos (KARIMI; TAHERZADEH, 2016; VALADEZ-GONZALEZ *et al.*, 1999b).

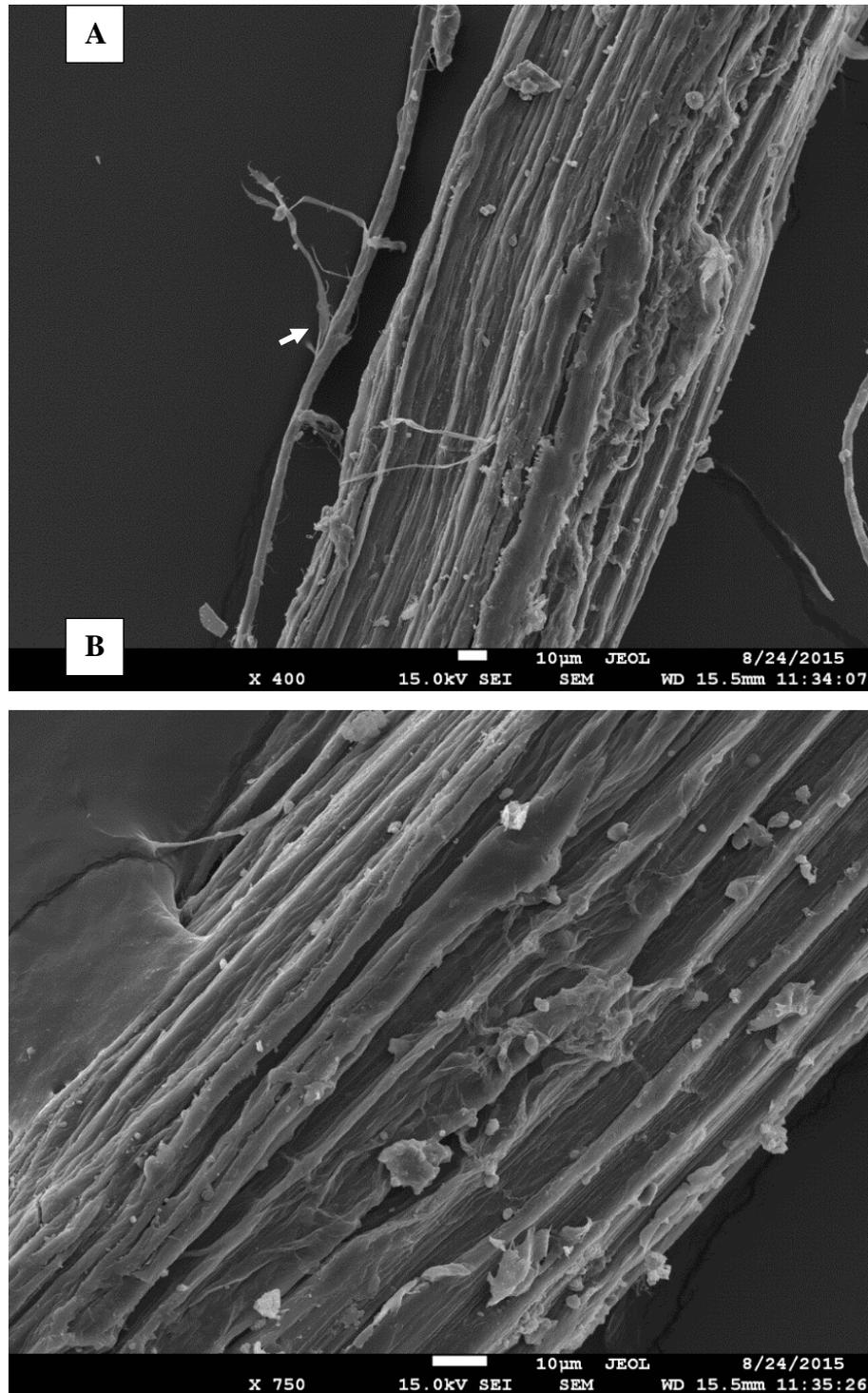


Figura 27 – Fibras tratadas com NaOH visualizadas por SEM: (A) Indicação da separação de fibras elementares, (B) Exposição dessas fibras elementares na superfície do feixe.

As micrografias obtidas para os tratamentos com silanos (Figuras 28-29) não evidenciaram grandes diferenças morfológicas. Entretanto, o tratamento com TCVS resultou em fibras frágeis com exagerada desfibrilação e ruptura das fibras elementares (Figura 28).

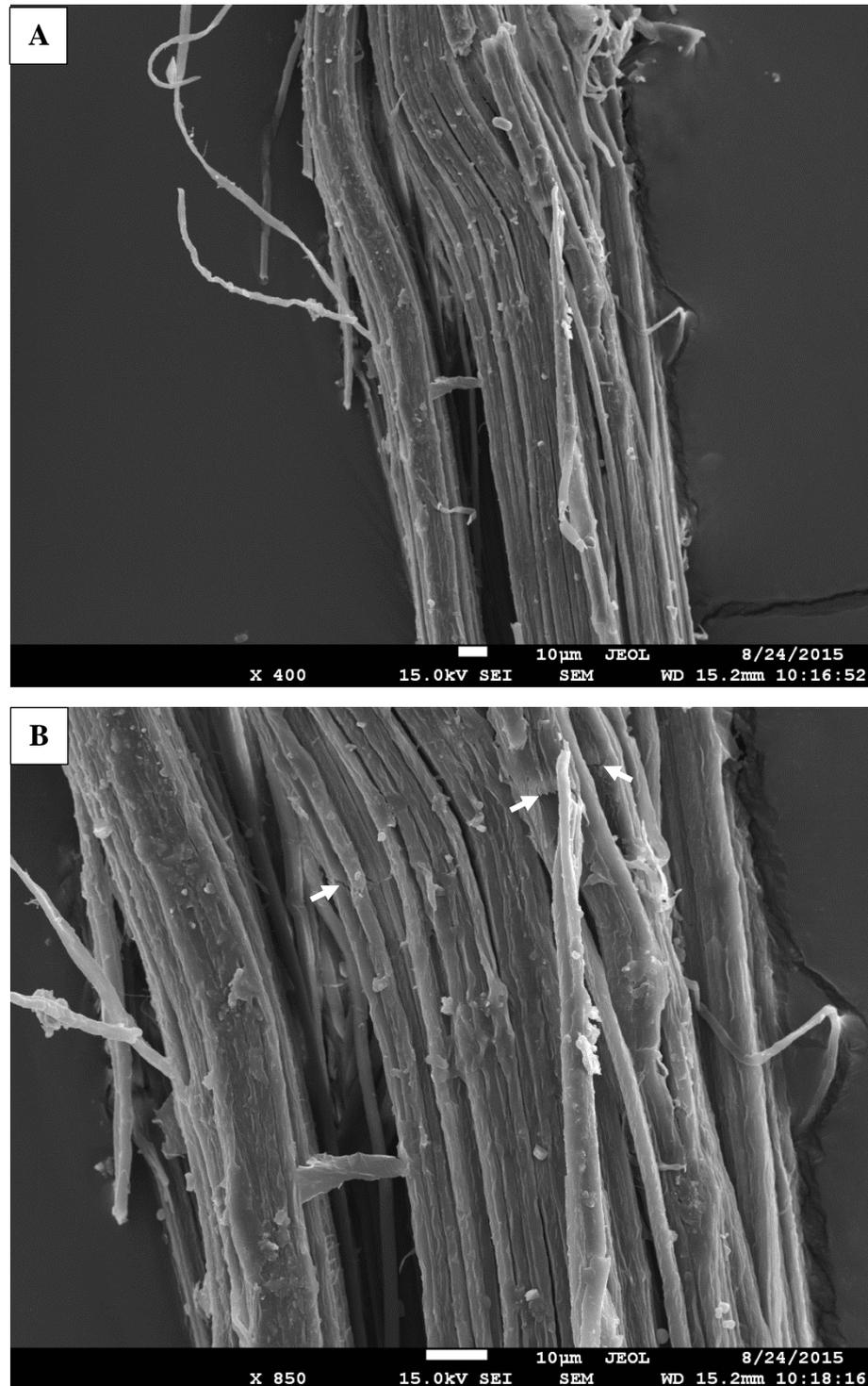


Figura 28 – Fibras tratadas com TCVS visualizadas por SEM: (A) Excessiva desfibrilação, (B) Indicação da ruptura de fibras elementares

Em geral, o tratamento com TEMS gerou feixes menos desfibrilados (Figura 29a) do que os obtidos com TCVS e AMPTS. O tratamento com AMPTS foi o que obteve um melhor balanço entre desfibrilação e coesão do feixe (Figura 29b), o que pode influenciar seu desempenho como reforço em um compósito, preservando as propriedades mecânicas do feixe e melhorando sua adesão a matrizes poliméricas (VALADEZ-GONZALEZ *et al.*, 1999a).

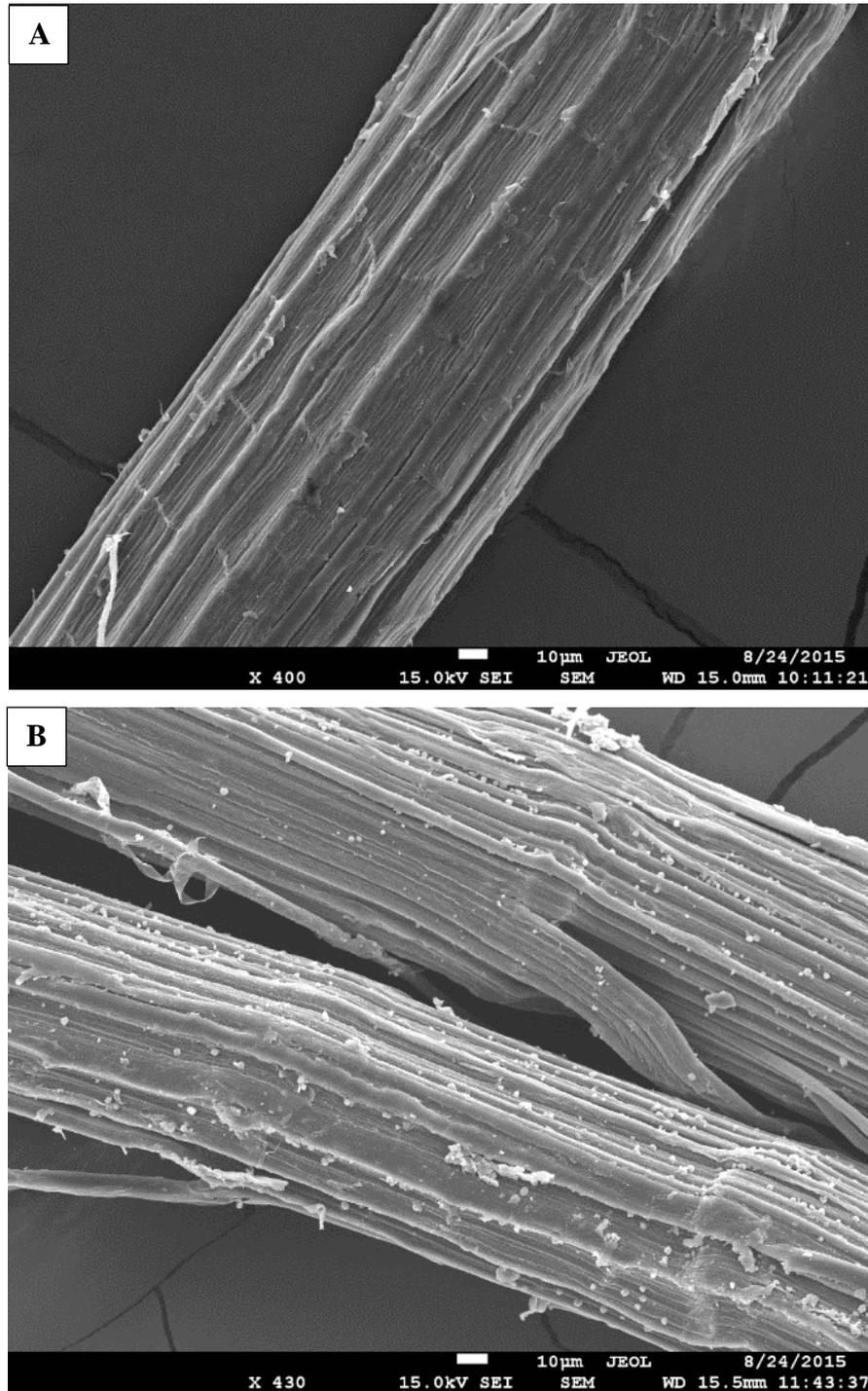


Figura 29 – Visualização por SEM de fibras tratadas com: (A) TEMS e (B) AMPTS.

4.4 Efeito do Tratamento na Molhabilidade e na Adesão

O perfil típico das gotas de poliéster formadas nos diferentes tratamentos das fibras está apresentado na Figura 30. A dispersão dos valores obtidos para o ângulo de contato da resina poliéster sob as fibras é mostrada na Figura 31. A análise ANOVA resultou em razão F de 3,91 e valor P de 0,0145, mostrando que existe diferença entre as médias. Utilizando o teste de Tukey, obteve-se que somente o tratamento com AMPTS, quando comparado às fibras sem tratamento, exibe média estatisticamente diferente, com 95% de confiança (Figura 32).

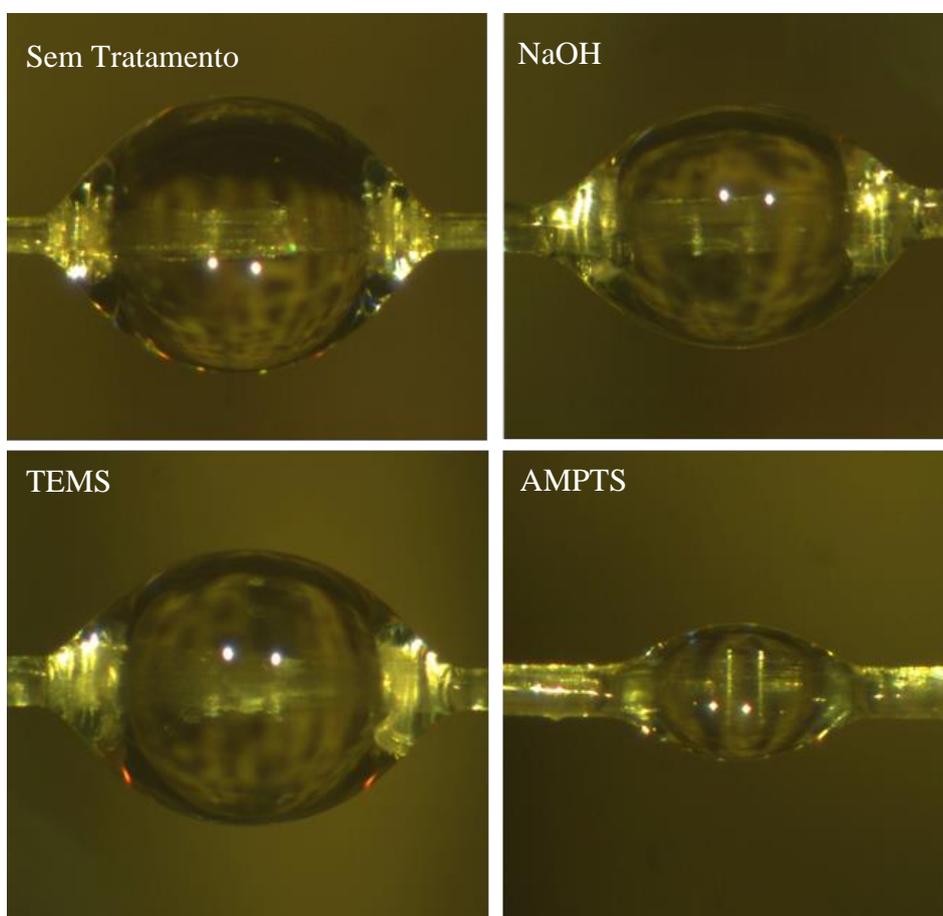


Figura 30 – Perfil típico das gotas de poliéster nas diferentes fibras tratadas.

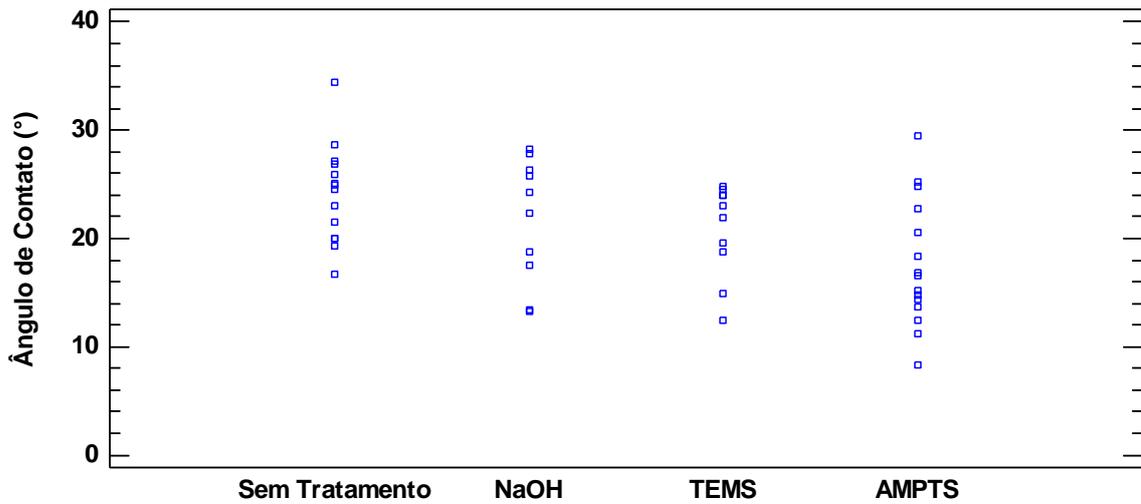


Figura 31 – Dispersão dos valores obtidos para o ângulo de contato para os diversos tratamentos.

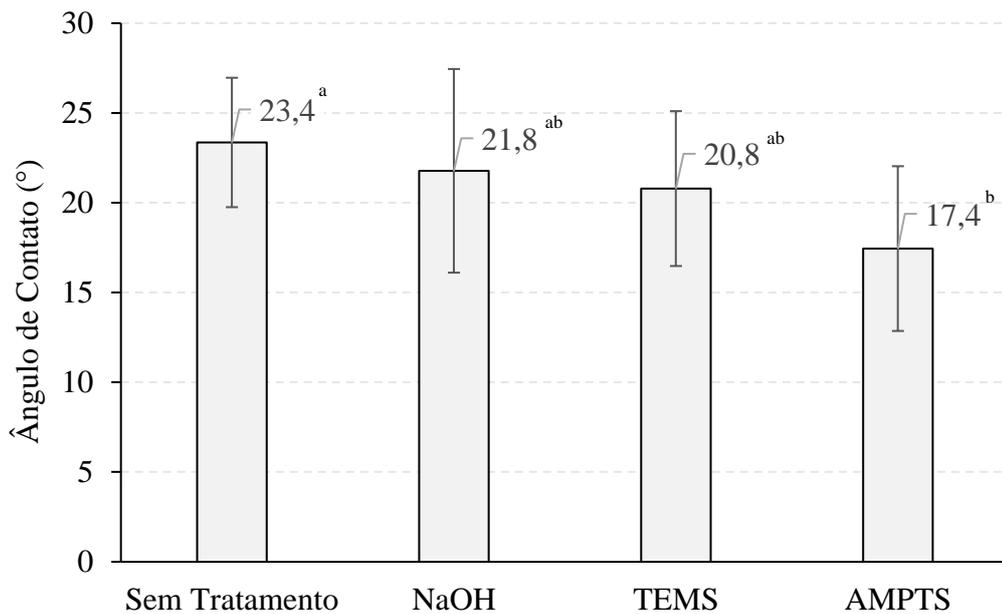


Figura 32 – Valores médios do ângulo de contato calculado para os diversos tratamentos (letras indicam valores estatisticamente iguais).

A diminuição do ângulo de contato promovida pelo tratamento com AMPTS é consequência de uma maior molhabilidade da fibra pela resina poliéster. Isto pode ser explicado pela redução do caráter polar promovido pelo silano na superfície da fibra, assim aumentando

a afinidade com a resina hidrofóbica, facilitando seu espalhamento (ORUE *et al.*, 2015; PARK; JIN, 2001). Aparentemente, o AMPTS se sobressai ao TEMS por conter o grupo organofuncional amino, com possibilidade de ligação tanto com a resina poliéster (ligações covalentes) quanto com os grupos hidroxila presentes nas fibras (ligações de hidrogênio) (KOKTA *et al.*, 1990).

Os valores de ângulo de contato estão próximos aos verificados na literatura para outras fibras vegetais e resina poliéster. Širvaitiene *et al.* (2013) reportaram valores de aproximadamente 23° para fibras de algodão e 30° para linho, quando tratadas com hidróxido de sódio (5% por 24h), os ângulos de contato com resina poliéster foram de cerca de 16° e 30°, respectivamente. Para o par sisal/epóxi, Silva e Al-qureshi (1999) obtiveram ângulo de contato em torno de 47° para fibras sem tratamento e de 34° para fibras tratadas com hidróxido de sódio (5% por 1h a 100 °C).

As curvas de carga-deslocamento geradas no ensaio de *pull-out* características para os diferentes tratamentos das fibras são exemplificadas na Figura 33, onde os triângulos indicam a carga máxima na interface da fibra durante o arrancamento. Após essa região a tensão resultante é característica do atrito na interface da fibra-matriz (PIGGOTT, 1991).

A dispersão dos valores calculados para a tensão interfacial de cisalhamento (τ) são mostrados na Figura 34. A análise ANOVA resultou em razão-F de 9,27 e valor P de 0,002, mostrando que há diferença entre as médias com 95% de confiança. Utilizando o teste de Tukey, obteve-se que o tratamento com AMPTS foi o único que gerou uma média significativamente diferente em relação aos demais tratamentos (Figura 35).

O valor médio de τ para as fibras sem tratamento (8,09 MPa) está na mesma faixa dos valores reportados para outras fibras lignocelulósicas em matriz de poliéster: (a) 14,2 MPa para o par linho/poliéster (BALEY *et al.*, 2006), (b) 5,9 MPa para o par sisal/poliéster (MORAES *et al.*, 2011), (c) 9,9 MPa para o par cânhamo/poliéster (SAWPAN; PICKERING; FERNYHOUGH, 2011), e um pouco mais alto em relação ao valor anteriormente reportado, 3,4 MPa, para o par curauá/poliéster (MONTEIRO; AQUINO; LOPES, 2008), o que pode ser atribuído a diferenças naturais existentes entre os lotes de fibras (idade da planta, condições climáticas...) e também a condições de ensaio.

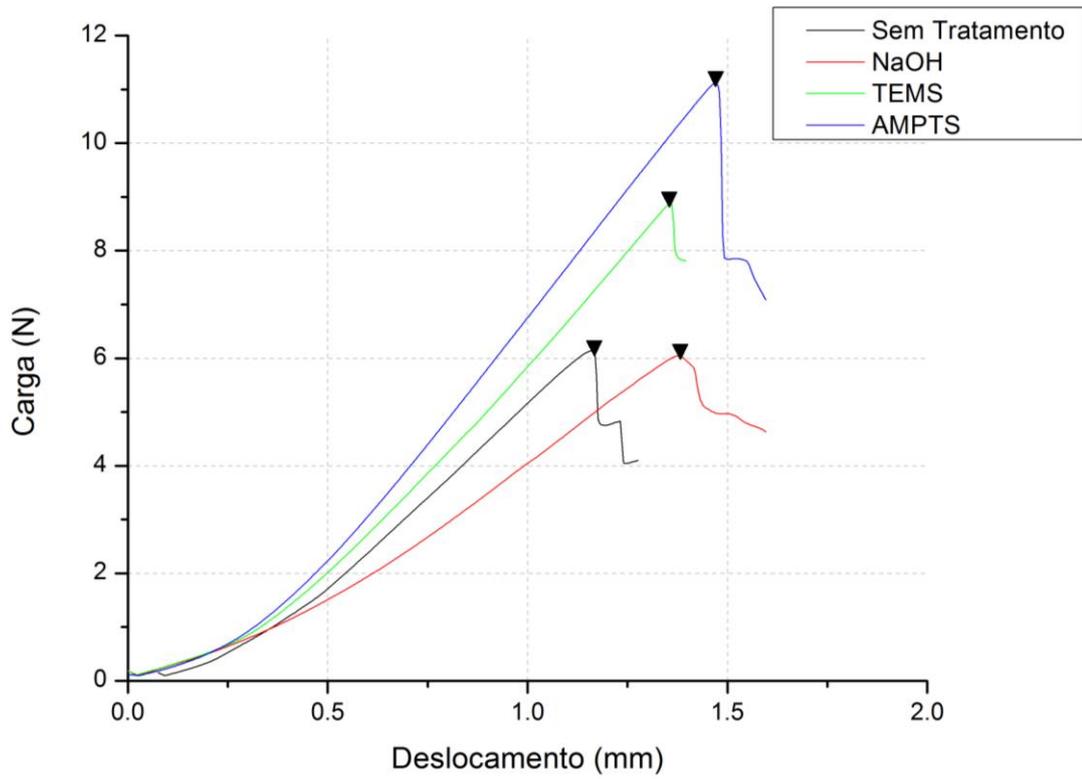


Figura 33 – Curvas de carga-deslocamento típicas dos ensaios de *pull-out* para os diferentes tratamentos.

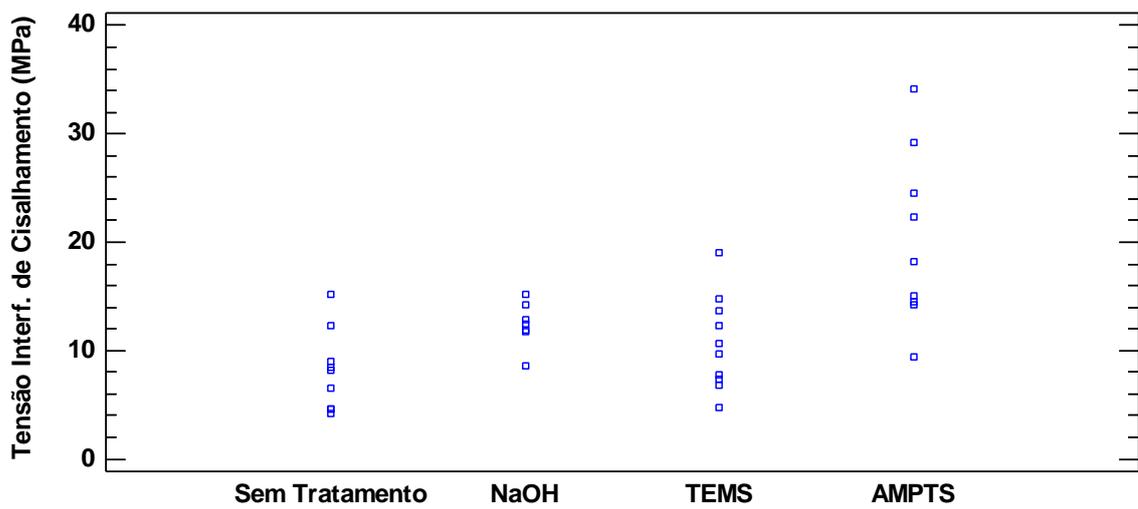


Figura 34 – Dispersão dos valores obtidos para a tensão interfacial de cisalhamento com poliéster para os diversos tratamentos.

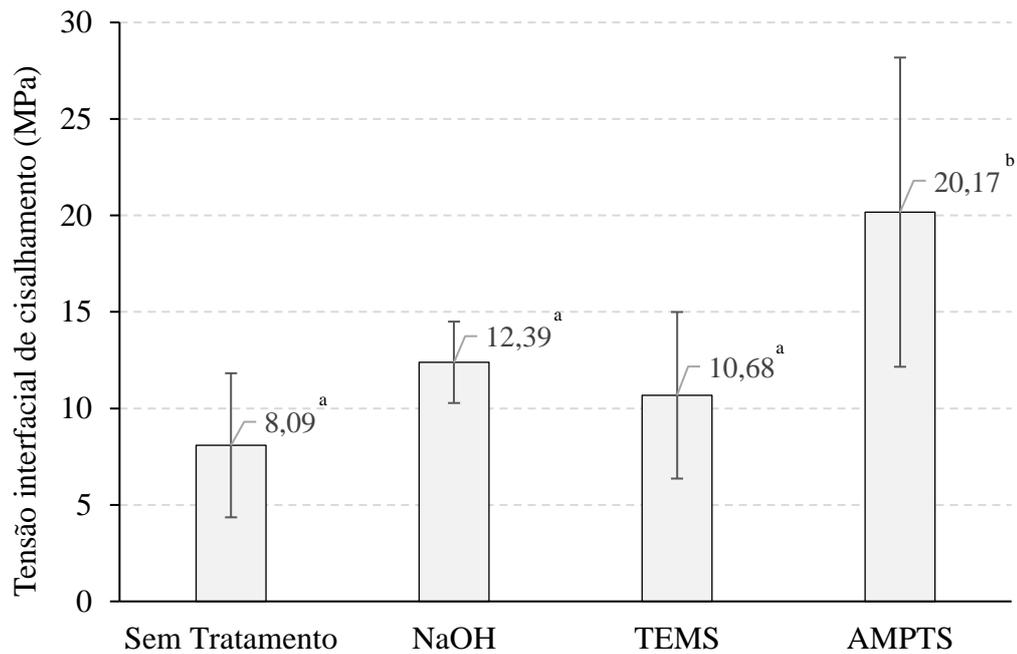


Figura 35 – Valores médios para a tensão interfacial de cisalhamento (τ) obtida com os diversos tratamentos (letras indicam valores estatisticamente iguais).

O tratamento superficial com AMPTS resultou em um valor médio de τ de 20,17 MPa, aprox. 2,5 vezes maior que o valor obtido pelas fibras sem tratamento, similar aos valores publicados para fibras de cânhamo também tratadas com aminosilanos (20,3 MPa) (SAWPAN; PICKERING; FERNYHOUGH, 2011), chegando a mesma faixa de valores relatados para fibras de vidro em matriz poliéster (16,1 MPa) (BALEY *et al.*, 2006). Este aumento significativo pode ser justificado pela ocorrência de ligações de hidrogênio entre grupos NH_2 presentes no silano (H positivamente carregado) e os grupos ésteres (O negativamente carregado da carbonila) presentes na estrutura da resina poliéster (PLUEDDEMANN, 1991), fato este que não ocorre para o tratamento com TEMS, devido à ausência de grupos organofuncionais reativos.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou o pré-tratamento alcalino de fibras de curauá com hidróxido de sódio e seu posterior tratamento por três diferentes tipos de silanos, 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMPTS), trietoximetilsilano (TEMS) e viniltriclorosilano (TCVS). O pré-tratamento com NaOH foi efetivo na remoção de materiais amorfos, sendo evidenciado pela redução das bandas no infravermelho em 1736 cm^{-1} e 1251 cm^{-1} , características da hemicelulose e lignina, respectivamente. A remoção de material amorfo resultou em aumento de aprox. 5% no índice de cristalinidade das fibras pré-tratadas, sendo que a concentração de NaOH utilizada não causou a transformação de celulose I em celulose II, como observado por difração de raios-X.

O pré-tratamento alcalino cumpriu a função de remover impurezas e promover desfibrilação superficial dos feixes, sendo facilmente evidenciados pelas micrografias obtidas. Dessa forma, uma maior e mais efetiva área de contato foi obtida, contendo maior número de grupos hidroxilas disponíveis para reação com o posterior tratamento com silanos. Além disso, a análise termogravimétrica mostrou que a temperatura de início da degradação térmica foi elevada em cerca de $47\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O tratamento com silanos foi efetivo na modificação superficial das fibras, inserindo novos grupamentos químicos, sendo detectados pela absorção na banda em 1201 cm^{-1} , característica da ligação Si-O-Celulose. No caso do tratamento com AMPTS, ficou clara sua adesão na fibra pela presença de grupos NH_2 , evidenciados pela banda característica em 1566 cm^{-1} . Os silanos não causaram grandes modificações na cristalinidade das fibras, e sua contribuição para a estabilidade térmica das fibras a altas temperaturas foram apenas levemente positivas, especialmente para os tratamentos com TEMS e AMPTS. As micrografias mostraram uma superfície limpa e com separação de fibras elementares, porém o tratamento com TCVS mostrou rupturas nas fibras, com fragilização da sua estrutura.

Em relação à interface das fibras tratadas e sua interação com a resina poliéster, o único tratamento que exibiu diferenças significativas na molhabilidade e na adesão foi o com AMPTS. Houve diminuição no ângulo de contato pelo tratamento com AMPTS em relação às fibras sem tratamento, ou seja, o caráter polar das fibras foi efetivamente reduzido. Também houve aumento do valor médio de tensão interfacial de cisalhamento, cerca de 2,5 vezes em relação

às fibras sem tratamento, ou seja, a compatibilidade e adesão entre as fibras de curauá e a matriz polimérica de poliéster foi comprovadamente melhorada.

Em resumo, pode-se considerar que o tratamento de fibras de curauá com silanos foi realizado com sucesso, porém as condições de tratamento para silanos muito reativos, como no caso do TCVS, devem ser ajustadas a fim de prevenir dano excessivo às fibras lignocelulósicas. A ausência de grupo organofuncional reativo na estrutura do TEMS impediu um maior sucesso deste tratamento em relação às interações com resina poliéster. O tratamento mais efetivo se consolida com o uso de AMPTS, que possui maior afinidade com fibras lignocelulósicas devido a sua estrutura química, além da possibilidade de real interação através de ligações químicas com o poliéster.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar as propriedades mecânica das fibras, de modo a avaliar possíveis danos ou benefícios promovidos pelos tratamentos.
- Estudar os impactos ambientais e econômicos gerados pelos tratamentos, a fim de avaliar se os tratamentos são de fato viáveis para a indústria considerando as propriedades do compósito, os valores de mercado e o apelo ambiental.
- Fabricar compósitos poliméricos com diferentes condições de manufatura (volume de fibra, processo de fabricação...), a fim de caracterizar o impacto dos tratamentos diretamente nas propriedades do compósito.
- Avaliar a efetividade de cada um dos três silanos utilizados com outras resinas poliméricas. Conforme os grupos funcionais que estas resinas apresentam, os silanos não reativos com poliéster, como TEMS, podem apresentar melhores resultados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELMOULEH, M. et al. Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: Development of surface properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 24, n. 1, p. 43–54, 2004.
- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. Cell wall ultrastructure, anatomy, lignin distribution, and chemical composition of Malaysian cultivated kenaf fiber. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 1, p. 113–121, 2010.
- AKIN, D. E. et al. What Are Natural Fibres? In: MÜSSIG, J. (Ed.). . **Industrial Applications of Natural Fibres**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. p. 11–48.
- ARAUJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1770–1775, 2008.
- AVÉROUS, L.; LE DIGABEL, F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 480–493, 2006.
- BAJWA, D. S.; BAJWA, S. G.; HOLT, G. A. Impact of Biofibers and Coupling Agents on the Weathering Characteristics of Composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 212–219, 2015.
- BALEY, C. et al. Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre-polyester resin. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 10, p. 1626–1637, 2006.
- BIAGIOTTI, J.; PUGLIA, D.; KENNY, J. M. A Review on Natural Fibre- Based Composites- Part I: Structure, Processing and Properties of Vegetable Fibres. **Journal of Natural Fibers**, Vol. 1(2) 2004, v. 1(2), n. 2, p. 37–41, 2004.
- BIDLACK, J.; MALONE, M.; BENSON, R. Molecular Structure and components integration of secondary cell walls in plants. **Proc.Okla.Acad.Sci.**, v. 75, p. 51–56, 1992.
- BLEDZKI, A. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221–274, maio 1999.
- BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, n. 8, p. 1329–1336, 1996.
- BOOKER, R. E.; SELL, J. The nanostructure of the cell wall of softwoods and its functions in a living tree. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 56, n. 1, p. 1–8, jan. 1998.
- BORYSIK, S.; DOCZEKALSKA, B. X-ray diffraction study of pine wood treated with NaOH. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 13, n. 5, p. 87–89, 2005.
- BOURMAUD, A. et al. Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 343–351, 2013.
- BURGERT, I.; DUNLOP, J. W. C. Micromechanics of Cell Walls. In: WOJTASZEK, P. (Ed.).

- . **Mechanical Integration of Plant Cells and Plants**. 1. ed. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. v. 9p. 27–52.
- CAFFALL, K. H.; MOHNEN, D. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 14, p. 1879–1900, 2009.
- CAO, Y. et al. Characterization of flax fibres modified by alkaline, enzyme, and steam-heat treatments. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 4109–4121, 2012.
- CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Characterization of Curaua Fiber. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 353, n. 1, p. 149–152, dez. 2000.
- CARROLL, B. . The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and Laplace excess pressure in drop-on-fiber systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 57, n. 3, p. 488–495, 1976.
- CORRÊA, A. C. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1183–1192, 22 dez. 2010.
- COSGROVE, D. J. Growth of the plant cell wall. **Nature Reviews: Molecular Cell Biology**, v. 6, n. 11, p. 850–861, 2005.
- CROSKY, A. et al. Thermoset matrix natural fibre-reinforced composites. In: **Natural Fibre Composites**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 233–270.
- D'ALMEIDA, A. L. F. S. et al. Thermal analysis of less common lignocellulose fibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 2, p. 405–408, 13 fev. 2008.
- DITTENBER, D. B.; GANGARAO, H. V. S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 8, p. 1419–1429, 2012.
- DONALDSON, L. A. Lignification and lignin topochemistry - An ultrastructural view. **Phytochemistry**, v. 57, n. 6, p. 859–873, 2001.
- DRAKAKAKI, G. Polysaccharide deposition during cytokinesis: Challenges and future perspectives. **Plant Science**, v. 236, p. 177–184, 2015.
- EBRINGEROVA, A.; HROMADKOVA, Z.; HEINZE, T. Hemicellulose. **Advances in Polymer Science**, v. 186, n. August, p. 1–67, 2005.
- EVERT, R. F. **Esau's Plant Anatomy**. [s.l.: s.n.].
- FAIX, O. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. **Holzforschung**, v. 45, n. s1, p. 21–28, 1991.
- FARUK, O. et al. **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010 Progress in Polymer Science**, 2012.
- FERREIRA, A. D. S. et al. Charpy impact resistance of alkali treated curaua reinforced polyester composites. **Revista Materia**, v. 15, p. 132–139, 2010.
- FIELD, C. B. et al. **Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects**. New York: [s.n.].
- FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v.

21, n. 2, p. 885–896, 2014.

GANDINI, A. et al. **Interface engineering of natural fibre composites for maximum performance**. 1st. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011.

GARCÍA-PÉREZ, M. et al. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 80, n. 9, p. 1245–1258, jul. 2001.

GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 41, n. 9, p. 1471–1485, 2001.

GIACOMINI, N.; LEÃO, A.; NEIS, A. **Unsaturated polyester based composites reinforced with curauá fibers-preliminary studies**. Conference ISNaPol. **Anais...2000**

GOMES, A.; GODA, K.; OHGI, J. Effects of Alkali Treatment to Reinforcement on Tensile Properties of Curaua Fiber Green Composites. **JSME International Journal Series A**, v. 47, p. 541–546, 2004.

GRABBER, J. H. et al. Genetic and molecular basis of grass cell-wall degradability. I. Lignin-cell wall matrix interactions. **Comptes Rendus - Biologies**, v. 327, n. 5, p. 455–465, 2004.

GUTIÉRREZ, M. C. et al. Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de Curauá tratadas com CO₂ supercrítico. **Polímeros**, v. 22, p. 295–302, 2012.

GUTIÉRREZ, M. C.; DE PAOLI, M. A.; FELISBERTI, M. I. Biocomposites based on cellulose acetate and short curauá fibers: Effect of plasticizers and chemical treatments of the fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, p. 1338–1346, 2012.

HILL, C. A. S. **Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

HUA, L.; ZADORECKI, P.; FLODIN, P. Cellulose fiber-polyester composites with reduced water sensitivity (1)—chemical treatment and mechanical properties. **Polymer Composites**, v. 8, n. 3, p. 199–202, jun. 1987.

JOHN, M.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, v. 29, n. 2, p. 187–207, 2008.

KABIR, M. M. et al. **Effects of Natural Fibre Surface on Composite Properties : a Review**. in: eddB2011: 1st International Postgraduate Conference on Engineering, Designing and Developing the Built Environment for Sustainable Wellbeing. **Anais...2007**

KABIR, M. M. et al. Effects of chemical treatments on hemp fibre structure. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 13–23, 2013.

KAHLE, L. R.; GUREL-ATAY, E. **Communicating Sustainability for the Green Economy**. New York: Routledge, 2013.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 7, p. 1253–1272, jul. 2009.

KARGARZADEH, H. et al. Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. **Polymer (United Kingdom)**, v. 56, p. 346–357, 2015.

- KARIMI, K.; TAHERZADEH, M. J. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 1008–1018, 2016.
- KATAOKA, Y.; KONDO, T. FT-IR microscopic analysis of changing cellulose crystalline structure during wood cell wall formation. **Macromolecules**, v. 31, n. 97, p. 760–764, 1998.
- KELLEY, S. S. et al. Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 1, p. 77–88, 2004.
- KELLY, A.; TYSON, W. R. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 13, n. 6, p. 329–350, 1965.
- KOCH, G.; SCHMITT, U. Topochemical and Electron Microscopic Analyses on the Lignification of Individual Cell Wall Layers During Wood Formation and Secondary Changes. **Plant Cell Monographs**, v. 20, p. 41–69, 2013.
- KOKTA, B. V. et al. Composites of polyvinyl chloride-wood fibers. III: Effect of silane as coupling agent. **Journal of Vinyl Technology**, v. 12, n. 3, p. 146–153, set. 1990.
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.
- LEAO, A. L.; ROWELL, R. M.; TAVARES, N. Applications of Natural Fibers in Automotive Industry in Brazil thermoforming Process. **Science and Technology of Polymers and Advanced Materials**, p. 755–761, 1998.
- MATTSON, B. et al. Silane-modified polymers as interphases in glass-fibre-reinforced composites: 2. Grafting and crosslinking of interphase materials. **Composite Interfaces**, v. 4, n. 2, p. 77–94, jan. 1996.
- MCDUGALL, G. J. et al. Plant Fibers - Botany, Chemistry and Processing for Industrial Use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 62, n. 1, p. 1–20, 1993.
- MONTEIRO, S. N. et al. Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials—An Overview. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, n. 10, p. 2963–2974, 15 out. 2011.
- MONTEIRO, S. N. et al. Thermogravimetric Stability Behavior of Less Common Lignocellulosic Fibers - a Review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, n. 3, p. 189–199, 2012.
- MONTEIRO, S. N. et al. Processing and properties of continuous and aligned curaua fibers incorporated polyester composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 1, p. 2–9, 2013.
- MONTEIRO, S. N.; AQUINO, R. C. M. P.; LOPES, F. P. D. Performance of curaua fibers in pullout tests. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 489–493, 2008.
- MORAES, A. G. O. et al. Sodium Borohydride as a Protective Agent for the Alkaline Treatment of Sisal Fibers for Polymer Composites. **Composite Interfaces**, v. 18, p. 407–418, 2011.
- MÜSSIG, J. et al. Testing Methods for Measuring Physical and Mechanical Fibre Properties

- (Plant and Animal Fibres). In: MÜSSIG, J. (Ed.). . **Industrial Applications of Natural Fibres**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. p. 267–309.
- MWAIKAMBO, L. Y. Review of the History, Properties and Application of Plant Fibres. **African Journal of Science and Technology**, v. 7, n. 2, p. 120–133, 2006.
- NIKLAS, K. J. **Plant Biomechanics: an engineering approach to plant form and function**. Chicago and London: The University of Chicago Press, 1992.
- ORUE, A. et al. The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal/poly (lactic acid) interface adhesion. **Composites Part B: Engineering**, v. 73, p. 132–138, 2015.
- PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros**, v. 9, n. 4, p. 170–176, dez. 1999.
- PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for biofuels**, v. 3, n. 1, p. 10, 2010.
- PARK, S.; JIN, J. S. Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and Performance of Glass Fibers/Unsaturated Polyester Composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 242, n. 1, p. 174–179, 2001.
- PAULY, M. et al. Hemicellulose biosynthesis. **Planta**, v. 238, n. 4, p. 627–642, 2013.
- PEMATEC TRIANGEL. **Fibras Naturais**. Disponível em: <<http://www.pematec.com.br/galeria/fibras-naturais-curaua>>. Acesso em: 27 nov. 2016.
- PIGGOTT, M. R. Failure processes in the fibre-polymer interphase. **Composites Science and Technology**, v. 42, n. 1–3, p. 57–76, 1991.
- PLUEDDEMANN, E. P. **Silane Coupling Agents**. 2. ed. Boston, MA: Springer US, 1991. v. 12
- RACHINI, A. et al. Comparison of the thermal degradation of natural, alkali-treated and silane-treated hemp fibers under air and an inert atmosphere. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 1, p. 226–234, 5 abr. 2009.
- ROUMELI, E. et al. Effect of maleic anhydride on the mechanical and thermal properties of hemp/high-density polyethylene green composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, n. 1, p. 93–105, 3 jul. 2015.
- ROWELL, R. M. Natural fibres: types and properties. In: **Properties and Performance of Natural-Fibre Composites**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 3–66.
- SALMÉN, L.; BERGSTRÖM, E. Cellulose structural arrangement in relation to spectral changes in tensile loading FTIR. **Cellulose**, v. 16, p. 975–982, 2009.
- SALMÉN, L.; BURGERT, I. Cell wall features with regard to mechanical performance. A review. **Holzforschung**, v. 63, p. 121–129, 2009.
- SARKO, A.; MUGGLI, R. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. III. Valonia Cellulose and Cellulose II. **Macromolecules**, v. 7, n. 4, p. 486–494, jul. 1974.
- SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694–1709, jul. 2007.

- SAWPAN, M. A.; PICKERING, K. L.; FERNYHOUGH, A. Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 9, p. 1189–1196, 2011.
- SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, 1959.
- SENA NETO, A. R. et al. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 529–537, 2013.
- SFILIGOJ SMOLE, M. et al. Plant Fibres for Textile and Technical Applications. In: **Advances in Agrophysical Research**. [s.l: s.n.]. p. 369–398.
- SGRICCIA, N.; HAWLEY, M. C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 10, p. 1632–1637, 2008.
- SILVA, J. L. .; AL-QURESHI, H. . Mechanics of wetting systems of natural fibres with polymeric resin. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92–93, p. 124–128, ago. 1999.
- SILVA, R. V.; AQUINO, E. M. F. Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, n. 1, p. 103–112, 1 jan. 2008.
- ŠIRVAITIENE, A. et al. Influence of natural fibre treatment on interfacial adhesion in biocomposites. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 100, n. 4, p. 123–129, 2013.
- SOMERVILLE, C. Cellulose synthesis in higher plants. **Annual review of cell and developmental biology**, v. 22, p. 53–78, 2006.
- SOUZA, S. F. et al. The use of curaua fibers as reinforcements in composites. In: **Biofiber Reinforcements in Composite Materials**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2014. p. 700–720.
- SPINACÉ, M. A. S. et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47–53, maio 2009.
- THAKUR, M. K.; GUPTA, R. K.; THAKUR, V. K. Surface modification of cellulose using silane coupling agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 849–855, 2014.
- TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 10, p. 2227–2236, out. 2007.
- TOMLINSON, P. B. Monocotyledons - Towards an Understanding of their Morphology and Anatomy. **Advances in Botanical Research**, v. 3, n. C, p. 207–292, 1970.
- TRINDADE, W. G. et al. Ionized-air-treated curaua fibers as reinforcement for phenolic matrices. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, p. 521–528, 2008.
- UNDERHILL, P. .; GORING, G.; DUQUESNAY, D. . The effect of humidity on the curing of 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 20, n. 3, p. 195–199, jan. 2000.
- VALADEZ-GONZALEZ, A et al. Chemical modification of henequén fibers with an

- organosilane coupling agent. **Composites Part B: Engineering**, v. 30, n. 3, p. 321–331, 1999a.
- VALADEZ-GONZALEZ, A. et al. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 30, p. 309–320, 1999b.
- VIËTOR, R. J. et al. A priori crystal structure prediction of native celluloses. **Biopolymers**, v. 54, n. 5, p. 342–354, 15 out. 2000.
- VOGEL, J. Unique aspects of the grass cell wall. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 11, n. 3, p. 301–307, 2008.
- WAGNER, H. D. Spreading of liquid droplets on cylindrical surfaces: Accurate determination of contact angle. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 3, p. 1352–1355, 1990.
- WATKINS, D. et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26–32, jan. 2015.
- XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806–819, 2010.
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.
- ZAH, R. et al. Curauá fibers in the automobile industry - a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 11–12, p. 1032–1040, 2007.
- ZHANG, C. Life cycle assessment (LCA) of fibre reinforced polymer (FRP) composites in civil applications. **Eco-Efficient Construction and Building Materials**, p. 565–591, 2014.
- ZHANG, Q. et al. Using fluorogenic probes for the investigation of selective biomass degradation by fungi. **Green Chem.**, v. 17, n. 3, p. 1918–1925, 2015.
- ZHOU, F.; CHENG, G.; JIANG, B. Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 806–812, 2014.
- ZHOU, Y.; FAN, M.; CHEN, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 101, n. 101, p. 31–45, set. 2016.
- ZHU, J. et al. Recent development of flax fibres and their reinforced composites based on different polymeric matrices. **Materials**, v. 6, n. 11, p. 5171–5198, 2013.