

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Layne Oliveira de Lucas Gontijo

**Caracterização físico química do efeito de
mercerização sobre fibras de piaçava *Attalea funifera***

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Prof. Sidnei Paciornik

Co-orientador: Prof. José Roberto d'Almerida

Rio de Janeiro
Março de 2018



Layne Oliveira de Lucas Gontijo

Caracterização físico química do efeito de mercerização sobre fibras de piaçava *Attalea funifera*

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Sidnei Paciornik

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. José Roberto d'Almeida

Co-orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Omar Pandoli

Departamento de Química - PUC-Rio

Profa. Karen Lúcia de Toni

Instituto de Pesquisas Jardim Botânico

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador (a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 21 de março de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Layne Oliveira de Lucas Gontijo

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Amazonas em 2015. As áreas de atual interesse são Ciência dos Materiais, Microscopia Digital e Processamento e Análise de Imagens.

Ficha Catalográfica

Gontijo, Layne Oliveira de Lucas

Caracterização físico química do efeito de mercerização sobre fibras de piaçava *Attalea funifera* / Layne Oliveira de Lucas Gontijo; orientador: Sidnei Paciornik – 2018.

v., 78 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Fibras Lignocelulósicas. 3. Caracterização Morfológica. 4. Microscopia Digital. 5. Microtomografia Computadorizada de Raios X. 6. Análise de Imagens. I. Paciornik, Sidnei. II. José Roberto d'Almeida. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Agradeço inicialmente a Deus, por me confortar e por me dar capacidade para vencer todos os obstáculos e conquistar os meus objetivos;

Aos meus queridos pais Lindolfo e Gracieme, pelo incentivo, perseverança e apoio, eles são a minha inspiração de vida. Aos meus familiares e amigos que mesmo de longe sempre estiveram presentes e sou muito Feliz por isso;

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Sidnei Paciornik, por me receber de braços abertos, pela dedicação, atenção e generosidade ao transmitir conhecimentos. À toda equipe do LPDI, que me acolheu com carinho, foram dois anos de uma convivência maravilhosa, de parceria, aprendizado e trocas;

Ao meu amigo Dr. Marcos Henrique de Pinho Maurício, por toda paciência e dedicação especial comigo nas análises, sempre disponível e atencioso para me ajudar nas dificuldades;

Ao meu coorientador Prof. Dr. José Roberto d'Almeida por incentivar a idéia do projeto e se dedicar para que esse desse certo, sempre acessível para ajudar nos imprevistos;

À Professora Dra. Karen de Toni e sua equipe. Ao querido Rogério, por ajudar com as análises de microscopia confocal e pelo conhecimento disponibilizado.

Aos meus queridos amigos de mestrado Aimée, Renata, Kamila, Igor, Anne e todos que compartilharam dias e noites de estudos e que me apoiaram durante meu desenvolvimento acadêmico;

Agradeço aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite e colaborarem para o enriquecimento do meu trabalho;

À Carmem, secretária da Pós-graduação do Departamento de engenharia Química e Processos da PUC-Rio e a toda equipe. Ao CNPq pela bolsa de estudo fornecida, e à PUC-Rio, pela bolsa de isenção de mensalidades do Mestrado.

Resumo

Gontijo, Layne Oliveira de Lucas; Paciornik, Sidnei; d'Almeirda, José Roberto. **Caracterização físico química do efeito de mercerização sobre fibras de piaçava *Attalea funifera***. Rio de Janeiro, 2018. 78p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O uso de fibras naturais como reforço em materiais compósitos vem ganhando destaque em diversos setores industriais, principalmente devido às restrições ambientais, que impõem requisitos legais relacionados ao uso de produtos sintéticos, visando a reutilização e substituição de matérias-primas não renováveis. As fibras naturais são biodegradáveis e apresentam propriedades e morfologia muito atraentes. Dentre elas, novas categorias de fibras estão sendo investigadas, como é o caso da fibra de piaçava, oriunda da palmeira *Attalea funifera* Martius. Sua fibra longa, lisa, resistente e de textura impermeável apresenta propriedades mecânicas semelhantes às fibras de coco, amplamente utilizadas pela indústria. Um dos desafios no uso dessas fibras como reforço em materiais compósitos é melhorar a interação entre a fibra e matriz polimérica, uma vez que as fibras naturais são hidrofílicas e as matrizes são hidrofóbicas, desenvolvendo interfaces fracas. Em alguns casos, tratamentos químicos específicos (por exemplo, o método de mercerização) podem melhorar esta interface, removendo parte da lignina e celulose de fibras, tornando a superfície rugosa compatível com a matriz polimérica. Neste trabalho, vários parâmetros foram avaliados através de MEV, microCT, FTIR e microscopia de varredura laser confocal (CLSM) da fibra de piassava antes e depois da mercerização em solução aquosa de NaOH a 10% em peso. As análises permitiram avaliar que o tratamento alcalino promoveu uma limpeza profunda na superfície das fibras, removendo protrusões de sílicas do vegetal, com aumento do índice de cristalinidade, além de remover frações de lignina, hemicelulose, celulose, ceras e outras impurezas, causando desfibrilação do tecido. Também houve aumento da área superficial, rugosidade e porosidade das fibras após o tratamento químico.

Palavras-chave

Fibras lignocelulósicas; Piaçava; Mercerização.

Abstract

Gontijo, Layne Oliveira de Lucas; Paciornik, Sidnei (Advisor); d'Almeirda, José Roberto (Co-Advisor). **Physical chemical characterization of the mercerizing effect on piçava fibers *Attalea funifera***. Rio de Janeiro, 2017. 78p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The use of natural fibers to reinforce composite materials has been gaining considerable notice in many industrial fields. This is mainly due to environmental restrictions, which impose legal requirements related to the use of synthetic products, aiming at the reuse and replacement of non-renewable raw materials, which cause less damage to the environment. Natural fibers are biodegradable, renewable resources with very attractive properties and morphology. Among them, new categories of fibers are being investigated, as the case of piassava fiber, from the palm of *Attalea funifera* Martius. Its long, smooth, sturdy and waterproof textured fiber has similar mechanical properties to the coconut fibers widely used in the industry. One of the challenges in using these fibers as reinforcement in composite materials is to improve the interaction between fiber and polymer matrix, since the natural fibers are hydrophilic and the matrices are hydrophobic, developing weak interfaces. In some cases, specific chemical treatments (eg the mercerization method) can improve this interface by removing part of the lignin and cellulose from fibers, making the rough surface compatible with the polymer matrix. In this work, several parameters were evaluated through MEV, microCT, FTIR and confocal laser scanning microscopy (CLSM) of piassava fibers, before and after mercerization with 10% by weight aqueous NaOH solution. The analyzes allowed to evaluate that the alkaline treatment promoted a deep cleaning on the surface of the fibers, removing protrusions of silica from the vegetable, besides removing lignin, hemicellulose, cellulose, waxes and other impurities, causing tissue defibrillation. Also, it was able to increase the surface area, roughness and porosity of the fibers after chemical treatment.

Keywords

Lignocellulosic fibers; Piassava; Mercerization.

Sumário

1	Introdução	15
2	Revisão da Literatura	18
2.1.	Materiais Compósitos	18
2.1.1.	Tipos e Classificação dos Compósitos	19
2.2.	Compósitos com Fibras Lignocelulósicas	21
2.2.1.	Estrutura Química das Fibras Lignocelulósicas	24
2.2.2.	A Piaçava <i>Attalea funifera</i> Martius	29
2.3.	Tratamentos Superficiais das fibras Lignocelulósicas	32
2.3.1.	Tratamento Alcalino de Mercerização	34
2.4.	Técnicas Analíticas	37
2.4.1.	Microtomografia Computadorizada de raios-x	37
2.4.2.	Microscopia Confocal de Varredura a Laser	41
3	Materiais e Métodos	46
3.1.	Obtenção das Fibras de Piaçava	46
3.2.	Tratamento Superficial das Fibras de Piaçava	46
3.3.	Metodologia	47
3.3.1.	Microtomografia Computadorizada de Raios-X da Piaçava	48
3.3.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura da Piaçava	50
3.3.3.	Microscopia Confocal de Varredura a Laser da Piaçava	50
3.3.4.	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier da piaçava	55
4	Resultados e Discussão	57
4.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.2.	Microtomografia Computadorizada (μ CT)	61

4.3. Espectroscopia do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	64
4.4. Microscopia Confocal de Varredura a Laser (CSLM)	67
5 Conclusões	73
6 Sugestões para Trabalhos Futuros	74
7 Referências Bibliográficas	75

Lista de figuras

Figura 1 - Fases matriz e reforço de material compósito [7].	19
Figura 2 - Classificação de materiais compósitos segundo a disposição do elemento reforço [9].	20
Figura 3 - Classificação de fibras utilizadas na confecção de compósitos [10].	21
Figura 4 –Fibras com potencial para reforço em compósitos segundo a origem [10].	22
Figura 5 – Esquema da estrutura da fibra lignocelulósica [17].	24
Figura 6 – Estrutura molecular da celulose [15].	26
Figura 7 – A) Estrutura química da hemicelulose. B) localização da hemicelulose na parede celular vegetal [35].	27
Figura 8 – Representação da lignocelulose em nanoescala (esquerda). Imagem da parede celular de madeira ultra-estruturada, com lamela média (CML) e camadas da parede celular secundária (S1, S2, S3) (Direita) [10].	27
Figura 9 – Imagem da palmeira da espécie <i>Attalea funifera</i> Martius [20].	30
Figura 10 – Seções transversais típicas de fibras de piaçava com variação de forma e tamanho [6].	30
Figura 11 – Produção anual de fibras de piaçava no Brasil [6].	31
Figura 12 – Representação esquemática do tratamento de mercerização na superfície da fibra lignocelulósica [26].	34
Figura 13 – Ilustração esquemática dos processos de microtomografia de raios-X (μ CT) [35].	37
Figura 14 – Imagem de μ CT-3D do bambu, ilustrando: a) xilema; b) floema; c) parênquima [33].	39
Figura 15 – Imagem de μ CT-3D da cana de açúcar, ilustrando: a) xilema; b) floema; c) parênquima.	39
Figura 16 – Imagem de μ CT-3D do bambu, seção 5x5x5 mm, ilustrando: A) Protoxilema; B) Metaxilema; C) Floema; D) Fibras; E) Parênquima [35].	40
Figura 17 – Imagem de μ CT da estrutura anatômica do plano transversal (a, a') e dos respectivos planos longitudinais tangencial (b, b') e radial (c, c') da madeira de <i>Amburana cearensis</i> e de <i>Pinus sp.</i> , respectivamente. As duas linhas de orientação cruzada percorrem o eixo longitudinal da amostra de	

madeira projetando as imagens sequenciais dos planos transversal e longitudinais radial e tangencial.	41
Figura 18- Esquema do funcionamento de um microscópio confocal [39].	42
Figura 19 – Estrutura química do fluorocromo calcoflúor White com afinidade para celulose [35].	43
Figura 20 – Imagens de CSLM de células coradas com congo red; campo elétrico do laser vertical nas figuras; baixas (azul) e altas (vermelho) intensidades. a) células de forma alongada; à esquerda: eixo celular paralelo ao vetor elétrico; à direita: célula girada 90 ⁰ ; b) células de forma esférica; à direita: mesma célula do lado esquerdo girada 90 ⁰ . Adaptado de [44].	44
Figura 21 – a) Imagens CLSM da superfície da fibra de eucalipto isolada evidenciando corte transversal (fibra oca e tubular); b) Imagem 3D da superfície da fibra pré-tratada com ácido e enzima (FETAE) e corte transversal da região de estrangulamento. Adaptado de [45].	45
Figura 22 – Imagem obtida por CLSM da seção transversal do bambu identificando a celulose (azul ciano) e lignina (amarelo). A) Feixe vascular; B) Imagem expandida do parênquima; C) Imagem expandida do feixe de fibras [35].	45
Figura 23 – Aspecto geral da vassoura com fibras de piaçava.	46
Figura 24 – Fibras de piaçava imersas na solução de NaOH 10 %.	47
Figura 25 – Fibra de piaçava localizada no porta-amostras entre a fonte de raios-x e o detector do microtomógrafo.	48
Figura 26 – Microtomógrafo de raios X modelo Zeiss–XRadia 510 Versa.	49
Figura 27 – Microscópio eletrônico de varredura TM – 1000.	50
Figura 28 – Solução de historesina Leica: resina básica e o ativador da historesina.	52
Figura 29 – Materiais utilizados para emblocamento.	52
Figura 30 – Fibras de Piaçava emblocadas em historesina.	53
Figura 31 – Micrótrono modelo Leica Biosystems RM2245.	53
Figura 32 – Deposição das secções de historesina sobre lâminas histológicas.	54
Figura 33 – Microscópio confocal de varredura a laser com sistema de varredura espectral com detecção de autofluorescência e deconvolução de imagens.	55
Figura 34 – Equipamento de prensar Atlas T8, Specac.	55

Figura 35 – Pastilha de KBr e fibra de piaçava para FTIR.	56
Figura 36 – Espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 400.	56
Figura 38 – Aspecto geral da superfície da fibra de piaçava em estado bruto.	57
Figura 39 – Imagem por MEV da superfície externa da fibra em estado bruto com protusões ricas em sílica.	58
Figura 40 – Células stegmata contendo óxido de silício no seu interior.	59
Figura 41 – Imagem por MEV da fibra de piaçava após o tratamento de mercerização NaOH 10 %.	59
Figura 42 – Imagem por MEV da fibra de piaçava após o tratamento de mercerização NaOH 10 %.	60
Figura 43 – Imagem por MEV da topografia rugosa da fibra.	61
Figura 44 – Imagem de μ CT da fibra de piaçava em estado bruto com inscrustações de sílica em tons de cinza claro.	62
Figura 45 – Imagem de μ CT da fibra de piaçava após o tratamento de mercerização.	63
Figura 46 – Imagem de μ CT da fibra de piaçava A) em estado bruto B) após o tratamento de mercerização;	63
Figura 47 – Espectro FTIR das fibras de piaçava em estado natural e após o tratamento de mercerização.	64
Figura 48 – Imagem obtida por CLSM da seção transversal da fibra de piaçava em estado bruto, identificando a lignina (amarelo) e a celulose (ciano). O esclerênquima, parênquima são indicados por S, P respectivamente.	68
Figura 49 – Imagem de CSLM corte transversal da piaçava.	70
Figura 50 – Imagem de CSLM da seção transversal da fibra de piaçava em autofluorescência. A) Estado natural B) fibra mercerizada a 10% NaOH.	71
Figura 51 – Imagem de CSLM da fibra de piaçava mercerizada a 10 %.	72

Lista de tabelas

Tabela 1 – Características físicas e mecânicas de fibras lignocelulósicas.	28
Tabela 2 – Composição química de fibras lignocelulósicas (%).	28
Tabela 3 – Parâmetros de aquisição utilizados na análise da piaçava em estado bruto e mercerizada.	49
Tabela 4 – Bandas de absorção da piaçava no estado natural e mercerizadas.	66

Lista de Abreviaturas

UV	Ultravioleta
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
FT-IR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
CLSM	<i>Confocal laser scanning microscopy</i> – Microscopia confocal de varredura a laser
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
μct	Microtomografia computadorizada
CCD	Charge Coupled Device

E disse Deus:

$$\begin{aligned}\nabla E &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla \times E &= -\frac{\partial B}{\partial t} \\ \nabla B &= 0 \\ \nabla \times B &= \mu_0 J + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial E}{\partial t}\end{aligned}$$

...e houve luz.

1 Introdução

A degradação ambiental é um tema bastante abordado nos últimos anos. A tecnologia avançou de maneira inusitada e trouxe consigo intensa demanda de recursos naturais, acarretando graves consequências ao meio ambiente. Por esse motivo, acentuou-se a busca por novos modelos desenvolvimentistas que estimulem a utilização de produtos que causem menor impacto ambiental [1].

Tais modelos implicam na utilização de recursos que incentivem padrões mais sustentáveis de produção e consumo, bem como utilização de produtos com baixo custo de aquisição e processamento, facilmente substituíveis e que possam ser reutilizados, sendo eles biodegradáveis ou recicláveis. Dessa forma, a produção de vários materiais sintéticos exigiu maior atenção e cautela, como é o caso dos materiais plásticos sintéticos, visto que são grandes poluidores, são não-biodegradáveis e são oriundos de fontes não-renováveis [1, 2].

Com o propósito de atender políticas de sustentabilidade e aplicá-las na área de processos industriais, o uso de fibras vegetais como fonte de matéria prima na elaboração de novos modelos de materiais vem ganhando grande destaque. Um caso bastante interessante é a utilização de fibras vegetais como elemento de reforço na confecção de compósitos de matriz polimérica [2].

Materiais compósitos são materiais multifásicos, formados por dois ou mais componentes, onde um deles é matricial e os demais o reforço, diferenciando de modo evidente suas propriedades físicas e químicas. Quando separados, os constituintes dos compósitos conservam suas características próprias, no entanto, quando combinados, criam um composto singular, com características intrínsecas e peculiares, improváveis de serem obtidas com apenas um desses componentes [3].

Dessa maneira, o sucesso dos compósitos não se deve apenas ao desenvolvimento de materiais com propriedades diferentes daqueles convencionais, mas também, por permitir maior versatilidade aos projetos de engenharia, destacando-se em diversos setores da indústria, como nas áreas de

construção civil, automotiva, aeroespacial, subaquática, esportiva, médica, dentre outras [4].

Quando comparadas às fibras vegetais, as fibras sintéticas são bem mais abrasivas, como é o caso das fibras de vidro, que causam maior desgaste aos equipamentos envolvidos no seu processamento e não podem ser descartadas com facilidade após uso, pois não são biodegradáveis [1, 4].

As principais fibras vegetais pesquisadas a nível mundial como reforço em compósitos de matriz polimérica são o sisal e a juta, seguidos do linho, do cânhamo, da madeira, do coco e até mesmo da fibra de bananeira, que apresenta larga produção mundial e baixo custo [2]. Analogamente, novas categorias de fibras naturais estão sendo investigadas, como é o caso da fibra de piaçava. Oriunda da palmeira *Attalea funifera* Martius, apresenta fibra longa, lisa, resistente e de textura impermeável [5, 6].

As fibras de piaçava são utilizadas na confecção de diversos utensílios, na fabricação de vassouras, na cordoaria e no enchimento de assentos de carros. O seu resíduo, denominado de borra ou bagaço, é utilizado na cobertura de casas e quiosques em áreas de lazer. Apesar disso, estima-se que cerca de 20% dessa fibra é descartado ou queimado após o processo industrial. Poucos são os estudos que mencionam a reutilização das fibras residuais, sendo que as fibras de piaçava são provenientes de 97 % do extrativismo vegetal, com 90 % dessas fibras produzidas na Bahia [5].

A interação das fibras vegetais com a matriz polimérica do compósito é muito importante, uma vez que as fibras apresentam característica hidrofílica, enquanto os polímeros são hidrofóbicos, resultando num material compósito de matriz fraca. Nesse caso, tratamentos físicos e principalmente químicos, têm sido desenvolvidos afim de melhorar a adesão fibra/matriz, como é o caso dos tratamentos alcalinos, que apresentam melhorias na qualidade da interface, pois diminuem o caráter hidrofílico da fibra favorecendo sua interação com a matriz [5, 6].

Os métodos mais utilizados no tratamento químico das fibras vegetais são: esterificação com anidro maléico, acetilação com anidrido acético e mercerização [2, 5, 6]. O método de mercerização é bastante utilizado pelo fato de remover de maneira parcial a lignina e a celulose da fibra através da quebra das ligações de hidrogênio entre elas, o que favorece o empacotamento das cadeias de celulose

devido sua despolimerização, dando origem a uma superfície áspera e com superfície de contato maior [5, 6].

Neste contexto, a proposta do presente trabalho é caracterizar a superfície de fibras de piaçava em estado bruto e submetidas a mercerização na concentração de 10 % (NaOH w/w) pelas técnicas de microtomografia computadorizada (μ CT), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia confocal de varredura a laser (CLSM - confocal laser scanning microscopy) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Com a técnica de MicroCT pretende-se visualizar o impacto causado sobre a superfície das fibras pelo ataque químico. A partir da microscopia confocal, pretende-se avaliar a mudança da proporção de celulose e lignina em função do ataque, e o MEV foi utilizado para caracterização padrão, de modo a correlacionar as alterações identificadas por microCT.

Assim, esta dissertação está organizada em seis capítulos. O primeiro capítulo consiste nesta introdução. O segundo capítulo apresenta uma breve revisão bibliográfica, abordando o material estudado, as técnicas utilizadas e trabalhos relacionados encontrados na literatura. O terceiro explica as etapas experimentais, que incluem preparação de amostras, e equipamentos utilizados. O capítulo 4 contém os resultados obtidos e sua discussão. O quinto apresenta as conclusões. E, por fim, o sexto capítulo, que apresenta propostas para trabalhos futuros referentes a essa pesquisa.

2 Revisão da Literatura

Este capítulo apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre a caracterização de fibras lignocelulósicas a serem utilizadas como reforço em materiais compósitos de matriz polimérica. Inicialmente, busca-se um melhor entendimento do que são materiais compósitos, seus tipos e classificações, assim como materiais compósitos confeccionados a partir de fibras vegetais. Sendo assim, busca-se um melhor entendimento sobre a estrutura e a composição dessas fibras, no intuito de entender a influência e as modificações causadas pelos tratamentos químicos a que são submetidas. Neste capítulo, são referenciadas as principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, além de focar no tratamento alcalino de mercerização, que modifica a superfície da célula vegetal, promovendo melhor adesão da interface entre matriz/fibra num compósito.

2.1. Materiais Compósitos

De acordo com a norma ASTM D3879, materiais compósitos são descritos como substâncias formadas por dois ou mais materiais insolúveis entre si, que após combinados, formam um material com propriedades finais superiores [4]. São materiais cuidadosamente planejados, que propiciam natureza distinta ao material final, formados basicamente por duas fases: uma fase contínua de menor resistência denominada de matriz e uma fase descontínua, formada pelo elemento reforço, geralmente a fase mais resistente e dispersa, que atua de modo a aumentar as propriedades mecânicas da matriz [3].

A finalidade da matriz é envolver o elemento reforço, atribuindo aderência e conectando seus elementos, oferecendo proteção às suas superfícies contra agentes externos, tais como umidade, ataques químicos e possíveis danos causados por abrasão. Ela promove dureza e dá forma à estrutura do compósito, podendo ser formada por polímeros, metais ou cerâmicas de modo geral [3, 7].

A fase reforço tem a função de promover rigidez e resistência ao compósito, uma vez que absorve as cargas mecânicas que são aplicadas diretamente no

material. Pode ser formada por fibras, partículas e estruturas distintas que, dependendo da sua distribuição na estrutura do material, influenciam na classificação do compósito [7]. A disposição da matriz e do reforço formando a estrutura base de um material compósito pode ser vista na Figura 1.

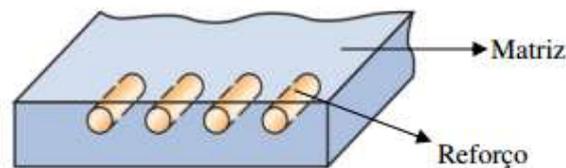


Figura 1 - Fases matriz e reforço de material compósito [7].

Para Oliveira et al. [8], três fatores são essenciais para classificar um material como compósito:

1. Os constituintes do material compósito devem apresentar mais de 5 % em proporção na sua composição final,
2. As fases matriz e reforço devem apresentar propriedades distintas;
3. Suas propriedades devem ser claramente diferentes dos materiais de origem.

Um exemplo básico de material compósito bem planejado, é a prancha de surf, no qual as espumas são revestidas por uma camada de polímeros que originam um conjunto impermeável, mas, de resistência mecânica baixa, obstáculo que é solucionado a partir da adição de fibras de vidro ao conjunto, resultando assim num material com estrutura de engenharia otimizada: leve, impermeável e resistente [3].

2.1.1. Tipos e Classificação dos Compósitos

Não existe uma classificação oficial para materiais compósitos, sendo geralmente especificados segundo o autor que os descreve. De acordo com Matthews e Rawlings [9] os compósitos são agrupados de acordo com a natureza do elemento reforço e a função do tipo de matriz, conforme Figura 2 abaixo:

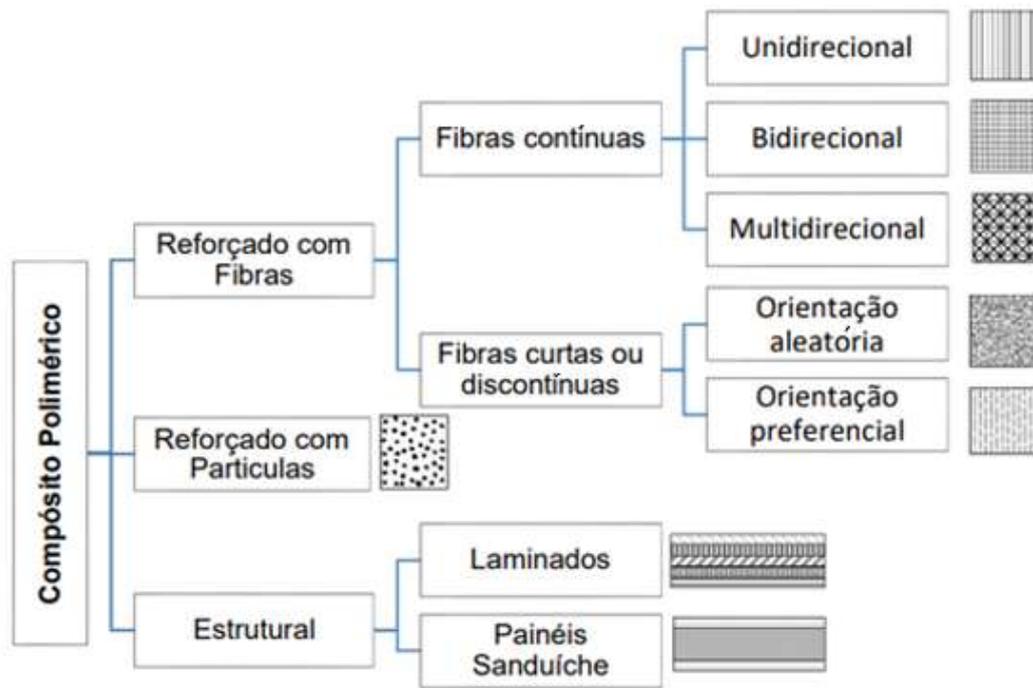


Figura 2 - Classificação de materiais compósitos segundo a disposição do elemento reforço [9].

Os compósitos de maior interesse na atualidade são aqueles onde a fase dispersa se encontra na forma de fibras, visto que apresentam características peculiares, como boa resistência e rigidez que são características bastante exploradas pela indústria, sendo retratadas em termos de resistência e módulos específicos [9]. A Figura 3 seguir, classifica os diferentes tipos de fibras utilizados na confecção de materiais compósitos, sendo as fibras sintéticas de vidro, carbono e aramidas (Kevlar) as mais utilizadas pelo fato de apresentarem faixa de propriedades mais definidas [10].

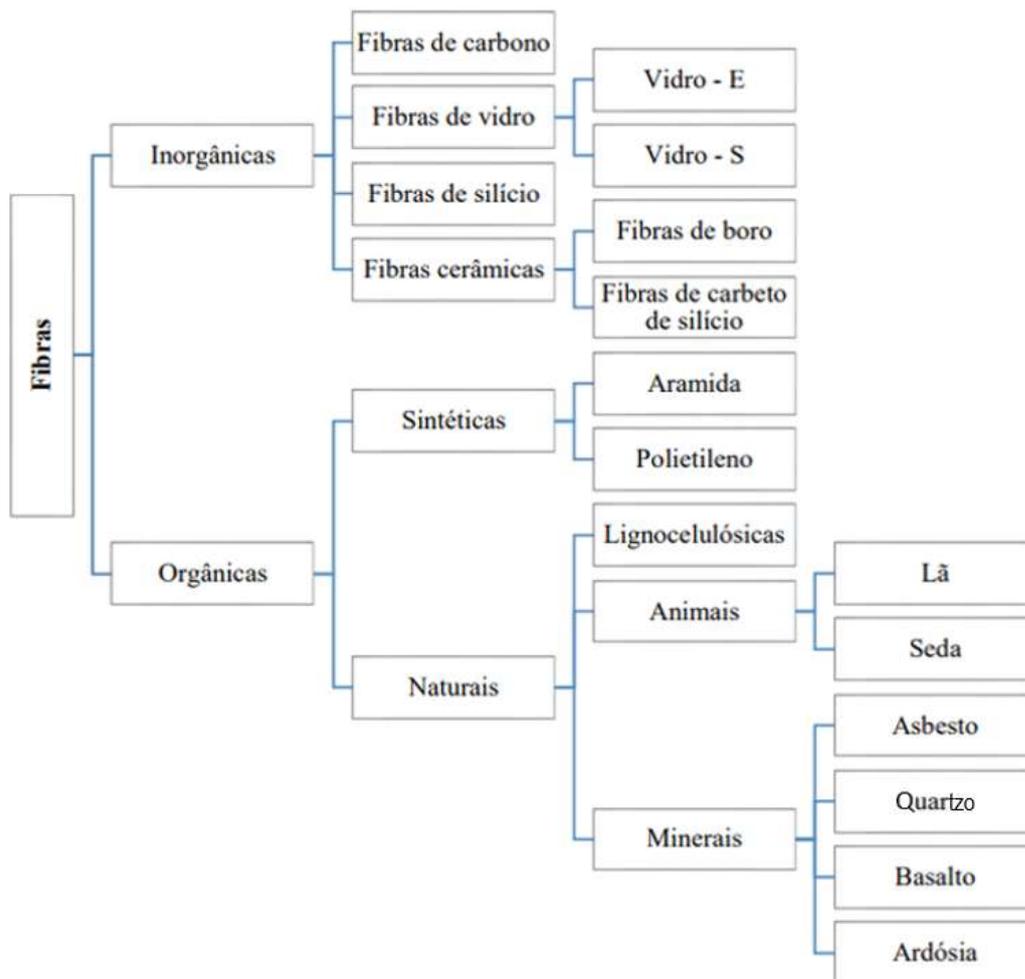


Figura 3 - Classificação de fibras utilizadas na confecção de compósitos [10].

Todavia, nos últimos anos, percebeu-se o grande interesse na utilização de fibras vegetais em substituição às fibras sintéticas, devido a diversos fatores como: fácil manipulação e processamento; abundância e variedade na natureza; baixo custo e baixo investimento [2]. Também conhecidas como fibras lignocelulósicas, são consideradas neutras em relação a emissão de dióxido de carbono na atmosfera após o processo de combustão e são apontadas como forte alternativa econômica na fixação de carbono na natureza, proporcionando comércio de créditos de carbono para a cadeia produtiva [4].

2.2. Compósitos com Fibras Lignocelulósicas

As fibras vegetais naturais, biofibras ou fibras lignocelulósicas, ocupam grande destaque na estrutura econômica mundial desde a origem do homem primitivo. As fibras comerciais atuais como cânhamo, rami, coco, dentre outras, já

eram comercializadas desde a antiguidade, contribuindo para o desenvolvimento e progresso da sociedade [5]. A Figura 4 apresenta a classificação das principais fibras com potencial para aplicação como reforço em compósitos segundo sua origem.

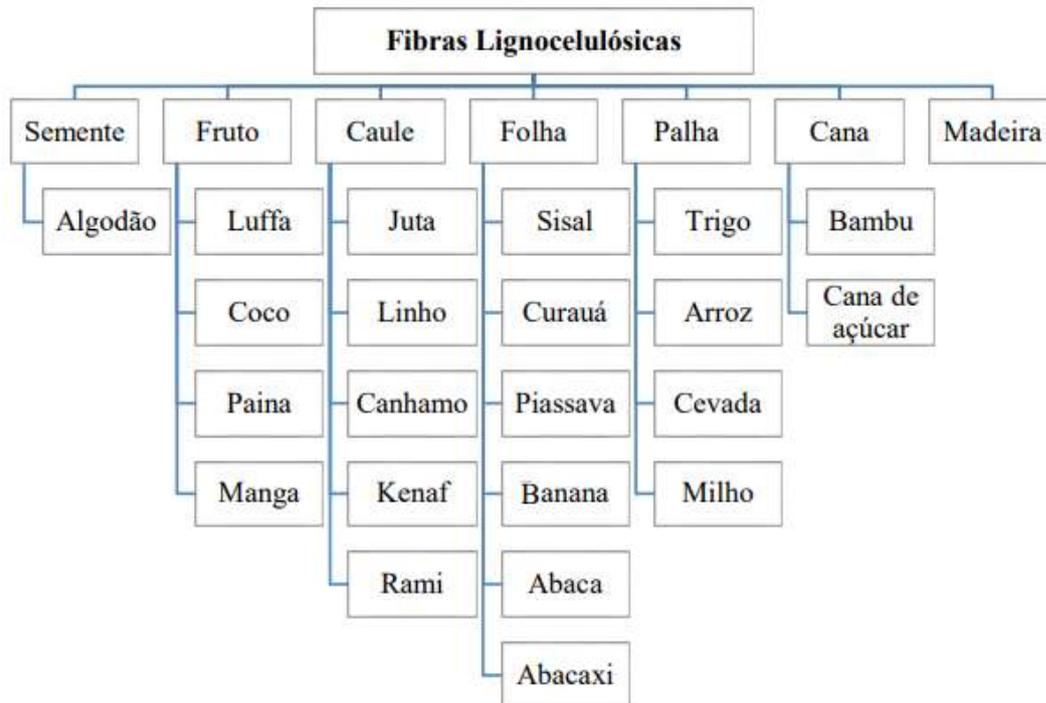


Figura 4 –Fibras com potencial para reforço em compósitos segundo a origem [10].

O interesse na confecção de novos produtos a partir de fibras naturais vem ganhando notoriedade, principalmente devido à questão ambiental, que impõe exigências legislativas relacionadas ao uso de produtos sintéticos e resinas derivadas do petróleo, visando o reaproveitamento e a substituição de matérias primas não renováveis. Da mesma forma, a introdução de processos sustentáveis também diminui de maneira significativa os gastos com tratamentos de resíduos, energia, reagentes, e reduz a quantidade de solventes utilizados em alguns processos, sintetizando assim compostos menos tóxicos [1]. Além disto, a conscientização dos próprios consumidores sobre a preservação ambiental, tem contribuído para novas pesquisas nesta área [2].

As fibras naturais de origem vegetal constituem o grupo de maior importância, devido à sua grande diversidade de espécies e abrangência. Inúmeros tipos de fibras vegetais são produzidos em diversos países, sendo algumas de

origem natural e outras decorrentes de atividades agrícolas [2]. Há também aquelas que fazem parte do processo de descarte, denominadas de resíduos agroindustriais, gerando novas fontes de biomassa que posteriormente são reutilizadas em novos processos industriais [6].

O desenvolvimento de materiais modernos a partir de fibras vegetais vem ganhando vasto espaço, englobando desde a indústria têxtil até o reforço de matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas [10]. Um caso interessante é a indústria automotiva, que por motivos técnicos e comerciais, introduziu compósitos confeccionados a partir de biofibras, como é o caso da fibra de côco, e acabou por se tornar tendência mundial [11]. O uso das biofibras na indústria automotiva, além de substituir recursos não-renováveis, possibilitou a otimização de peças, elaborando-as de maneira que se tornassem mais leves e mais seguras, uma vez que estes materiais não geram arestas cortantes ao se romper [4, 11].

As fibras lignocelulósicas podem ser longas ou curtas. As de maior tamanho apresentam mais resistência a impactos externos e são estáveis. Dependendo de sua orientação no material, quando orientadas em um único sentido, expressam maior resistência e rigidez [2]. Materiais compósitos elaborados a partir de fibras vegetais podem apresentar ótimas propriedades mecânicas, equivalentes ou até melhores do que as propriedades de compósitos convencionais e a custos bem inferiores, de maneira segura e eficiente [5, 6].

Entretanto, apesar de todos os benefícios já apresentados, a utilização de fibras vegetais traz consigo alguns inconvenientes. Elas possuem comportamento hidrofílico, apresentando certas incompatibilidades com as matrizes hidrofóbicas dos polímeros, o que reduz bastante o seu potencial. Também apresentam baixa temperatura de processamento, em torno de 200 °C, e alta absorção de umidade, o que pode causar aumento de sua espessura e do seu peso [5, 6, 12].

Portanto, as fibras lignocelulósicas ainda se deparam com vários desafios para se tornarem amplamente utilizadas como materiais na engenharia. Apesar de ser uma forte alternativa tecnológica e apresentar propriedades físicas e mecânicas significativas, suas desvantagens estão diretamente ligadas à variação de suas propriedades estruturais, relacionadas com a composição dos seus constituintes: celulose, hemicelulose e lignina [5, 12].

2.2.1. Estrutura Química das Fibras Lignocelulósicas

A composição química e a estrutura celular das fibras vegetais são bastante complexas. Os componentes básicos estruturais das plantas são a celulose, hemicelulose e lignina [15], além de compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos [13]. As plantas lenhosas típicas são constituídas em sua maioria, de 40-50 % de celulose, 20-30 % de hemicelulose e 20-28 % de lignina, além de outras substâncias em menores teores [15].

As várias fibras elementares consistem no agrupamento de microfibrilas, que são células com alto teor de celulose, incorporadas na lamela média, rica em elementos pécticos [14]. A Figura 5 abaixo ilustra a constituição estrutural de uma célula vegetal é revestida por uma parede celular primária, e ao longo do tempo, é desenvolvida uma parede secundária que confere maior resistência a célula. Ambas são externas à membrana plasmática. Tais paredes são formadas por espirais de microfibrilas de celulose ao longo do eixo da fibra, contendo regiões cristalinas e amorfas [14].

A parede celular vegetal se organiza nas seguintes camadas: Lamela média, parede primária (externa), três camadas secundárias (S1, S2, S3) e lúmen [14].

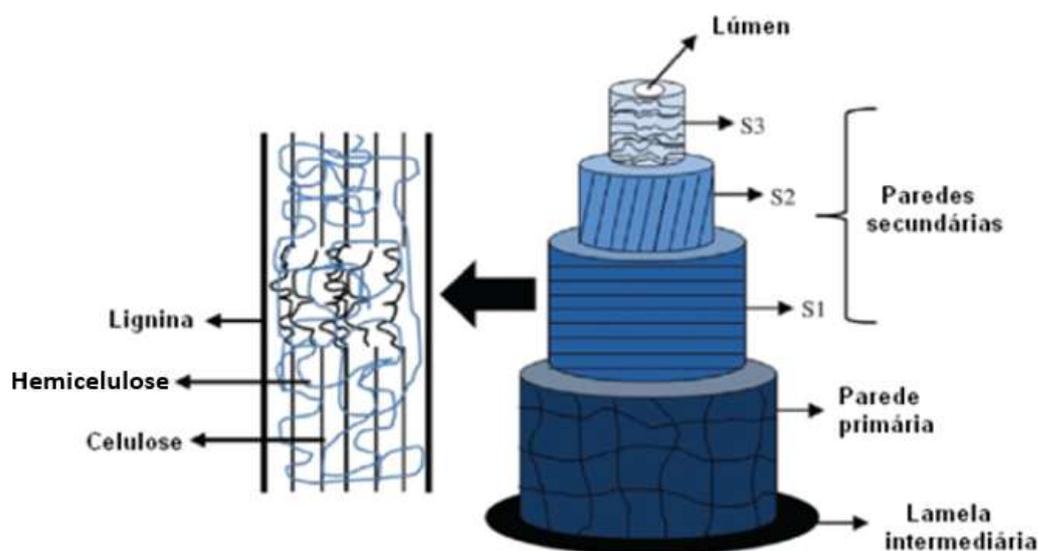


Figura 5 – Esquema da estrutura da fibra lignocelulósica [17].

A princípio, a parede celular vegetal é composta pela lamela média, uma fina camada que conecta as células entre si, formando o tecido [13]. Em seguida, encontra-se a parede primária, formada por polioses (hemiceluloses), pectinas e

por fibrilas de celulose que se organizam em finas camadas formando uma estrutura com aspecto de rede, de espessura variando de 0,1 a 0,2 μm e cerca de 70% de água na sua composição vegetal. Ressalta-se que nessa camada a quantidade de celulose é bastante limitada, é a primeira camada que se deposita ao longo do desenvolvimento da célula jovem, permitindo sua expansão [14, 15].

Já a parede secundária é mais densa, e vai se depositando sobre a parede primária à medida que seu crescimento superficial termina, dando origem ao segmento celular mais importante do vegetal, com espessura variando de 1 a 10 μm e cerca de somente 20 % de água em sua composição. Caracteriza-se pela alta concentração de lignina, que é um material de característica cimentícia que age como barreira natural à degradação microbiana e serve como proteção mecânica. É distribuída em: camada externa S1, camada média S2 e camada interna S3. Nessas camadas, as fibrilas se organizam num arranjo bastante compacto, originando uma superfície mais densa, com 90 % de celulose ou mais [14, 15].

A camada externa S1 apresenta uma estrutura mais resistente devido às fibrilas de celulose que se organizam em forma de hélice, inibindo a proliferação de agentes externos, como fungos e bactérias. É a camada mais lignificada, sendo mais resistente ao ataque de agentes externos que a camada S2. A camada média S2 é a mais espessa, variando de 1 a 9 μm . Nessa camada as fibrilas estão organizadas em ângulos que variam entre 10 ° e 30 ° em relação ao eixo axial da célula. Na camada interna S3, as fibrilas de celulose têm inclinação suave. Nessa camada está concentrada a maior parte das substâncias não estruturais, o que proporciona um aspecto mais liso ao lúmen [15].

Também conhecido como zona warts, o lúmen está localizado na superfície interna da camada secundária S3, sendo responsável por grande absorção de água na célula. É a porção viva da célula que se torna amorfa após a extração do vegetal. Nas células vivas, esse espaço é ocupado pelo protoplasma, basicamente composto pela membrana plasmática, citoplasma e núcleo, enquanto que nas células mortas, o lúmen não apresenta mais o protoplasma, e esse espaço vazio é conhecido como sulco [13, 15].

A celulose é o principal responsável pela estabilidade e resistência mecânica das fibras. É um polissacarídeo relativamente cristalino, sua unidade elementar é anidro-d-glicose que apresenta três radicais hidroxila (-OH), que se ligam com o

hidrogênio por meio de ligações intramoleculares, e também entre as moléculas de celulose, por meio de ligações intermoleculares [15]. Devido as ligações de hidrogênio, há uma forte tendência para a formação de cristais, o que torna a celulose praticamente insolúvel em água e solventes orgânicos [14].

Sua estrutura supramolecular apresenta regiões bastante cristalinas e regulares, além de áreas irregulares de caracterísitca amorfa, com cadeias orientadas de modo aleatório. As áreas cristalinas são formadas por microfibrilas alinhadas num comprimento entre 3 e 60 nm, unidas umas às outras através de ligações de hidrogênio [10]. Altos graus de cristalinidade estabilizam os efeitos da degradação, uma vez que suas macromoléculas se tornam mais resistentes às tensões térmicas e mecânicas quando comparados com moléculas menores [14]. A estrutura molecular da celulose pode ser vista na Figura 6 abaixo:

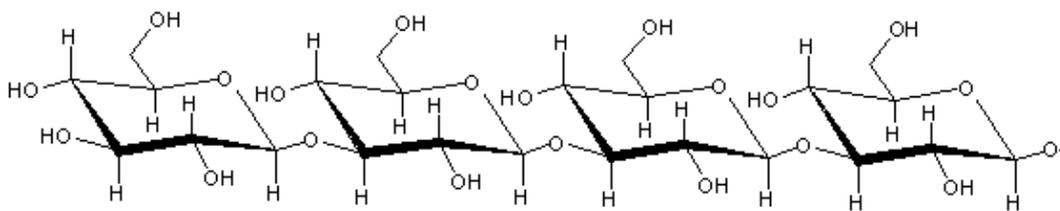


Figura 6 - Estrutura molecular da celulose [15].

A hemicelulose (Figura 7), localizada especialmente na parede celular primária, é formada a partir da polimerização de diversos açúcares (glicose, xilose, galactose, arabinose dentre outros), constituindo um polissacarídeo associado à celulose nas paredes celulares do vegetal [15]. Além de bastante hidrofílica, apresenta baixa massa molar e cadeias de natureza amorfa com altos graus de ramificação, o que facilita sua interação com a celulose oferecendo estabilidade e maleabilidade. No entanto, não está diretamente associada à resistência e dureza das fibras. A hemicelulose é a principal responsável pela ligação entre a celulose e lignina na estrutura do vegetal [16].

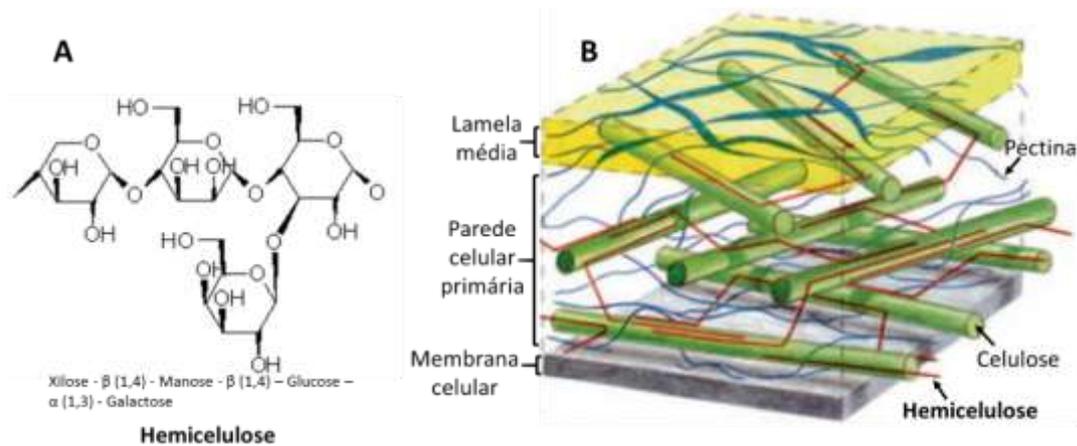


Figura 7 - A) Estrutura química da hemicelulose. B) localização da hemicelulose na parede celular vegetal [35].

A lignina é o elemento ligante das microfibrilas de celulose, originando a parede celular. Sua concentração influencia diretamente na morfologia e estrutura das fibras lignocelulósicas, oferecendo rigidez e comportando-se como uma barreira contra agentes externos (pestes e patógenos), uma vez que a lignina apresenta estrutura tridimensional com diversas ramificações e interligações. Constitui um polímero fenólico heterogêneo que, dependendo da organização, pode gerar três tipos de estruturas diferentes de lignina, todas de característica amorfa e hidrofóbica: o p-hidroxifenil, guaiacila e siringila, variando apenas suas propriedades físicas [17]. Na Figura 8 é possível observar uma reprodução idealizada do arranjo espacial de um polímero de lignina, e uma fibrila de celulose cercada por hemicelulose dentro da parede celular de uma microfibrila [10].

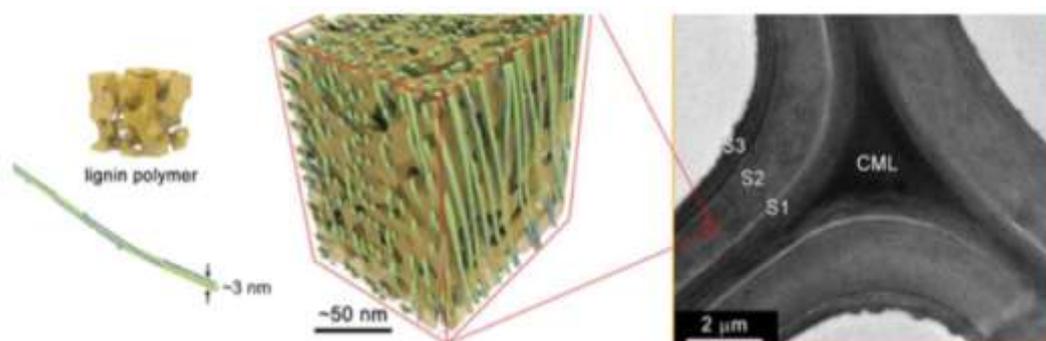


Figura 8 – Representação da lignocelulose em nanoescala (esquerda). Imagem da parede celular de madeira ultra-estruturada, com lamela média (CML) e camadas da parede celular secundária (S1, S2, S3) (Direita) [10].

A lignina também fornece resistência às fibras, pois sua característica amorfa se comporta como material cimentício entre as cadeias de celulose e hemicelulose através de ligações covalentes, enrijecendo a parede vegetal, evitando possíveis danos químicos e físicos de maneira que confere uma espécie de barreira impermeável ao vegetal [18].

Fibras com alto teor de lignina são de excelente qualidade e flexíveis [17]. A composição química das fibras está diretamente relacionada com suas propriedades mecânicas, sendo influenciada por diversos fatores como: tempo de colheita, idade de maturação do vegetal e fatores climáticos, dentre outros, o que resulta numa grande variação dessas composições para diferentes espécies de vegetal [19]. Agopyan e Savastano Jr [19] citam algumas dessas características físicas, mecânicas e químicas de algumas fibras encontradas na flora brasileira, como pode ser detalhado nas tabelas abaixo (Tabela 1

Tabela 2):

Tabela 1 – Características físicas e mecânicas de fibras lignocelulósicas [19].

Propriedades	Massa específica (g/cm³)	Absorção máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência à tração (Mpa)	Módulo de elasticidade (GPa)
Piaçava	1054	34,4 - 108	6	143	5,6
Bambu	1158	145	302	73 - 505	5,1- 4,6
Sisal	1370	110	4,9 - 5,6	347 - 378	15,2
Coco	1177	93,8	23,9 – 51,4	95 - 118	2,8

Tabela 2 – Composição química de fibras lignocelulósicas (%) [19].

Fibras	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Piaçava	29	11	45
Bambu	35	15	27
Sisal	60	12	10
Juta	60	15	16

Como pode ser visto, tanto as propriedades mecânicas quanto as composições das fibras naturais possuem variação significativa em seus valores. Isso acarreta na necessidade de modificá-las para aplicações com fins mais específicos, visando homogeneizar suas propriedades, facilitando de alguma maneira a adesão entre a fibra lignocelulósica e a matriz do material compósito [19].

2.2.2. A Piaçava *Attalea funifera* Martius

O nome popular, Piaçava, advém da língua indígena tupi-guarani *pya* e *açaba* que significa nó, tecer, amarra, referindo-se aos fios das folhas que quando entrelaçados produzem adereços e acessórios. Os povos indígenas a denominavam de “Japeraçaba” conhecida hoje em dia com os seguintes nomes: piassaba, piaçava, piaçava-da-bahia, côco de piaçava e piassaveira [20, 21].

De acordo com dados do IBGE existem seis espécies de palmeiras produtoras de piaçava no Brasil, quatro localizadas na região Norte e duas no Nordeste. *Attalea funifera* Martius é nome científico de uma espécie de palmeira que ocorre na região Nordeste do país, sendo mais recorrente no sul do estado da Bahia, Alagoas e Sergipe [20]. Tem a facilidade de se proliferar em diversos tipos de solos, frequentemente ácidos de baixa fertilidade, em regiões de temperatura média baixa (24 °C) e com alta umidade relativa (> 80 %), acumulando-se próximo à zona costeira (latitudes 13° S e 17° S). É uma espécie que não produz espinhos, de caule ereto, com altura média de até 15 metros e diâmetro variando de 20 a 25 cm.

As folhas atingem aproximadamente 9 m de comprimento com fibras posicionadas nas margens do pecíolo. Cada piassaveira tem a capacidade de produzir de 8-10 kg de fibras, sendo que cada fibra pode atingir cerca de 4 m de comprimento e espessura média de 1,1 mm, podendo ser colhidas uma vez por ano [6, 22]. A imagem da palmeira da espécie *Attalea funifera* Martius pode ser vista na Figura 9.



Figura 9 – Imagem da palmeira da espécie *Attalea funifera* Martius [20].

A fibra de piaçava é fibra longa, lisa, rígida e resistente, de textura maleável e impermeável. É possível observar alguns cortes da seção transversal da fibra na Figura 10 a seguir, sendo possível distinguir com clareza a grande diferença de formas e tamanhos comuns às fibras [6].

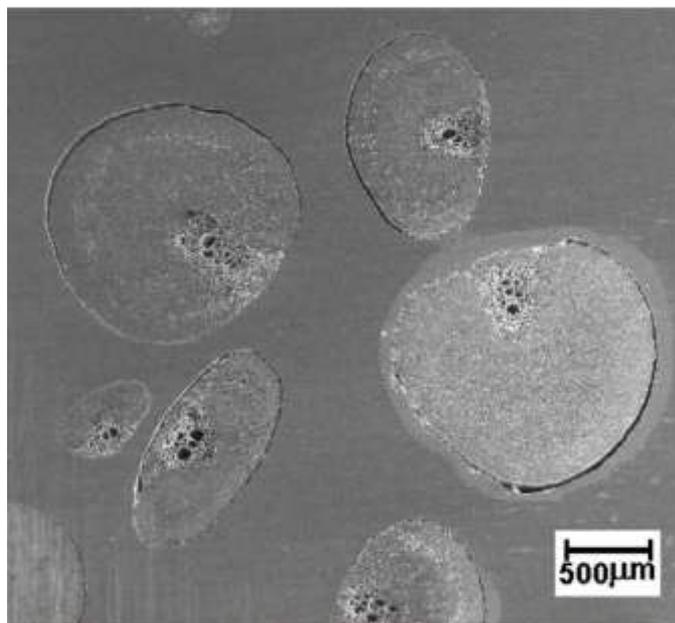


Figura 10 - Seções transversais típicas de fibras de piaçava com variação de forma e tamanho [6].

A importância econômica da piaçava está na utilização industrial de suas fibras para confecção de diversos utensílios: na fabricação de escovas e vassouras, cordas, cestas, além de serem bastante utilizadas na cobertura de casas e quiosques em áreas de lazer, por serem bons isolantes térmicos. Atualmente, surgiram novas aplicações, sendo utilizadas na composição de aglomerados para isolante térmico, como espuma no enchimento de assentos de automóveis e até na extração de substâncias químicas como membranas de permeabilidade seletiva na extração de polímeros [20].

Os baixos custos de produção aliados às diversas aplicações da fibra contribuíram para o aumento constante de sua manufatura, alcançando cerca de 100.000 toneladas métricas por ano, como pode ser visto no gráfico da Figura 11 [6]. Além disso, estima-se que cerca de 20 a 30 % dessa produção é descartada após a fase de pré-beneficiamento, principalmente pelas indústrias de vassoura, por não satisfazer alguns requisitos básicos de fabricação [22].

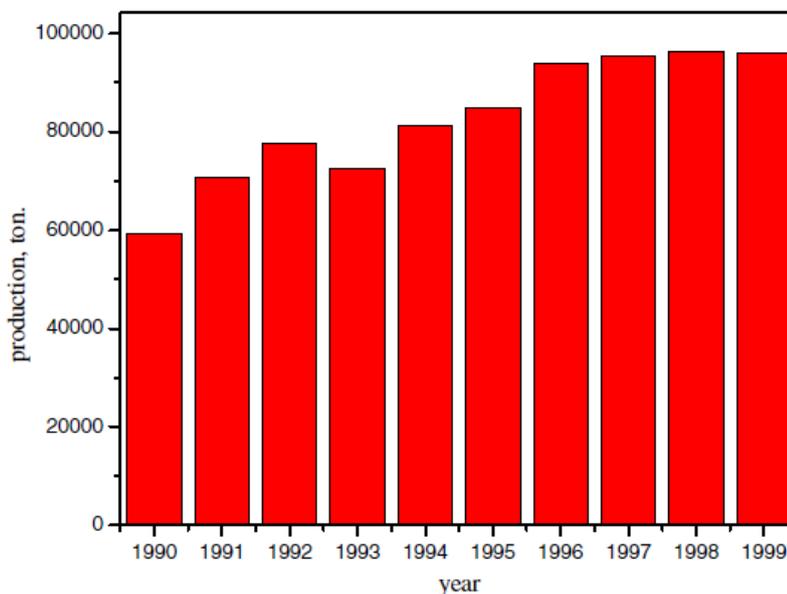


Figura 11 - Produção anual de fibras de piaçava no Brasil [6].

Estudos anteriores trazem resultados positivos quanto às propriedades químicas e mecânicas da piaçava. D'Almeida et al. [6] analisaram a morfologia, a composição química e as propriedades mecânicas de tração das fibras, relatando que, embora as fibras de piaçava possam ser classificadas como fibras de baixo módulo e de baixa resistência, seus compósitos apresentam boas propriedades mecânicas quando comparados ao comportamento mecânico de compósitos

reforçados com outras fibras lignocelulósicas. A análise química revelou que as fibras são ricas em lignina, apresentando teores similares às fibras de côco, atualmente bastante utilizadas como reforço em diversas peças não estruturais de automóveis.

Aquino [22] analisou e comparou a composição química das fibras de piaçava com outras fibras lignocelulósicas. Foi observada a presença de cálcio, enxofre e silício. Este último, em grande quantidade, uma vez que a superfície das fibras estava repleta de protusões ricas em sílica (SiO_2), característica comum a essa espécie de palmeira. Determinou-se também os teores de celulose, hemicelulose e lignina, reforçando que a concentração de lignina encontrada na piaçava foi bem maior do que a encontrada em outras fibras.

Elzubair et al. [23] caracterizaram duas espécies de piaçava, *Attalea funifera* (Bahia) e *Leopoldinia piassaba* (Amazonas) no intuito de compará-las e avaliar suas propriedades químicas e mecânicas quando aderidas às matrizes de polietileno reciclado. Ambas apresentaram propriedades químicas, mecânicas e térmicas satisfatórias, com pouca variação em seus valores. Os resultados publicados pelos referidos autores corroboram o largo potencial das fibras como material promissor na confecção de compósitos poliméricos.

Todavia, apesar de interessantes do ponto de vista estrutural e econômico, as fibras de piaçava necessitam passar por um processo de tratamento superficial a fim de facilitar a sua incorporação na matriz, homogeneizando suas propriedades. Nesses processos, são introduzidos tratamentos físicos ou químicos, que atuam removendo componentes específicos das fibras. Porém, apesar de promover melhor resistência interfacial, acabam afetando também o comportamento mecânico do compósito [6, 23].

2.3. Tratamentos Superficiais das fibras Lignocelulósicas

Ao longo de sua utilização, qualquer material estará exposto a diversos tipos de ambientes. Alguns deles podem se tornar agressivos ao funcionamento dos compósitos, pois o ambiente interfere diretamente nas propriedades do material, causando a degradação da matriz, da fibra ou da ligação entre fibra e matriz, podendo causar até a decomposição total dos componentes do compósito [5, 6].

De acordo com Holmer [24], a degradação das fibras lignocelulósicas usadas em compósitos se dá pelos seguintes fenômenos: absorção de umidade, degradação biológica e química ou, ainda, por exposição às radiações ultravioleta ou à variação brusca de temperatura.

A qualidade da interface fibra/matriz nos compósitos reforçados por polímeros é muito importante, pois é justamente na interface que ocorre a transferência de carga da matriz para as fibras, de modo que propriedades físicas e mecânicas estão diretamente relacionadas a essa interação entre elas [19]. Para Wang et al. [25], o principal obstáculo na qualidade da interface está associado ao caráter hidrofílico das fibras vegetais, ou seja, na facilidade que elas têm de absorver água, contrastando com o comportamento das matrizes poliméricas, que por sua vez, são hidrofóbicas.

Esse contraste de hidrofobicidade afeta a capacidade do compósito a longo prazo, pois o aumento da umidade diminui seu desempenho mecânico, alterando as dimensões do compósito devido ao “inchaço” das fibras, ao mesmo tempo que a aderência superficial é afetada devido às transferências de tensão ineficientes da matriz para as fibras [25]. Por outro lado, a degradação biológica através de fungos, acaba por não interferir de maneira relevante, uma vez que as matrizes possuem pH alcalino, fator que inibe sua ação [26].

Todos esses fatores reduzem de modo extremo o potencial das fibras quando usadas como reforço em polímeros. Sendo assim, torna-se necessária a modificação de certas estruturas vegetais, seja por meio de tratamentos físicos, químicos ou por meio de agentes de acoplamento, todos com intuito de contribuir para melhor adesão da interface fibra/matriz [25, 26].

Estudos prévios realizados por Kim e Netravali [26] constataram que a remoção da lignina e da hemicelulose é indispensável para o aumento da resistência e da rigidez dos compósitos, uma vez que a concentração de celulose é o fator fundamental para facilitar a aderência no material. Os métodos físicos mais comuns como os tratamentos térmicos, plasma a frio e corona, que utilizam descargas elétricas e raios gama, atuam nas superfícies mais externas das fibras [27], enquanto que os tratamentos químicos, podem atingir as superfícies fibrosas mais internas. Os mais comuns são aqueles que utilizam soluções alcalinas, peróxidos, permanganatos, dentre outros [26].

2.3.1. Tratamento Alcalino de Mercerização

O tratamento de fibras lignocelulósicas com soda cáustica (NaOH), também conhecido como mercerização, é um método antigo e um dos mais utilizados para obter fibras de alta qualidade, principalmente pela indústria de papel [28]. Tem grande destaque na indústria por ser um método de baixo custo e por não afetar o meio ambiente, pois seu resíduo pode ser descartado diretamente na rede de esgoto [26].

O processo de mercerização atua diretamente na remoção da lignina e da hemicelulose da superfície da fibra e também remove algumas impurezas como ceras e graxas. A remoção de ligantes estruturais promove a desfibrilação do material vegetal, deixando as fibras mais soltas, ou seja, fibras mais expostas possuem superfície de contato maior e com maior rugosidade. Isso facilita a ancoragem mecânica da fibra pela matriz [28]. A Figura 12 abaixo representa o efeito da mercerização sobre a superfície de uma fibra lignocelulósica.

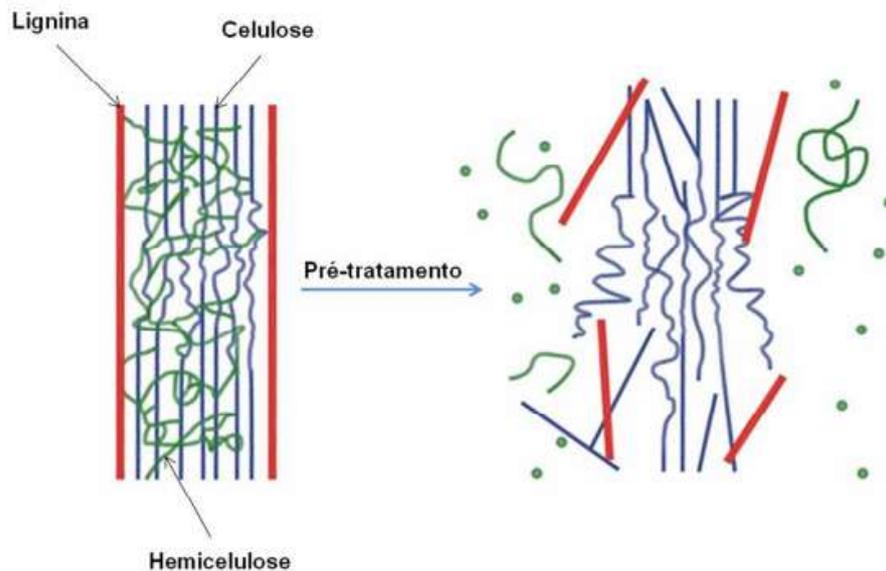


Figura 12 – Representação esquemática do tratamento de mercerização na superfície da fibra lignocelulósica [26].

O tratamento alcalino altera a morfologia, dimensões e propriedades mecânicas das fibras, diminuindo os microvazios presentes nas fibrilas, além de modificar as proporções entre comprimento e diâmetro, tornando-as mais uniformes. Do ponto de vista químico, o arranjo molecular da celulose é modificado através do enfraquecimento das ligações de hidrogênio, dispostas em forma de rede. A quebra das ligações OH aumenta a quantidade de celulose

amorfa na célula vegetal e modifica seu grau de cristalinidade, despolimerizando-a [28].

A estrutura molecular da lignina sofre hidrólise básica, resultando em fenol, siringol e guaiacol, ao mesmo tempo que a hemicelulose é removida por ser bastante solúvel em pequenas concentrações de álcali. Os grupos álcali remanescentes, favorecem o surgimento de afinidades polares entre fibras e matriz, favorecendo a molhabilidade entre elas [27].

O sucesso do tratamento superficial depende de diversas variáveis, sendo as principais: a concentração de NaOH da solução, o tempo de exposição das fibras e a temperatura do sistema [27]. Kim e Netravali [26] identificaram que a solução de NaOH também atua como agente plastificante da hemicelulose, e na hipótese de tracionamento microfibrilar, as microfibrilas tendem a se reorientar no eixo da fibra, diminuindo assim o ângulo entre elas. Isso tende a aumentar o módulo de elasticidade e também a resistência à tração das fibras.

Segundo Ray et al. [29], o grau de inchamento das fibrilas e, portanto, o tipo de estrutura cristalina de interesse, depende diretamente da concentração de NaOH utilizado. Tratamentos alcalinos rigorosos que ultrapassam os máximos das variáveis adotadas, comprometem a capacidade das fibras podendo causar o estado de desfibrilamento, ou seja, o rompimento dos feixes fibrilares em feixes de fibras bem menores.

Santos et al. [30] estudaram o efeito do tratamento químico sobre a superfície de fibras de piaçava em diferentes concentrações de NaOH (2 %, 4 %, 6 % e 8 %) com diferentes intervalos de tempo variando de 1,5 até 6,6 horas com o propósito de alcançar o tempo de imersão e concentração ótimos. As fibras foram caracterizadas por DRX e microscopia óptica. Para análise do tempo ótimo, foram utilizadas apenas fibras tratadas com solução alcalina de 2 % NaOH, sendo observados parâmetros como perda/ganho de peso das fibras e o comportamento superficial em relação a absorção de água, concluindo que o tempo satisfatório foi de 3,75 horas para essa concentração. Em função da concentração, a de 2 % NaOH foi a que resultou em menor ganho de peso, sendo assim, a menos efetiva na remoção de camadas superficiais em relação às demais concentrações.

Miranda et al. [31], estudaram o efeito do tratamento químico na superfície de fibras de piaçava em diferentes concentrações de NaOH (4 % e 10 %) e em solução de H₂SO₄ (10 %), durante 1 hora à temperatura ambiente. As fibras foram

caracterizadas por várias técnicas, dentre elas DRX e MEV. As micrografias da superfície das fibras revelaram que as fibras naturais apresentavam protusões de silício, comuns na estrutura da piaçava, e que após o processo de mercerização, a maioria das protusões foi retirada. Ressaltando que a maior concentração alcalina (10 % NaOH) aumentou o número de poros na superfície, sendo assim mais efetiva. Já o tratamento com ácido não causou nenhuma modificação significativa na estrutura vegetal, o que corrobora o uso efetivo do tratamento alcalino nessa pesquisa.

D'almeida et al. [32] utilizaram o método de Weibull para analisar os efeitos dos tratamentos com NaOH (2 %, 5 %, 10 % e 15 %) e acetilação (15 %) e constataram que o efeito do ataque químico foi melhor a partir das maiores concentrações de solução. Foi possível perceber que nas fibras tratadas com NaOH (2 % e 5 %) pouco resíduo foi removido da superfície, sua estrutura interna continuou intacta e, no máximo, houve a remoção de algumas partes da superfície exterior e não houve grandes alterações estruturais. Porém, a medida que a concentração da solução foi aumentando (10 % e 15 %), superfícies mais irregulares foram se tornando mais expostas, sendo possível observar estruturas mais internas do vegetal, assim como a redução das protusões ricas em sílica, características do vegetal.

D'almeida et al. [33] estudaram vários tratamentos químicos superficiais em fibras de Piaçava. As fibras foram analisadas e comparadas em relação às suas propriedades térmicas e seu comportamento em relação a tração. O processo de mercerização foi realizado a partir de duas concentrações específicas (10 % e 15 %), sendo possível verificar a retirada da superfície mais externa das fibras e exposição das protusões de sílica das paredes internas do vegetal. O tratamento com solução de NaOH 10 % limpou a superfície, deixando-a com aspecto uniforme, embora ainda tenham sido encontrados resíduos de impurezas orgânicas do vegetal na camada mais externa. A solução alcalina mais forte (15 %) eliminou os resíduos da camada externa por completo, contudo, em algumas áreas acabou removendo as protrusões de sílica das camadas mais internas e causou maior desfibrilação do material. Este resultado indicou que a solução alcalina mais forte afetou bastante a estrutura vegetal.

2.4. Técnicas Analíticas

Neste tópico, não serão abordados os conceitos teóricos de todas as técnicas utilizadas neste trabalho devido à grande quantidade de referências e informações existente na literatura. Serão descritas apenas as técnicas de microtomografia de raios-x e microscopia confocal de varredura a laser.

2.4.1. Microtomografia Computadorizada de raios-x

A Microtomografia de raios-x (μ CT) é uma técnica moderna que possibilita o estudo de estruturas internas e externas de um material sólido com base na obtenção de informações digitais 3D. A técnica é semelhante à tomografia axial computadorizada (CAT) utilizada na medicina, diferenciando-se apenas em relação a resolução espacial, que evoluiu bastante, reproduzindo resultados em microescala [34, 35].

É uma técnica não destrutiva, fundamentada na obtenção de imagens através da projeção de raios-X em diversos ângulos em torno de um material. As projeções são tratadas a partir de um algoritmo matemático de reconstrução e em seguida são geradas centenas a milhares de imagens 2D, cada uma representando um corte transversal do material. As imagens são renderizadas e quando sobrepostas fornecem uma imagem 3D [36].

O princípio básico do funcionamento da μ CT pode ser visualizado na Figura 13 abaixo:

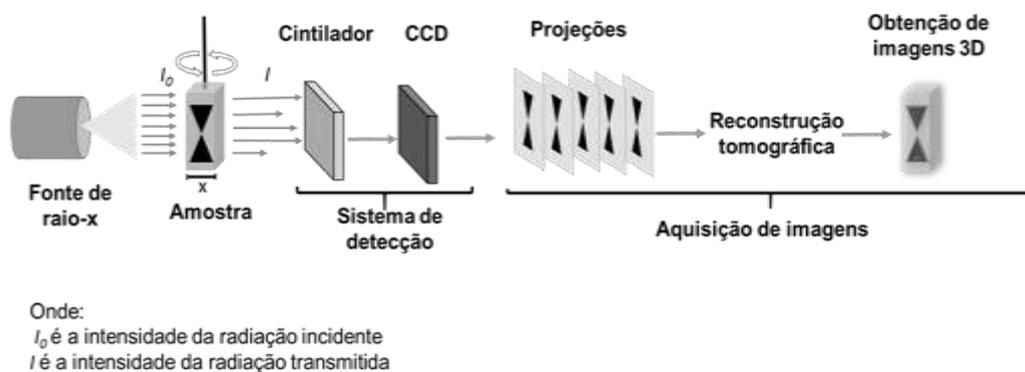


Figura 13 - Ilustração esquemática dos processos de microtomografia de raios-X (μ CT) [35].

O material (amostra) é colocado em uma mesa giratória posicionada entre uma fonte de raios-X e um sistema de detecção; os raios-x emitidos incidem na amostra, e cada tipo de substância presente nela interage de maneira diferente com as ondas eletromagnéticas que podem ser absorvidas ou espalhadas pelo meio. Essa interação é diretamente proporcional à densidade do material, de modo que, materiais com maior densidade tem facilidade de absorver ou espalhar mais radiação ou seja, a amostra provoca a atenuação (redução) da radiação em consequência de materiais de diferentes densidades [35, 36].

Os equipamentos de microtomografia são constituídos basicamente por: uma fonte de raio-X, um sistema de rotação e um sistema de detecção. O sistema de detecção é formado por um cintilador, responsável pela conversão da radiação em luz, que é detectada por uma câmera CCD (Charge Coupled Device), gerando projeções 2D em diferentes tons de cinza [34].

Apesar da maioria das aplicações da μ CT ser na área de medicina, também é utilizada em diversos estudos direcionados à caracterização tridimensional de diversos tipos de materiais. O uso da técnica abrange desde a área aeroespacial, metalúrgica, química, na caracterização de compósitos e até mesmo na área da botânica, facilitando o conhecimento e investigação de estruturas interna e externas da parede celular vegetal. A técnica de μ CT vem ganhando grande destaque no estudo da fisiologia, morfologia e composição estrutural de vegetais [35, 36].

Outa et al. [37] utilizaram a técnica de μ CT para caracterizar e comparar fibras vegetais de bambu e de cana de açúcar após o tratamento de mercerização (10% NaOH) e ensaios mecânicos. As imagens 3D permitiram reconhecer os principais tecidos dos vegetais (xilema, tilose e parênquima), identificando a diferença na proporção entre eles na estrutura interna das fibras. Foi possível discernir que as fibras de bambu apresentaram proporção bem maior de xilema (função estrutural), quando comparadas às fibras de cana de açúcar, o que comprova o fato do bambu ter uma resistência maior à tração que a fibra de cana. As microtomografias das fibras de bambu e de cana de açúcar podem ser vistas nas Figura 14 e Figura 15, respectivamente:

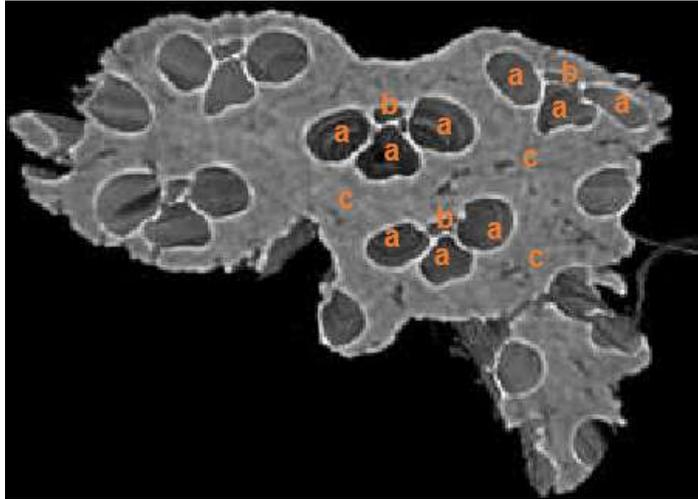


Figura 14 - Imagem de μ CT-3D do bambu, ilustrando: a) xilema; b) floema; c) parênquima [33].

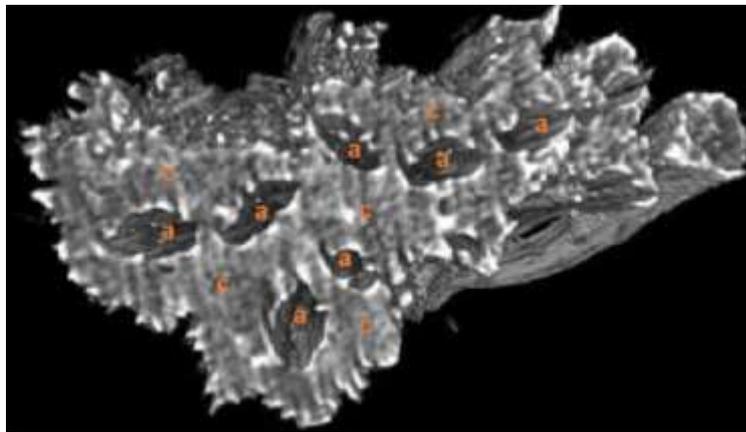


Figura 15 - Imagem de μ CT-3D da cana de açúcar, ilustrando: a) xilema; b) floema; c) parênquima.

Martins [35], utilizou a técnica de μ CT para avaliar e identificar as estruturas internas do bambu após impregná-las com nanopartículas de prata como potencial antifúngico. As imagens 3D permitiram o reconhecimento de diferentes tecidos presentes na matriz vegetal do bambu e também suas concentrações, variação de densidade das estruturas identificadas em escala de cinza, distinguindo os vasos do protoxilema, metaxilema e do tubo crivado do floema em tons escuros, representando as regiões onde a radiação incidente não foi atenuada, decorrente da baixa densidade do tecido ou até sendo espaços vazios, e também feixes de fibras ao redor dos vasos do protoxilema, metaxilema e floema em tons de cinza claro, resultante da maior densidade do tecido, como pode ser visto na Figura 16 abaixo:

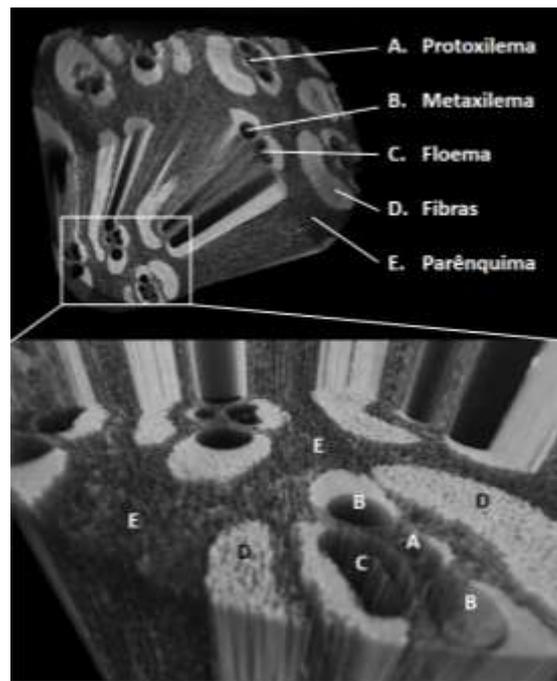


Figura 16 - Imagem de μ CT-3D do bambu, seção 5x5x5 mm, ilustrando: A) Protoxilema; B) Metaxilema; C) Floema; D) Fibras; E) Parênquima [35].

Belini et al. [38] utilizaram a μ CT para caracterizar a estrutura macro e microscópica da madeira das espécies *Amburana cearensis* e de *Pinus sp.* A análise permitiu a visualização dos vasos do parênquima longitudinal, radial, das fibras, dos anéis de crescimento e canais de resina. Foi possível identificar a orientação das fibras (tecido de sustentação) constatando que elas possuem a parede espessa, são estreitas e possuem o lúmen reduzido (Figura 17). As imagens em boa qualidade permitiram avaliar quantitativamente as dimensões e porcentagens relativas aos tecidos e células que constituem o lenho, além de uma análise dinâmica em relação ao ataque de fungos xilófagos na madeira.

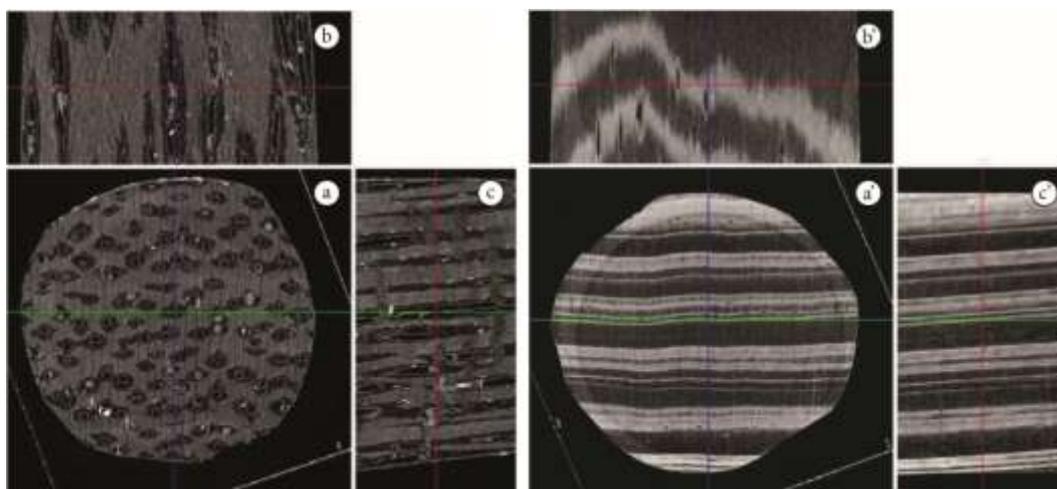


Figura 17 – Imagem de μ CT da estrutura anatômica do plano transversal (a, a') e dos respectivos planos longitudinais tangencial (b, b') e radial (c, c') da madeira de *Amburana cearensis* e de *Pinus sp.*, respectivamente. As duas linhas de orientação cruzada percorrem o eixo longitudinal da amostra de madeira projetando as imagens sequenciais dos planos transversal e longitudinais radial e tangencial.

2.4.2. Microscopia Confocal de Varredura a Laser

O aperfeiçoamento da microscopia óptica proporcionou a compreensão de inúmeras estruturas celulares. A microscopia confocal de varredura a laser (CLSM – Confocal laser scanning microscopy) obteve destaque por ser uma técnica não destrutiva, capaz de gerar imagens com alta resolução espacial, permitindo obter melhor compreensão de estruturas, tecidos e células, antes nunca observadas [39].

O microscópio confocal tem como vantagem a capacidade de gerar imagens plano a plano. Isso é possível devido ao “pinhole”, um orifício responsável por convergir a radiação refletida/emitida pela amostra para o sistema de detecção, eliminando a luz procedente de objetos fora do plano focal. Esse sistema aumenta o contraste e a resolução das imagens, facilitando a obtenção de sinais mais nítidos, o que simplifica a aquisição de imagens bi- e tridimensionais (2D e 3D) [40]. A Figura 18 mostra o funcionamento básico do sistema confocal.

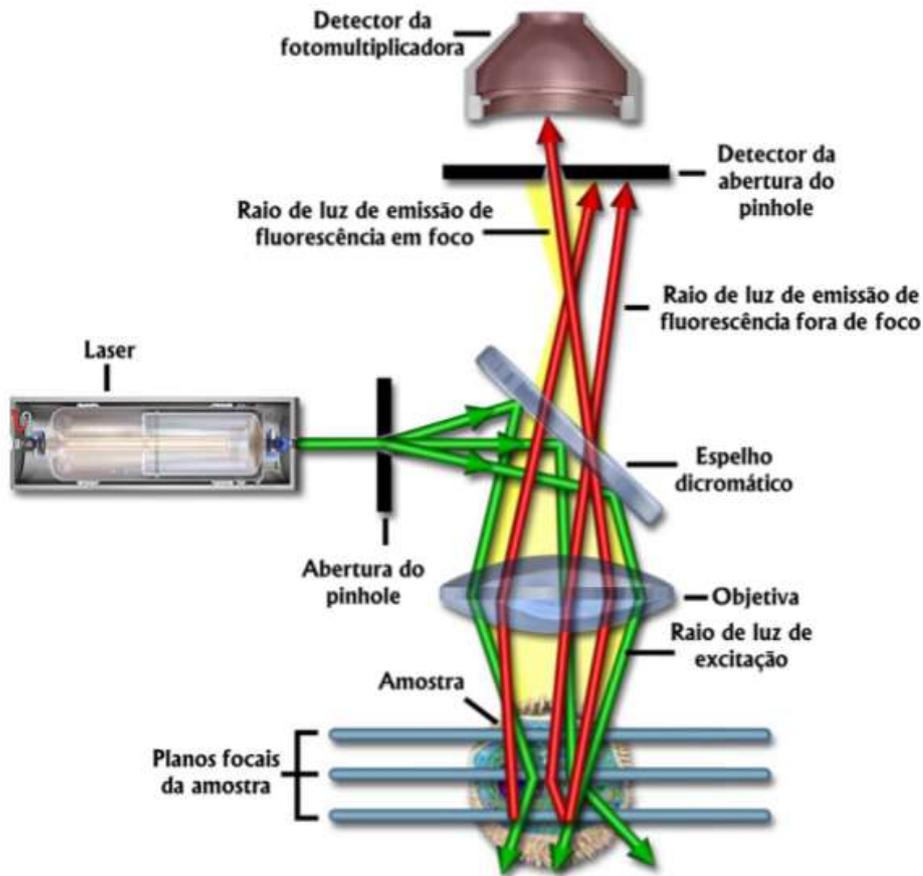


Figura 18- Esquema do funcionamento de um microscópio confocal [39].

A técnica confocal se utiliza de um laser que varre a amostra, provocando a excitação de elétrons no seu estado fundamental (estado de mais baixa energia) até níveis eletrônicos mais energéticos. Quando esses elétrons retornam ao seu estado de origem, liberam radiação em frequências e comprimentos de onda característicos, conhecida como fluorescência [40].

A fluorescência é fonte de inúmeras informações, desde estruturas químicas, bioquímicas e fisiológicas [41]. Evidentemente, nem todos os corpos emitem fluorescência característica, nesse caso, quando se deseja identificar uma zona específica de uma amostra, são utilizados marcadores celulares, conhecidos como fluoróforos ou fluorocromos [35]. Esses marcadores são compostos químicos que ao serem excitados por um feixe laser passam para um estado de maior energia através de uma mudança em sua conformação, interagindo com moléculas afins ao seu redor. Imediatamente, a energia do estado excitado é dissipada e o elétron passa para um estado de menor energia, essa diferença energética é emitida em

forma de fóton. Este é detectado e convertido em corrente elétrica, gerando a imagem no monitor [41].

Os fluorocromos apresentam espectros de excitação e emissão bem distintos, são moléculas muito específicas para cada tipo de grupo funcional presente na célula e dependem diretamente do ambiente químico, principalmente do pH [35, 39].

Diversos fluorocromos têm sido desenvolvidos para aplicações na microscopia de fluorescência. O calcoflúor White é um exemplo de fluorocromo bastante utilizado na detecção rápida de substâncias presentes em leveduras e fungos, mesmo quando em pequenas quantidades, por ser de fácil manuseio e bastante sensível [42]. Sua faixa de emissão de fluorescência tem compatibilidade com os polissacarídeos $\beta(1-3)$ e $\beta(1-4)$, respectivamente polímeros de celulose e quitina presentes nas paredes da célula vegetal. Quando a luz é gerada por uma fonte de excitação de 350nm apresenta faixa de emissão de fluorescência compreendida entre 375 nm e 425nm, colorindo a parede celular com um tom de azul ciano [43].

A estrutura química do fluorocromo calcoflúor white pode ser vista na Figura 19, abaixo:

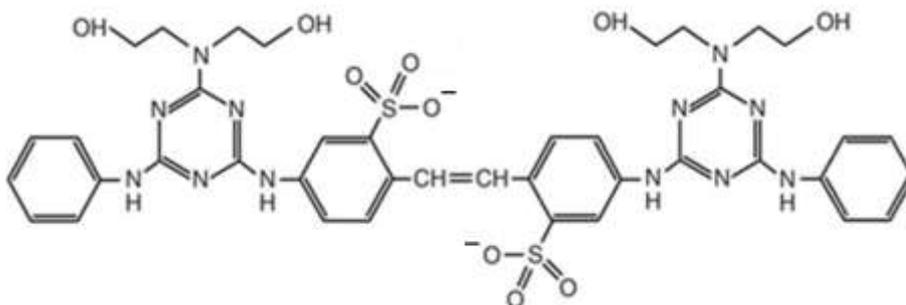


Figura 19 - Estrutura química do fluorocromo calcoflúor White com afinidade para celulose [35].

Kerstens et al. [44] conseguiram determinar a orientação das cadeias de celulose na parede celular da *Nicotiana tabacum* utilizando o fluorocromo congo Red, específico para celulose, que emite tom vermelho muito intenso. O uso da CLSM permitiu uma análise semi-quantitativa da orientação das fibrilas de celulose, preferencialmente próximas ao eixo perpendicular da célula, além da análise de outras camadas muito finas. Neste trabalho, a eficiência do congo red

foi comparada ao calcoflúor White. Ambos foram detectados igualmente, embora a coloração azul ciano do calcoflúor tenha sido observada imediatamente. Apesar de eficiente, o calcofluor White necessita de excitação UV e o microscópio confocal utilizado nesta pesquisa comportava um conjunto básico de lasers sendo mais compatível às características de absorção do congo red. Foi possível observar que a intensidade da fluorescência foi mais alta quando o vetor elétrico de iluminação estava paralelo à orientação preferencial das fibrilas de celulose, como pode ser visto na Figura 20.

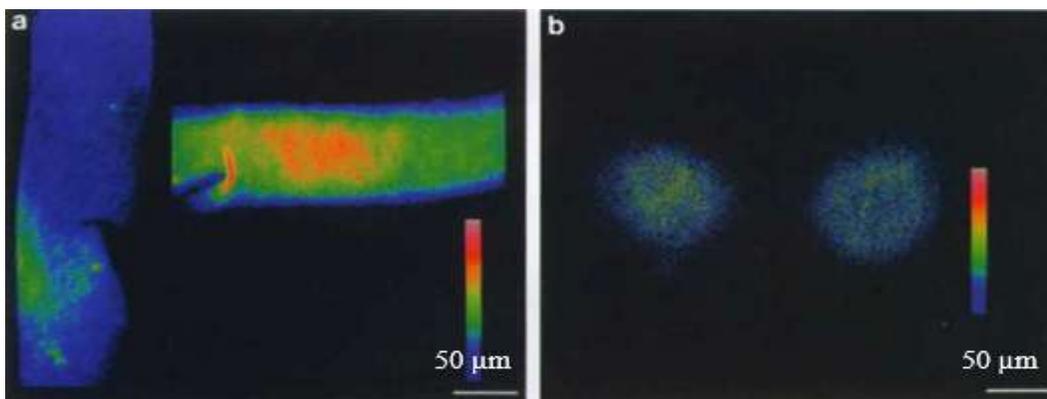


Figura 20 – Imagens de CSLM de células coradas com congo red; campo elétrico do laser vertical nas figuras; baixas (azul) e altas (vermelho) intensidades. a) células de forma alongada; à esquerda: eixo celular paralelo ao vetor elétrico; à direita: célula girada 90° ; b) células de forma esférica; à direita: mesma célula do lado esquerdo girada 90° . Adaptado de [44].

A CLSM também foi utilizada por Alves [45] para obter imagens 3D em alto contraste de fibras lignocelulósicas de eucalipto, comparando o estado da superfície vegetal das fibras em estado bruto e após o tratamento com ácido e/ou enzimas. Contudo, apesar da lignina ter característica autofluorescente e seus picos de intensidade estarem relacionados à sua distribuição na estrutura celular, neste trabalho não foi possível observar nenhuma variação significativa em sua intensidade, provavelmente devido à alta sensibilidade de absorção da molécula de lignina. Todavia, foi possível visualizar, através das imagens de um corte transversal da fibra de eucalipto isolada, que a lignina se concentrava nas paredes da célula, que a fibra era oca e apresentava geometria tubular. Também foi possível analisar a superposição de planos confocais, gerando uma imagem 3D final, como pode ser visto na Figura 21 a seguir:

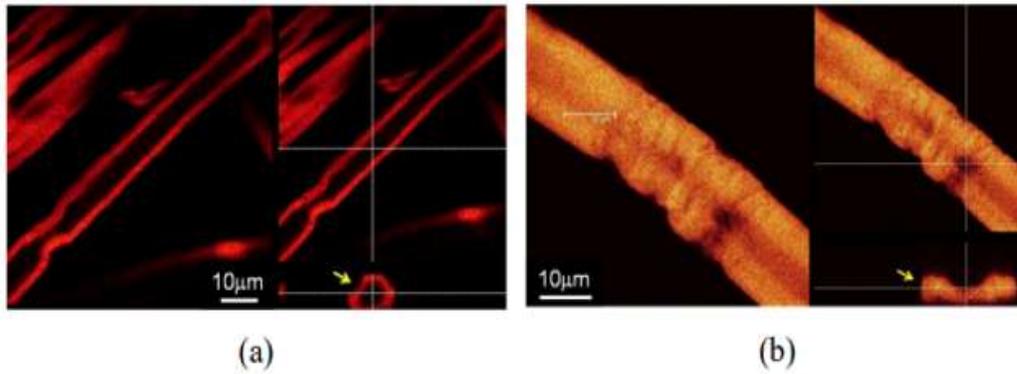


Figura 21 – a) Imagens CLSM da superfície da fibra de eucalipto isolada evidenciando corte transversal (fibra oca e tubular); b) Imagem 3D da superfície da fibra pré-tratada com ácido e enzima (FETA) e corte transversal da região de estrangulamento. Adaptado de [45].

Martins [35] analisou a estrutura da fibra de bambu impregnando-a com os fluorocromos calcoflúor White e auramina O, no intuito de detectar a celulose e a lignina respectivamente. Segundo Martins, a lignina é um composto fenólico autofluorescente, porém ao ser analisada juntamente com a celulose, existe a hipótese dessa autofluorescência ser mascarada. Sendo assim, o marcador auramina O foi utilizado para marcar a lignina da superfície da fibra com coloração amarela. A Figura 22 a seguir mostra os resultados obtidos mediante CLSM do feixe vascular do bambu.

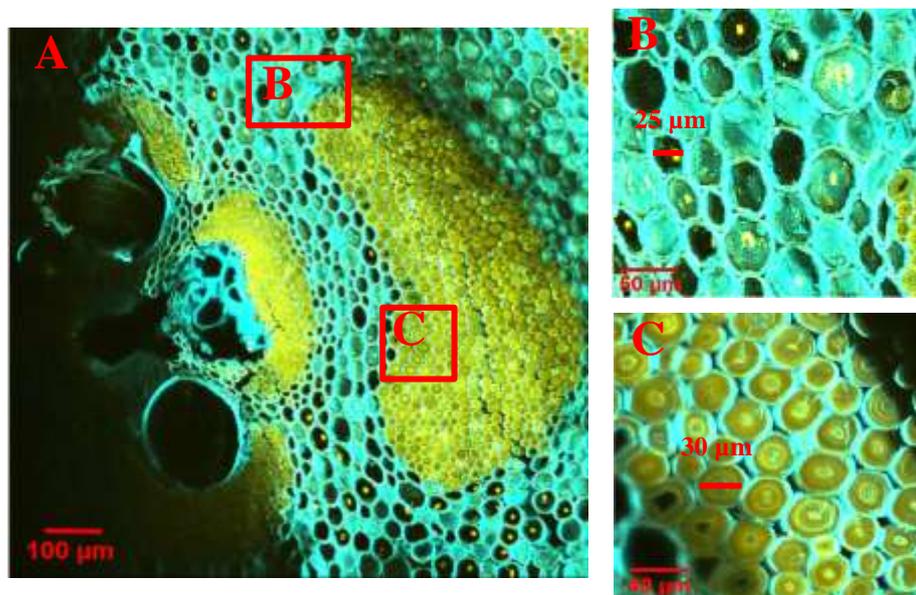


Figura 22 - Imagem obtida por CLSM da seção transversal do bambu identificando a celulose (azul ciano) e lignina (amarelo). A) Feixe vascular; B) Imagem expandida do parênquima; C) Imagem expandida do feixe de fibras [35].

3 Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta de forma detalhada os principais métodos experimentais utilizados nesta pesquisa, assim como os reagentes, técnicas e equipamentos usados.

3.1. Obtenção das Fibras de Piaçava

As fibras de piaçava foram obtidas a partir do utensílio doméstico de limpeza (vassoura), adquirida exclusivamente para esta pesquisa num supermercado da cidade do Rio de Janeiro. O aspecto geral da vassoura é mostrado na Figura 23. A maioria das fibras tem comprimento variando entre 10 e 13 cm, com seções transversais que variam bastante em relação a forma e tamanho.



Figura 23 - Aspecto geral da vassoura com fibras de piaçava.

3.2. Tratamento Superficial das Fibras de Piaçava

Para o tratamento de mercerização, foram utilizadas fibras de piaçava cortadas com comprimento variando de 3 a 5 cm. Em seguida, as fibras foram imersas durante duas horas à temperatura ambiente numa solução aquosa de

NaOH (grau analítico) 10 %, como pode ser visto na Figura 24. Após esse tempo, as fibras foram retiradas da solução reagente e lavadas com água corrente da torneira, repousando por mais três horas no recipiente com água para remoção de qualquer resíduo da soda cáustica. A água do recipiente foi renovada e as fibras foram imersas por mais 30 minutos, sendo acompanhado o pH da água, que foi sempre próximo de 7 (pH neutro), confirmando que o método de lavagem foi eficaz. Em seguida, as fibras foram removidas do recipiente e secas na estufa à temperatura de 60 °C durante 12 horas.



Figura 24 - Fibras de piçava imersas na solução de NaOH 10 %.

3.3. Metodologia

Com a finalidade de avaliar o possível comportamento das fibras de piçava como material reforço, é fundamental o processo de caracterização de suas propriedades. Deste modo, foram realizadas várias análises referentes às fibras em estado bruto e após o tratamento superficial de mercerização. A alteração superficial das fibras foi observada a partir das técnicas de microtomografia computadorizada (μ CT), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia confocal de varredura a laser (CLSM), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX).

3.3.1. Microtomografia Computadorizada de Raios-X da Piaçava

Foram caracterizadas pelo método não destrutivo de μ CT, as superfícies de uma amostra de fibra de piaçava em estado bruto e uma amostra de fibra mercerizada, ambas com 4 cm de comprimento, como mostra a Figura 25.



Figura 25 – Fibra de piaçava localizada no porta-amostras entre a fonte de raios-x e o detector do microtomógrafo.

As fibras foram analisadas no microtomógrafo de raios X modelo Zeiss–XRadia 510 Versa, localizado no Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC–Rio, mostrado da Figura 26. Segundo o manual do equipamento, este possui uma fonte de raios-x, um porta-amostras apoiado sobre uma mesa giratória, um detector acoplado a uma câmera CCD e lentes ópticas de 4X, 20X e 40X, podendo atingir uma resolução espacial de 0,7 μ m, com voltagem variável entre 30 e 160 kV e potência máxima de 10 W [46].



Figura 26 – Microtomógrafo de raios X modelo Zeiss–XRadia 510 Versa.

Para a realização das análises, as amostras de fibra de piaçava em estado bruto e mercerizada foram acopladas no porta-amostras e analisadas segundo as diferentes condições de aquisição, listados na Tabela 3. As imagens foram processadas através de *software* de reconstrução XMReconstructor – ConeBeam – 11.04779.16251, da ZEISS.

Tabela 3 – Parâmetros de aquisição utilizados na análise da piaçava em estado bruto e mercerizada.

Parâmetros	Piaçava bruta	Piaçava tratada
Objetiva	4x	4x
Pixel (μm)	2.5258	3.0192
Voltagem (kV)	40	40
Potência (W)	3	3
Tempo de exposição (s)	5.8	1.8
Número de projeções	1601	1601
Binning	2	2
Filtro	Air	Air

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura da Piaçava

Foram utilizadas amostras de fibras de piaçava natural e mercerizada, ambas com 0,5 cm de comprimento, sendo fixadas no porta-amostras do MEV com auxílio de uma fita adesiva condutora. As fibras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura modelo TM-1000, do fabricante HITACHI, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da PUC-Rio, mostrado na Figura 27. O equipamento foi operado a 15.0 kV em vácuo, com distância de trabalho de 6.01 mm, usando o detector de elétrons retroespalhados, gerando resolução de 265,63 nm.



Figura 27 – Microscópio eletrônico de varredura TM – 1000.

3.3.3. Microscopia Confocal de Varredura a Laser da Piaçava

As análises por CLSM (Confocal Laser Scanning Microscopy) foram realizadas no Laboratório de Botânica Estrutural do Instituto de Pesquisas do Jardim Botânico. Foram utilizadas amostras de fibras de piaçava em estado bruto e já mercerizadas, ambas com 1 cm de comprimento. As amostras foram imersas em água destilada por 15 dias e armazenadas em local arejado, para seguir com o processamento histológico.

O processamento histológico consiste na remoção de todo e qualquer líquido remanescente na parede vegetal e na adição de resina ao tecido, no intuito de

preservar ao máximo as características da célula, tornando o material rígido, afim de facilitar a obtenção das secções pelo micrótomo. Esse procedimento seguiu as seguintes etapas: fixação, desidratação, infiltração, emblocamento, corte em micrótomo e coloração [47].

A primeira etapa consiste no processo de fixação das fibras, realizado no intuito de interromper os processos metabólicos das células, desde a morte celular por autólise, até sua degradação pela ação de microorganismos [47]. As fibras foram imersas numa solução de glutaraldeído 2,5 % em tampão fostato de sódio 0,1 M, pH 6,8 e ficaram armazenadas por 7 dias, tempo este escolhido para se obter máxima penetração do reagente no material.

Em seguida foi realizado o procedimento de desidratação, que teve por objetivo retirar toda água remanescente do tecido vegetal, afim de facilitar a penetração da historesina (Historesina Leica) no interior das células [47]. O procedimento de desidratação indicado pelo fabricante é a série etanólica, onde as fibras já previamente fixadas foram imersas numa sequência cada vez mais concentrada de álcool etílico (10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % até 100 %) até a desidratação completa do material, permanecendo 1 hora em cada etapa.

O procedimento de infiltração do tecido vegetal pela historesina tem a função de dar sustentação às células durante o processo de seccionamento do material vegetal, mantendo sua forma e estrutura. Este processo ocorre em duas etapas: pré-infiltração e infiltração [47].

Na etapa de pré-infiltração utilizou-se a solução de infiltração historesina Leica: composta por um kit com resina básica e o ativador da historesina (Figura 28) com álcool etílico absoluto, na proporção de 1:1. As fibras ficaram imersas por 72 horas nesta etapa.



Figura 28 – Solução de historesina Leica: resina básica e o ativador da historesina.

Em seguida, realizou-se a etapa de infiltração, onde ocorre a troca da solução de pré-infiltração (que contém álcool) para a solução de infiltração pura (resina pura). O material ficou imerso por 72 horas nessa solução, para posteriormente o processo de emblocamento.

A etapa de emblocamento consiste na formação de blocos a partir da historesina polimerizada e o tecido vegetal. Nessa etapa foi utilizado 1 mL de historesina junto a 0,66 mL da solução de hardener (solução endurecedora), utilizada como catalizador para polimerizar a resina, solidificando o material (Figura 29).



Figura 29 - Materiais utilizados para emblocamento.

Em seguida, essa solução foi inserida num bloco modelador de polietileno, onde a fibra foi orientada no sentido vertical com auxílio de uma pinça, durante

20 minutos, até polimerizar por completo. O material já emblocado pode ser visto na Figura 30 abaixo.

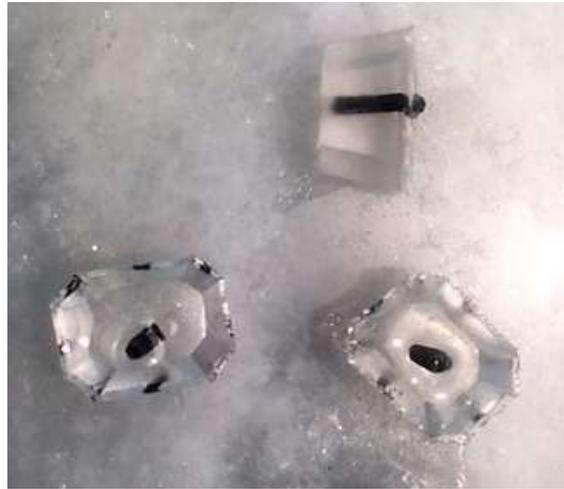


Figura 30 – Fibras de Piaçava emblocadas em historesina.

Os blocos de historesina foram fixados com cola super bonder num bloco de madeira para facilitar o encaixe do material no suporte do micrótom.

Os cortes a serem analisados no microscópio são finos, uniformes e transparentes. Foi utilizado um micrótom rotativo semimotorizado modelo Leica Biosystems RM2245 (Figura 31). Os cortes foram realizados com auxílio de uma navalha de tungstênio descartável, que seccionou cortes bem finos na espessura de 8 μm .



Figura 31 – Micrótom modelo Leica Biosystems RM2245.

Após a obtenção das secções, os mesmos foram colocados sobre gotículas de água previamente depositadas em lâminas histológicas, como pode ser visto na Figura 32, até que houvesse a distensão dos cortes (quando ficam translúcidos). Em seguida, as lâminas foram depositadas numa placa aquecedora para secagem da água, permitindo a aderência das secções de historesina na lâmina de vidro.

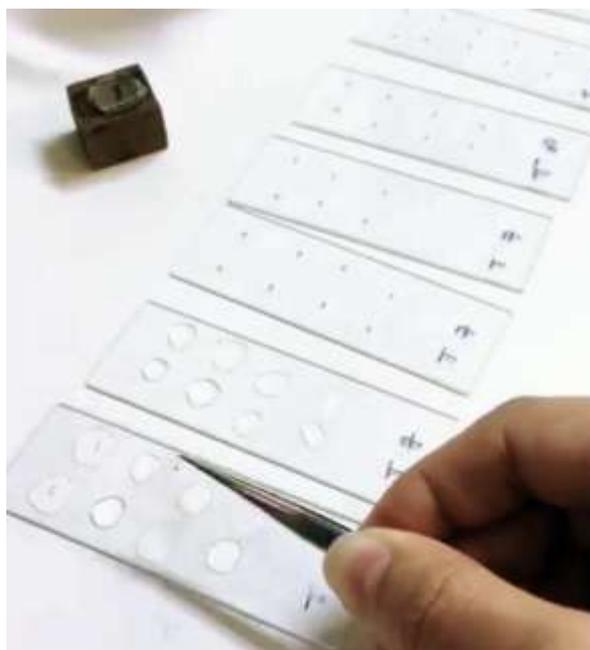


Figura 32 – Deposição das secções de historesina sobre lâminas histológicas.

Os melhores cortes foram selecionados através de um microscópio óptico operando em campo claro, Olympus BH-2 ou BX-50, e seguiram para a etapa de coloração.

Como já foi dito anteriormente, a lignina é um composto de característica autofluorescente ($\lambda_{\text{emissão}} = 405 \text{ nm}$), não sendo necessário a utilização de marcadores para detectá-la pela CLSM, ao contrário da celulose, que não emite fluorescência. Em vista disso, os cortes de piaçava em estado bruto e mercerizados foram tratados por 12 horas com o fluorocromo específico da celulose, o calcoflúor White 0,1 mg/mL, e foram analisados no microscópio confocal de varredura a laser modelo Leica, segundo a Figura 33. Foram utilizadas as lentes objetivas de 40X, lasers de excitação de 405 nm. As imagens foram adquiridas detectando-se os comprimentos de onda de emissão do fluorocromo calcoflúor white a 410-415 nm. As imagens foram tratadas a partir do *software* Leica Application Suite.



Figura 33 - Microscópio confocal de varredura a laser com sistema de varredura espectral com detecção de autofluorescência e deconvolução de imagens.

3.3.4. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da piaçava

O FTIR foi utilizado com o propósito de identificar os principais grupos e compostos funcionais presentes na superfície das fibras. As fibras de piaçava em estado bruto e mercerizadas foram processadas em moinho de facas SOLAB SL-30 por cerca de 10 minutos, até se obter um pó fino. O pó de fibras foi misturado ao composto sólido brometo de potássio (KBr) e foi triturado novamente com auxílio de almofariz e pistilo até a obtenção de uma mistura homogênea. Em seguida, a mistura foi prensada na prensa Atlas T8, fabricante Spepac, localizada no Laboratório de Caracterização Química da PUC-Rio, mostrada na Figura 34.



Figura 34 – Equipamento de prensar Atlas T8, Spepac.

A pastilha de característica translúcida, elaborada com brometo de potássio pode ser visualizada na Figura 35:



Figura 35 – Pastilha de KBr e fibra de piaçava para FTIR.

O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 400, versão 10.03.09 (Figura 36) com uma resolução de 4 cm^{-1} , operando com velocidade de varredura $0,2\text{ cm/s}$, na região de espectro do infravermelho entre $400\text{ e }4000\text{ cm}^{-1}$.



Figura 36 - Espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 400.

4 Resultados e Discussão

Neste tópico serão apresentados os resultados e discussões referentes às características morfológicas e ao aspecto superficial das fibras lignocelulósicas da *Attalea funifera* Martius em estado bruto e após o tratamento de mercerização através das técnicas descritas no capítulo anterior.

4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da análise por MEV foi possível observar com mais detalhes o aspecto geral da superfície da fibra de piaçava em estado bruto. Na Figura 37 observa-se que a superfície da fibra está recoberta por uma camada que contém diversos resíduos distribuídos aleatoriamente, supostamente matéria orgânica. Além da presença de vários elementos esféricos em protrusão (indicados pelas setas vermelhas), concentrados em várias regiões ao longo da fibra.

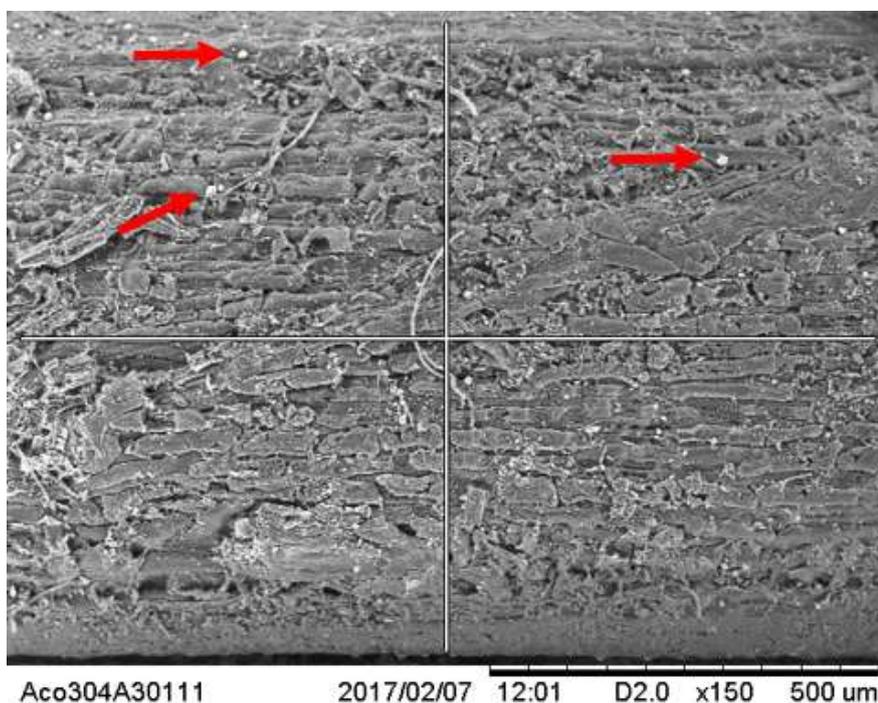


Figura 37 - Aspecto geral da superfície da fibra de piaçava em estado bruto.

A matéria orgânica foi reportada na literatura [5, 6, 32, 33] como uma mistura de detritos provenientes do processo extrativo das folhas da piaçaveira juntamente com vários componentes derivados do próprio metabolismo do vegetal como: ceras, gorduras, óleos, ácidos graxos, dentre outros. Os corpos esféricos em protrusão (Figura 38), foram mencionados anteriormente [22, 23, 30, 31, 32, 33] como partículas ricas em sílica (SiO_2) normalmente alocadas em cavidades individuais e distribuídas ao longo da superfície fibrilar, sendo frequentes em espécies de palmeira do gênero *Attalea* [23, 48].

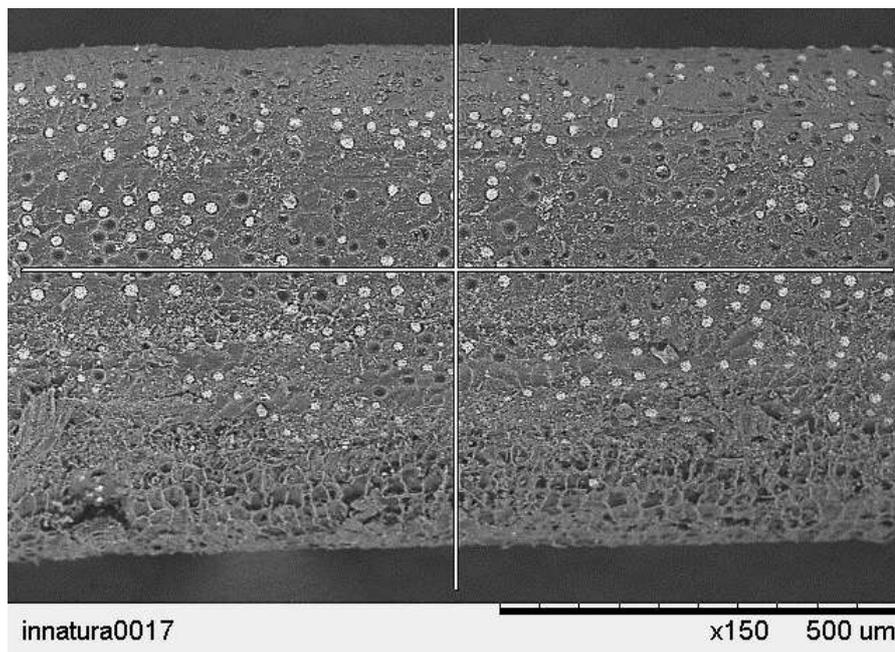


Figura 38 - Imagem por MEV da superfície externa da fibra em estado bruto com protusões ricas em sílica.

Estudos de anatomia botânica realizados por Tomlinson [48], indicam que o acúmulo de corpos silicosos está relacionado à rigidez das folhas e dos caules em diversas espécies de palmeiras, sendo encontrados em todas as partes do vegetal, exceto nas raízes. As incrustações são formadas a partir dióxido de silício hidratado ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e se localizam em células especializadas denominadas de “stegmata”, células que podem assumir diversas formas, responsáveis pela biossíntese vegetal e próprias para acúmulo desse tipo de elemento.

Na Figura 39, as stegmatas estão dispostas em fileiras por toda a extensão superficial da fibra. Essas células apresentam parede circular compacta com uma

cavidade individual, onde estão fixados os corpos de sílica, estes de formato esférico e com espículas semelhantes a espinhos [48].

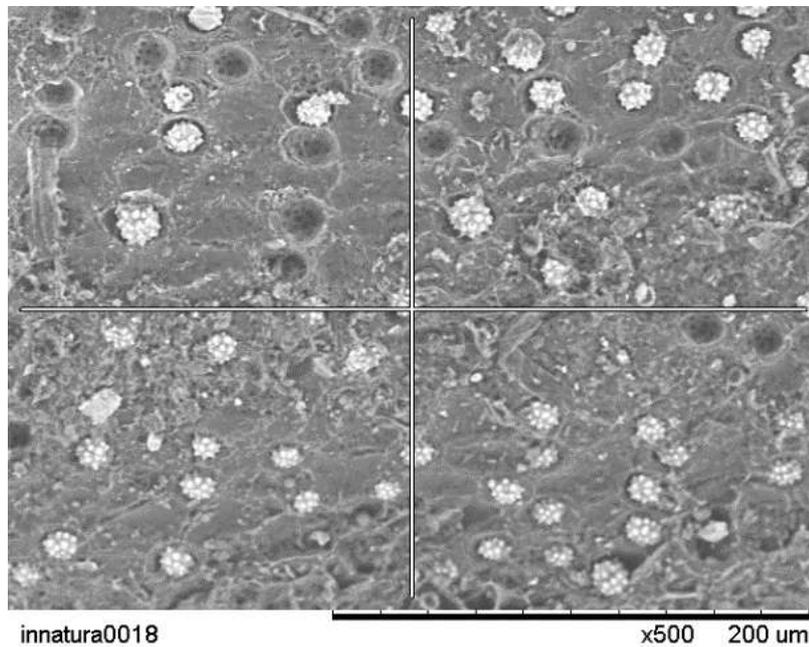


Figura 39 - Células stegmata contendo óxido de silício no seu interior.

Na Figura 40 a seguir, é possível comprovar que o tratamento de mercerização com NaOH 10 % provocou alterações visíveis na estrutura externa das fibras.

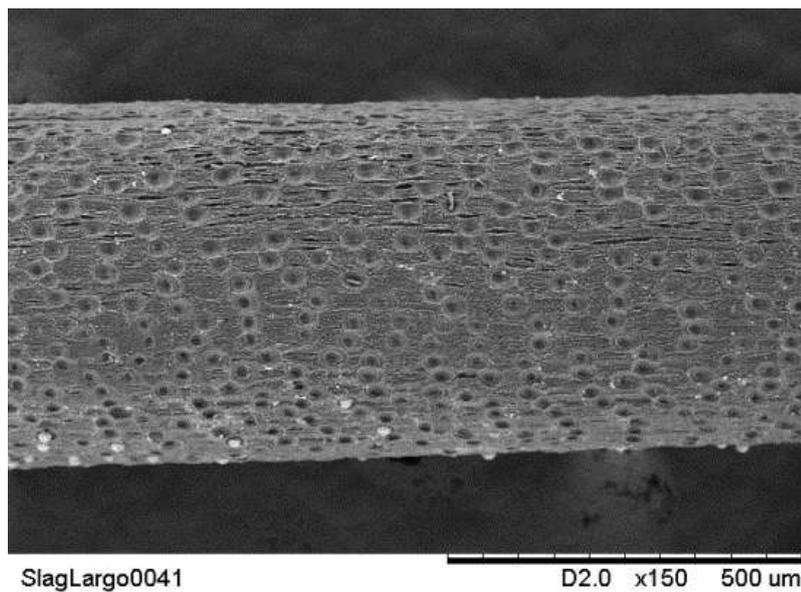


Figura 40 - Imagem por MEV da fibra de piaçava após o tratamento de mercerização NaOH 10 %.

Após o tratamento alcalino, observou-se que houve uma limpeza profunda na superfície das fibras. A estrutura interna da fibra ficou mais exposta após o tratamento, deixando em evidência um aspecto superficial poroso, repleto de numerosas cavidades vazias (Figura 41) de onde os corpos de sílica foram removidos [22, 23].

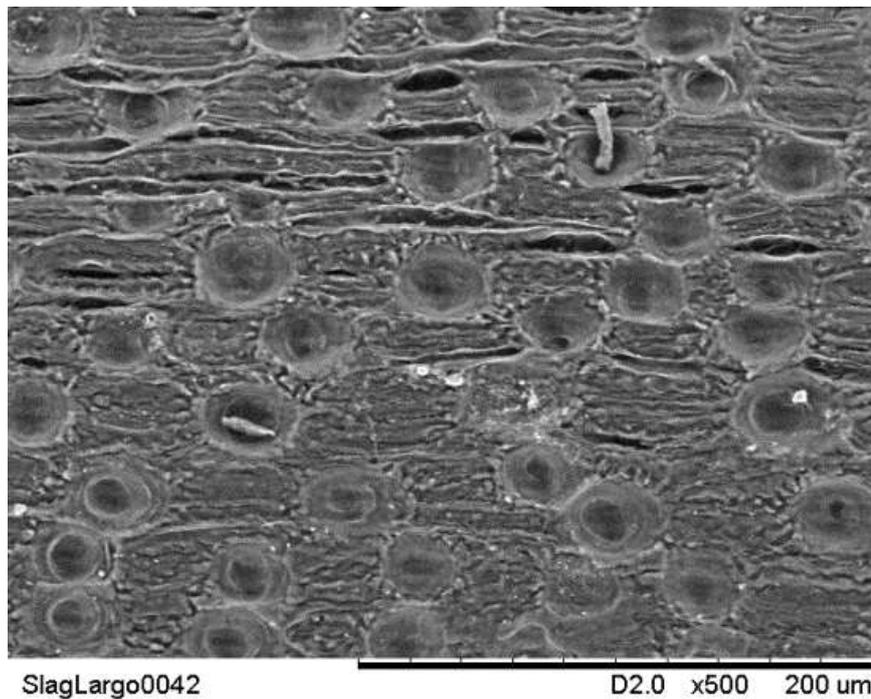


Figura 41 - Imagem por MEV da fibra de piaçava após o tratamento de mercerização NaOH 10 %.

Segundo Ray [29], o tratamento alcalino atua na remoção parcial de lignina, exercendo maior efeito sobre a estrutura da hemicelulose. A remoção dos ligantes estruturais da parede vegetal, principalmente a hemicelulose, causa o processo de desfibrilação, onde as fibras ficam mais expostas e mais soltas [27, 28]. Na Figura 42 verifica-se que a topografia da superfície ficou mais rugosa após a retirada das impurezas, proporcionando uma superfície de contato maior e mais uniforme, fator que contribui para a ancoragem mecânica da fibra pela matriz em um compósito [27]. A aparência mais rugosa está relacionada ao tratamento químico que supostamente removeu componentes menos estáveis como a hemicelulose, lignina, ceras graxas e óleos naturais de menor peso molecular [1, 22, 33].

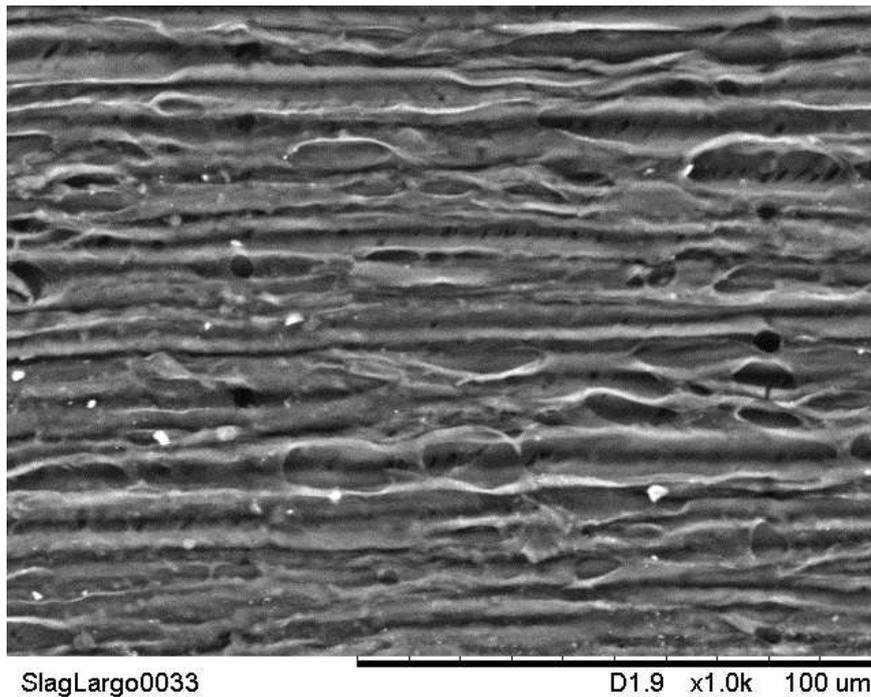


Figura 42 - Imagem por MEV da topografia rugosa da fibra.

Apesar de aparentarem estar bem aderidos à superfície, os corpos em protrusões não são perfeitamente ligados ao vegetal, podendo ser facilmente removidos quando submetidos a processos de abrasão, esforço mecânico, ataques químicos ou até simples lavagem com água [48, 49]. Quando aliados à matéria orgânica, óleos, ceras e outros polissacarídeos presentes ao longo da fibra, podem influenciar diretamente no desempenho mecânico do compósito, dificultando a aderência da resina polimérica quando em contato com a parede vegetal [23, 30, 31, 32, 33].

Elzubair et al. [23] e Monteiro et al. [49] relataram o fácil desprendimento das protrusões em fibras de piaçava logo no início do processo de extração e armazenamento. Tal processo corrobora a instabilidade dessas partículas, já que é possível observar stegmatas com cavidades vazias, ao mesmo tempo que outras estão cheias de material silicoso na fibra em estado bruto.

4.2. Microtomografia Computadorizada (μ CT)

Através da análise por μ CT foi possível obter imagens 3D e 2D das superfícies das fibras de piaçava em estado bruto e mercerizada, sendo possível

identificar algumas estruturas a partir de suas densidades, diferenciadas pela variação dos tons de cinza [35].

Observa-se a partir da Figura 43 que a fibra em estado bruto apresenta uma superfície repleta de incrustações de sílica, posicionadas ao longo da fibra. As incrustações foram identificadas em tons de cinza claro que, conforme a técnica, correspondem a áreas onde ocorreu maior atenuação da radiação incidida, devido a maior densidade desse material na camada externa do vegetal [35].

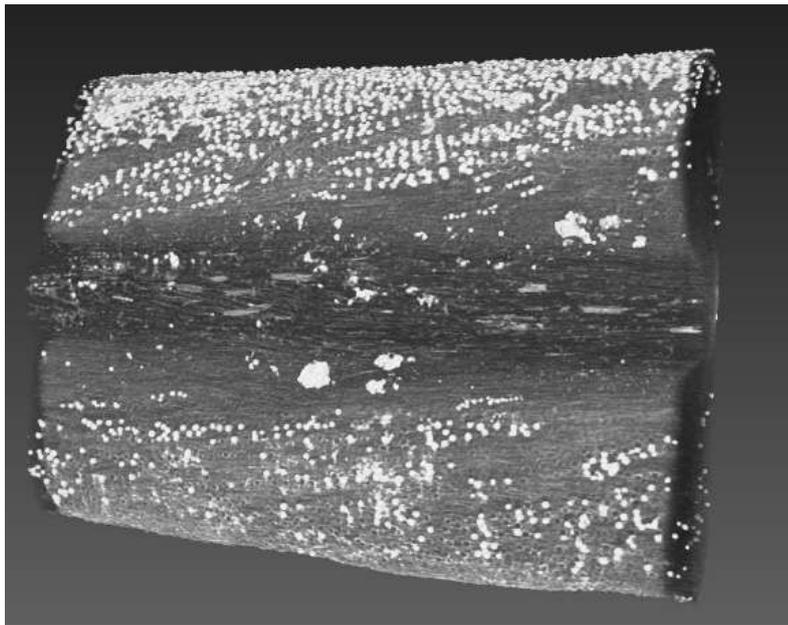


Figura 43 - Imagem de μ CT da fibra de piaçava em estado bruto com incrustações de sílica em tons de cinza claro.

O tratamento alcalino a 10 % NaOH removeu quase por completo as protrusões de sílica, deixando a superfície da fibra limpa e uniforme, como pode ser visto na Figura 44.

Segundo Silva et al. [34], zonas mais escuras representam áreas onde a radiação incidente não foi atenuada ou estava abaixo do limite de detecção do tomógrafo, indicando compartimentos vazios. A Figura 45 mostra uma comparação entre as fibras natural e mercerizada em planos diferentes, observa-se na zona escura central (indicada por setas vermelhas), compartimentos vazios correspondentes aos elementos de vaso do xilema do vegetal [22].

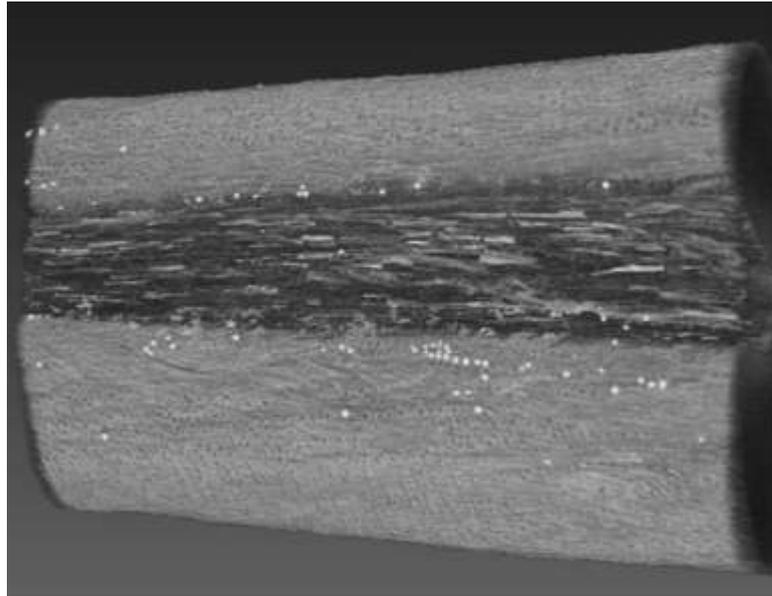


Figura 44 - Imagem de μ CT da fibra de piçava após o tratamento de mercerização.

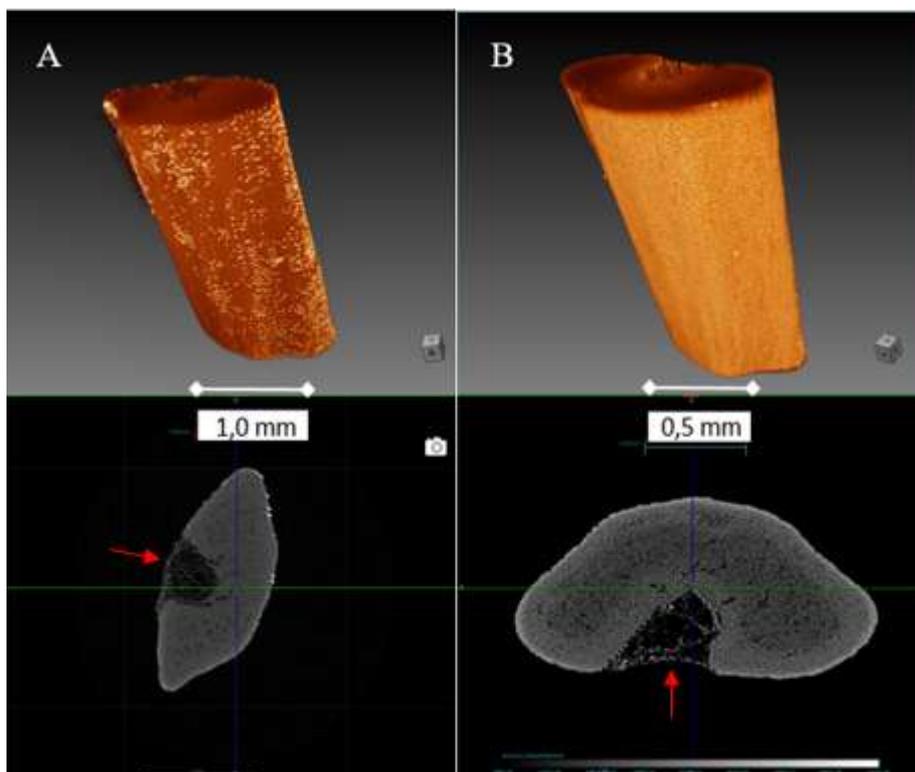


Figura 45 - Imagem de μ CT da fibra de piçava A) em estado bruto B) após o tratamento de mercerização;

4.3. Espectroscopia do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de observar os principais componentes presentes na estrutura química das fibras de piaçava: lignina, celulose e hemicelulose [10]. Os espectros na região do infravermelho das fibras de piaçava no estado natural e mercerizadas são mostrados na Figura 46. Ao se comparar o perfil desses espectros, é possível verificar que realmente houve alterações na composição das fibras após o tratamento.

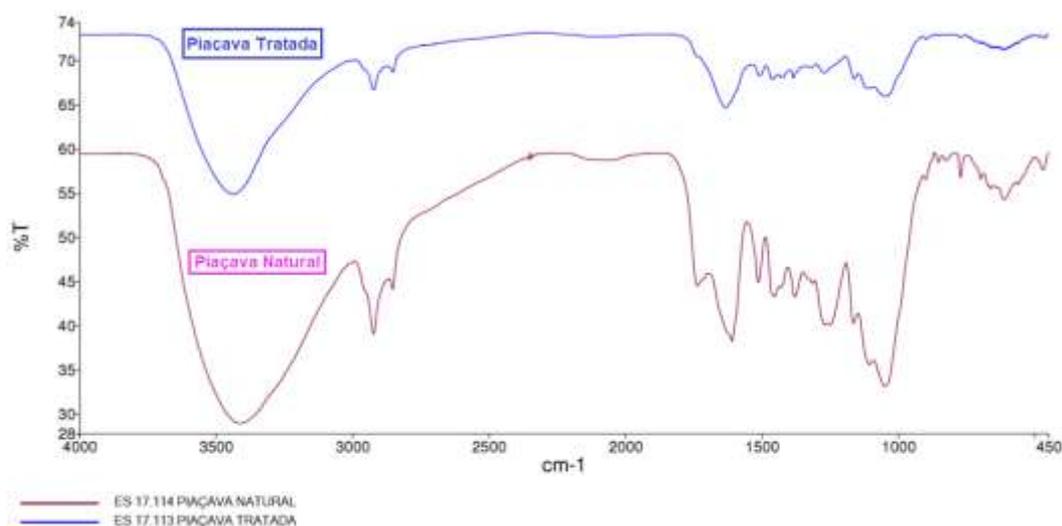


Figura 46 – Espectro FTIR das fibras de piaçava em estado natural e após o tratamento de mercerização.

A análise de FTIR corroboram tais alterações estruturais.

Tabela 4 identifica as principais bandas de absorção dos espectros de FTIR das fibras de piaçava em estado natural e tratada, bem como os respectivos grupos químicos atribuídos a cada sinal. O posicionamento das principais bandas está de acordo com a literatura publicada para fibras de piaçava e para outras fibras lignocelulósicas [5, 10, 23, 27, 31, 32].

No espectro infravermelho da fibra de piaçava (Figura 46) observa-se a presença de sinais fortes na região de (3411 - 3435 cm^{-1}). Essas bandas ocorrem através de ligações intramoleculares de hidrogênio com O(2)H-O(6), característico da vibração axial das hidroxilas (O-H) presentes na celulose (grupos hidroxila dos

carbonos 2, 3 e 6 de glicose). É possível observar que houve uma sensível redução desse sinal no espectro das fibras mercerizadas, indicando mudanças na estrutura da celulose [5, 10].

Os sinais observados na região ($2924 - 2924 \text{ cm}^{-1}$) são característicos das vibrações simétricas e assimétricas de unidades de metileno CH_2 , relacionados aos hidrocarbonetos saturados da celulose e hemicelulose. Verificou-se diminuição na intensidade desses sinais para as fibras mercerizadas, indicando a remoção de pequena quantidade de hemicelulose na superfície das fibras [10].

A absorção situada na região ($1735 - 1736 \text{ cm}^{-1}$) corresponde ao estiramento ($\text{C}=\text{O}$) de grupos carbonila, composto por ácidos carboxílicos e ésteres presentes na estrutura da lignina. É possível verificar a redução, quase o desaparecimento desse sinal na região das fibras mercerizadas, o que indica a remoção efetiva de frações de lignina da superfície das fibras. O desaparecimento desse pico na mesma região também foi reportado em outros estudos envolvendo fibras de piaçava [31] e fibras de sisal [26], devido a remoção de ácido urônico, componente da hemicelulose e xilema [26].

Verificou-se forte sinal em ($1514 - 1505 \text{ cm}^{-1}$) na fibra em estado bruto. Essa região possui pico característico de ligações aromáticas $\text{C}=\text{C}$ presentes principalmente nos anéis aromáticos da lignina. Foi possível perceber que a intensidade do pico diminuiu sensivelmente para a fibra mercerizada, o que corrobora a remoção de lignina, fato também observado na literatura [10, 31, 26].

Bandas de absorção na região de ($1453 - 1464 \text{ cm}^{-1}$) estão relacionadas ao movimento de dobramento dos planos (CH_2) e (O-H) atribuídos à celulose [10], enquanto que bandas na região de (1378 cm^{-1}) indicam vibração na região (C-H) da celulose e hemicelulose. Observa-se que os sinais presentes na região de 1273 cm^{-1} não estão presentes no espectro das fibras mercerizadas. Esses sinais correspondem ao movimento de vibração de ligações (C-O) de grupos acetil presentes na hemicelulose e lignina [5], indicando a remoção parcial dessas fases, além de ceras da superfície das fibras [10, 26].

Como previsto, o tratamento de mercerização promoveu uma redução dos picos relacionados a grupos químicos presentes na estrutura da hemicelulose e da lignina [28], indicando remoção dessas fases na superfície das fibras. Os resultados obtidos através da análise de FTIR corroboram tais alterações estruturais.

Tabela 4 – Bandas de absorção da piaçava no estado natural e mercerizadas.

Natural	Mercerizada	Atribuição de pico	Grupo Químico
3411	3435	v Estiramento Axial (O-H)	Água α – celulose
2924	2924	v Estiramento Assimétrico (CH ₂)	Celuloses e Hemicelulose
2854	2853	v Estiramento Simétrico (CH ₂)	Celuloses e Hemicelulose
1735	1736	v Estiramento (C=O) de ácidos carboxílicos	Lignina
1609	1633	Dobramento (O-H)	Água
1514	1505	v Estiramento (C=C) de aromático	Lignina
1453	1464	Vibração de dobramento no plano (CH ₂) e (O-H)	Celulose
1425	1425	Vibração de dobramento no plano (CH ₂) e (O-H)	Celulose
1378	1380	δ Deformação simétrica e assimétrica (C-H)	Celuloses e Hemicelulose
-	1325	Estiramento do anel aromático δ (CH), v (C-O-C)	Lignina
1273	1265	Estiramento v (C-O-C)	Hemicelulose e Lignina
1248	1224	Estiramento v (C-O-C)	Hemicelulose Lignina
1049	1048	Vibrações de anel glicosídico e grupos laterais (C-H), Deformações (C-C), (C-OH)	Celulose Hemicelulose e Polissacarídeos
895	897	Deformação γ (C-H) e (C-O-C) estiramento (C-C-H)	Celulose amorfa

v Estiramento simétrico, δ Deformação angular no plano, γ Deformação angular fora do plano.

4.4. Microscopia Confocal de Varredura a Laser

Nesta pesquisa, a técnica de CSLM foi utilizada para investigar a organização celular da fibra lignocelulósica da piaçava, identificando componentes e possíveis alterações na composição dessas fibras após serem submetidas ao tratamento alcalino de mercerização.

Como o polissacarídeo da celulose não emite fluorescência, foi aplicado o fluorocromo calcoflúor White numa secção transversal da fibra, específico para detecção de polímeros de celulose existentes nas paredes da célula vegetal [42]. Quando excitado por uma fonte de luz monocromática em comprimento de onda $\lambda_{exc} = 350$ nm, o calcoflúor liga-se à celulose emitindo fluorescência num comprimento de onda a $\lambda_{emissão} = 415$ nm, produzindo sinais de cor ciano (azul claro) nessas regiões. Neste caso, também foi utilizada a autofluorescência intrínseca no material lignocelulósico para detectar as moléculas de lignina, que apresenta emissão específica de autofluorescência a $\lambda_{emissão} = 405$ nm, produzindo sinais de cor amarela, não sendo necessário o emprego de fluorocromo para detectá-la [35].

A Figura 47 exibe a estrutura interna do feixe vascular da piaçava no seu estado natural. A imagem de CSLM permite observar uma secção transversal é composto por um feixe vascular, sendo possível observar os elementos de vaso do xilema e elementos do floema presentes no sulco da fibra [51].

É possível identificar diferentes tecidos do vegetal: O esclerênquima, composto pelas microfibrilas ricas em lignina (indicado pela letra S); e o parênquima, composto por células pequenas e disformes, e células grandes de lúmen maior (indicado pela letra P).

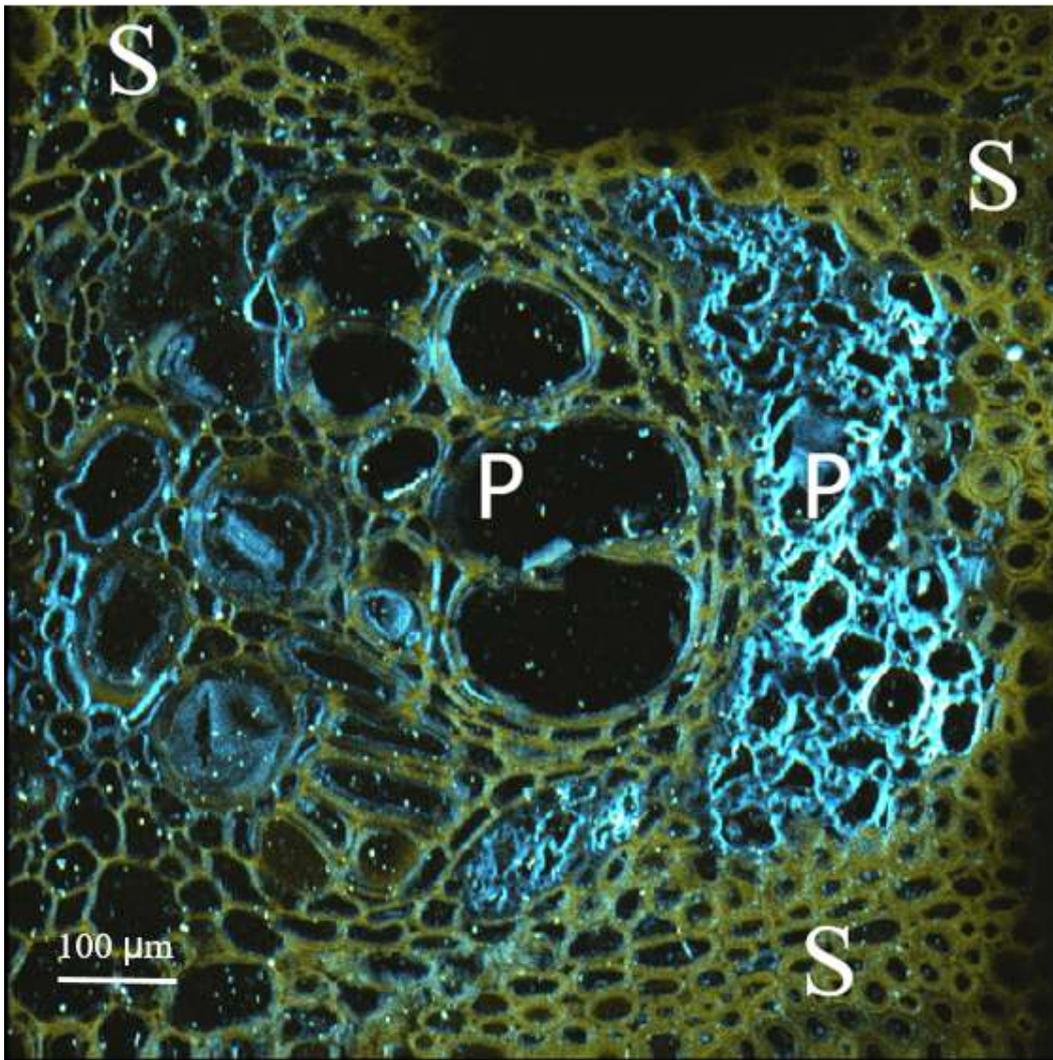


Figura 47 - Imagem obtida por CLSM da seção transversal da fibra de piaçava em estado bruto, identificando a lignina (amarelo) e a celulose (ciano). O esclerênquima, parênquima são indicados por S, P respectivamente.

Percebe-se que a parede vegetal da piaçava apresenta estrutura e composição bastante complexa, sendo nítido a co-presença tanto da celulose quanto da lignina nas células, devido a deposição da lignina sobre a celulose e vice-versa [35]. A imagem permite visualizar que a disposição das células da piaçava é semelhante às células do bagaço da cana de açúcar e do milho [50]. O feixe vascular da piaçava está localizado próximo a superfície externa da fibra, cercado por células do esclerênquima, que por sua vez, está embutido no tecido do parênquima, além da presença de vários espaços vazios, que compreendem os lúmens internos da fibra [51].

Observa-se que na região do parênquima, as células apresentam diferentes formas e tamanhos, com paredes finas, espaçadas e ordenadas de modo irregular. Essas células são características do floema (tecido fora do xilema) responsável

pela condução de nutrientes, principalmente açúcares e proteínas diretamente das folhas para outras partes da planta [50]. Essas células apresentam vários poros com grandes espaços internos. Os poros maiores, característicos dos lúmens, são formados pela fusão de paredes mais finas entre algumas ou várias células vizinhas, deixando espaços entre elas [51]. Analisando a imagem é possível observar a predominante presença da cor azul ciano no fundo, indicando a forte presença de celulose. Ocorre também a presença de sinais de cor amarela ao redor dessas células, mostrando que a lignina também está presente, só que em menor quantidade.

No esclerênquima, as microfibrilas se encontram enroladas helicoidalmente ao longo do eixo da fibra, apresentam paredes mais grossas, de dimensões variadas e em maior quantidade [51]. Segundo Elzubair et al. [23], as células do esclerênquima são mais grossas devido à grande presença de lignina que lhes confere força e dureza extra. É possível observar diferentes tonalidades em camadas concêntricas dessas células, predominando sinais de cor amarela, o que indica forte presença de lignina. A predominante presença da coloração amarela na estrutura da piaçava corrobora resultados de Agopyan e Savastabo Jr [19], que afirma que a parede vegetal da espécie *Attalea funifera* é altamente lignificada, com cerca de 45 % de lignina total em sua composição, com apenas 29 % de celulose e 11 % de hemicelulose.

A Figura 48 mostra em mais detalhe as células do parênquima em formatos disformes na coloração azul ciano, e as células do esclerênquima, com parede secundária delgada bastante lignificada, predominando a cor amarela no interior das células.

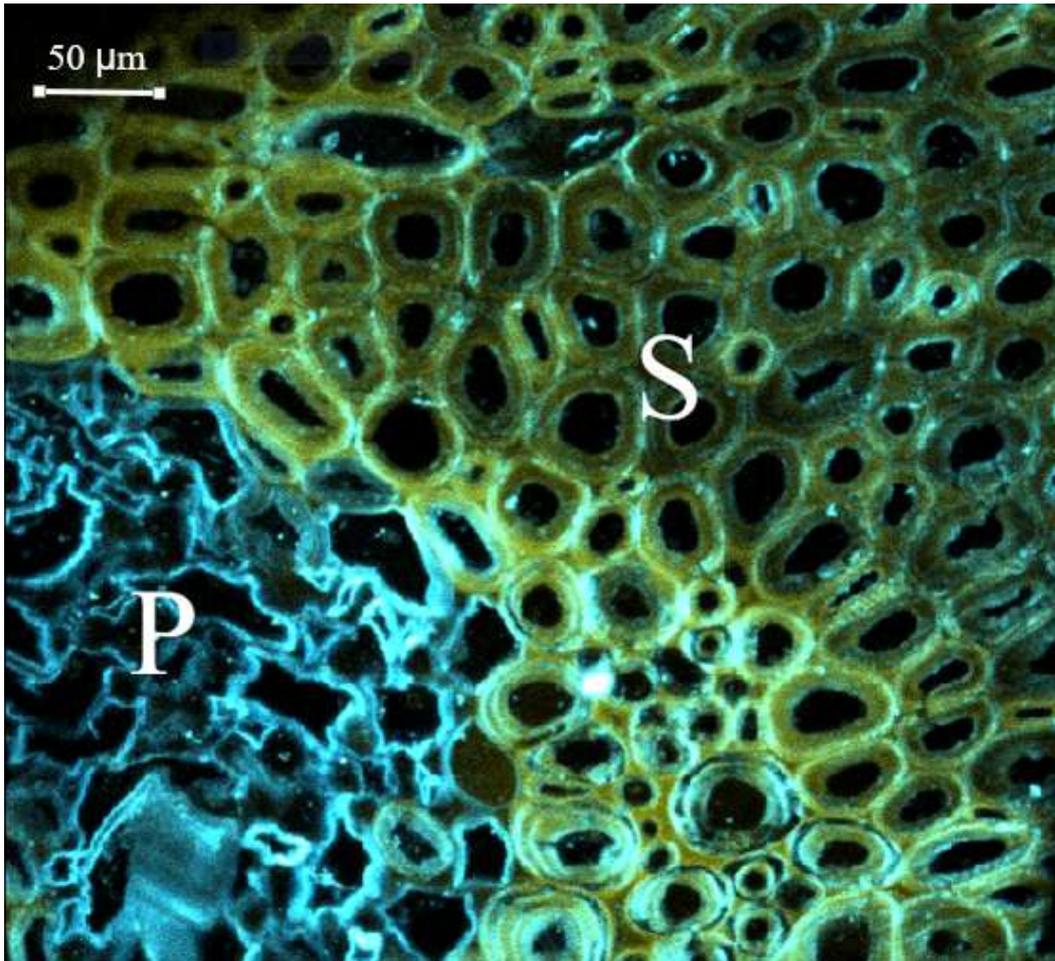


Figura 48 – Imagem de CSLM corte transversal da piçava.

A Figura 49 mostra uma comparação entre a fibra no seu estado natural e após o tratamento alcalino com NaOH 10 %, a imagem está isenta de marcador molecular (fluorocromo), utilizando apenas a autofluorescência, que detecta somente a lignina. Observa-se na imagem da fibra ainda bruta (Figura 49 A), que as células ainda estão interligadas e o tecido continua íntegro, enquanto que na Figura 49 B, são evidentes os sinais de degradação na parede celular, onde o tecido se torna mais frágil e danificado [50].

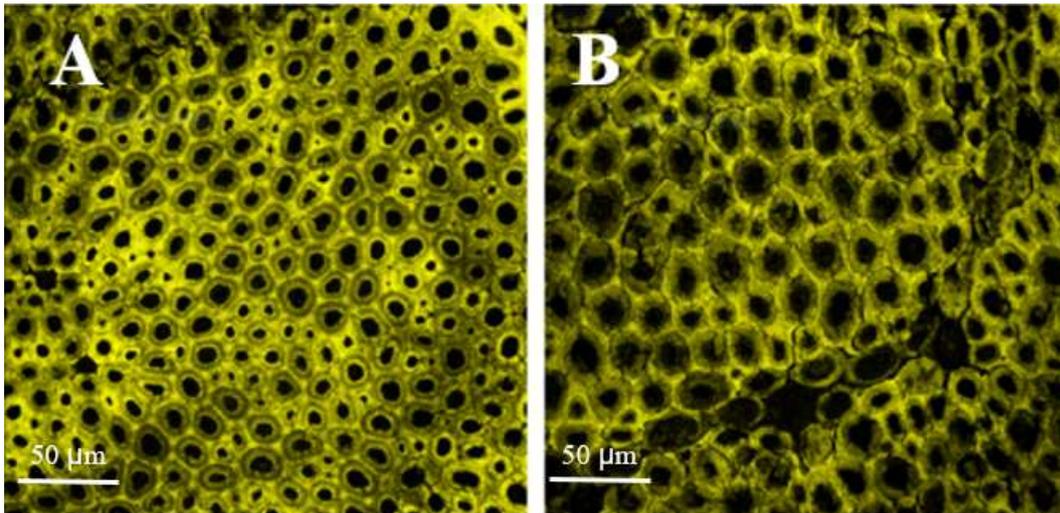


Figura 49 – Imagem de CSLM da seção transversal da fibra de piçava em autofluorescência. A) Estado natural B) fibra mercerizada a 10% NaOH.

A Figura 50 mostra o estado da fibra de piçava após o tratamento de mercerização, visualizada com a utilização do fluorocromo calcofluor White. Percebe-se que o tecido vegetal está bastante degradado o que está supostamente relacionado à concentração da solução alcalina 10 %, que retirou frações de lignina, celulose e hemicelulose. É possível observar que a porção celulósica das células (cor ciano) encontram-se danificadas.

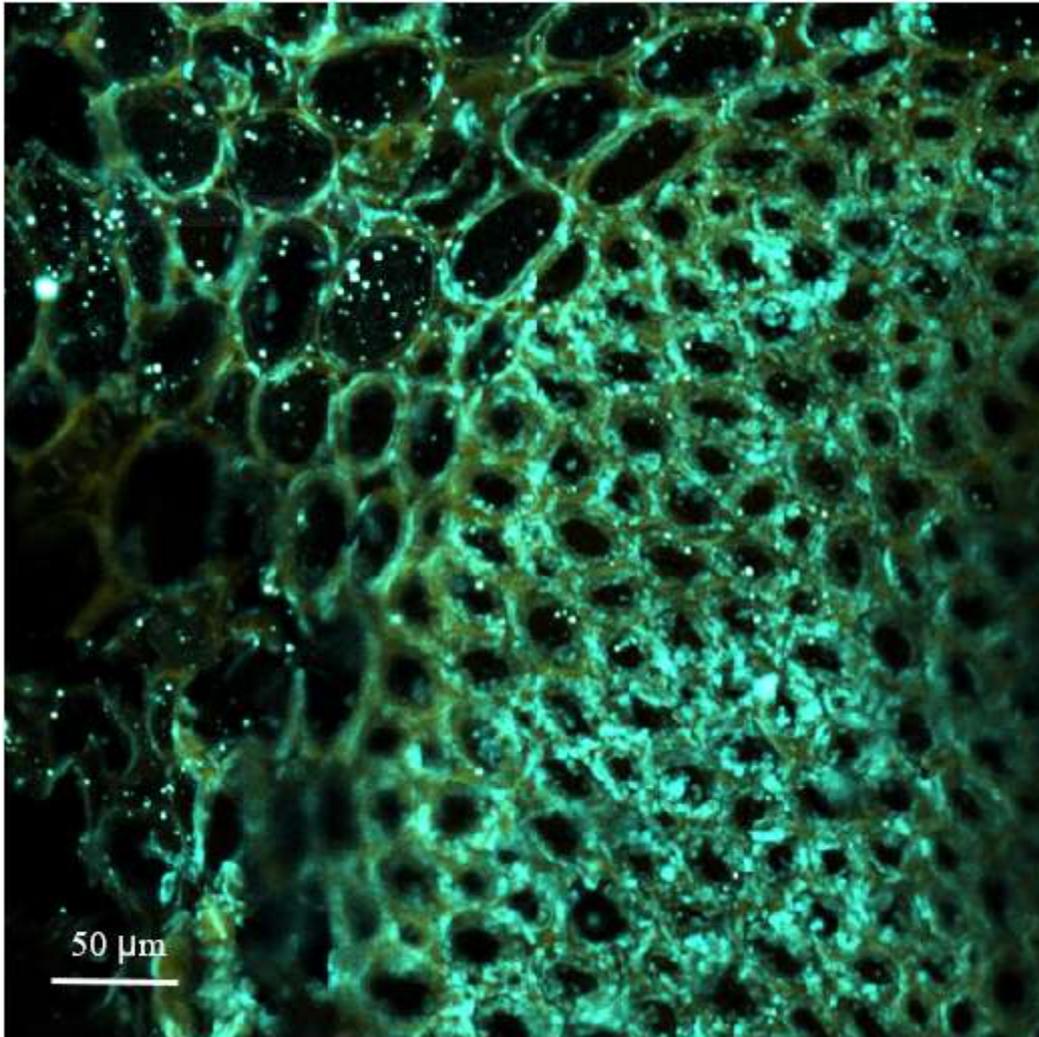


Figura 50 – Imagem de CSLM da fibra de piaçava mercerizada a 10 %.

Esse fato já foi verificado por Rezende et al. [50], que tratou fibras do bagaço de cana de açúcar com NaOH 1 %. Nessa pesquisa, o método alcalino além de remover lignina, também removeu celulose (cerca de 30 %), e a medida que a concentração de NaOH foi aumentando, mais lignina e consequentemente mais celulose, foi perdida. É possível afirmar que altas concentrações de álcalis podem representar maiores perdas de lignina, celulose e de hemicelulose, porém a quantidade removida em particular de cada uma está supostamente relacionada à configuração estrutural em rede (emaranhada) delas, que é característico do tipo e espécie de fibra vegetal em questão.

5 Conclusões

Através das análises por MEV e μ CT foi possível verificar que as fibras de piaçava apresentavam várias protrusões ricas em sílica ao longo da superfície. O tratamento de mercerização a 10 % de NaOH foi eficaz, removendo diversos constituintes da parede vegetal, desde compostos orgânicos e inorgânicos, frações de lignina e celulose, e principalmente as partículas silicosas, devido a retirada da hemicelulose, principal ligante das mesmas na superfície vegetal.

A limpeza superficial resultou no aumento da rugosidade, porosidade e ocasionou aumento na área superficial das fibras, fator importante para a boa aderência da resina polimérica quando aplicada nas fibras, interessante do ponto de vista em relação a sua aplicação como reforço em materiais compósitos.

Através da μ CT foi possível verificar que as fibras apresentavam diversos compartimentos vazios, caracterizando estruturas internas (lúmens) do vegetal. Os resultados de MEV juntamente com as análises obtidas através do FTIR sugeriram a hidrólise da hemicelulose e da lignina da parede externa das fibras.

Através da técnica de CSLM foi possível verificar a distribuição da lignina e da celulose no interior da parede celular vegetal, e como o tratamento alcalino alterou a configuração do tecido vegetal, principalmente em relação a celulose. Confirmou-se que a piaçava é uma fibra bastante lignificada, devido a predominante presença de sinais na coloração amarela.

6 Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste tópico foram realizadas algumas sugestões importantes acerca desta pesquisa envolvendo as fibras de piaçava com o propósito maior de otimizar e aprimorar os resultados aqui obtidos. Portanto, sugere-se:

- ✓ Recomenda-se utilizar as fibras para confecção de materiais compósitos através da adição de resina epóxi;
- ✓ Confeccionar compósitos com fibras de piaçava no estado natural e após a mercerização;
- ✓ Realizar ensaios mecânicos nas fibras e nos compósitos para supor o seu comportamento mediante situações adversas;
- ✓ Realizar análises de FTIR nos compósitos para verificar as reações químicas entre grupos epóxi presentes na resina e os grupos hidroxila da celulose;
- ✓ Reproduzir os experimentos para diferentes concentrações alcalinas;
- ✓ Reproduzir os experimentos para outros tipos de tratamentos químicos;

7 Referências Bibliográficas

- [1] MONTEIRO S.N., LOPES, F.P.D., FERREIRA, A.S., NASCIMENTO, D.C.O. **Natural fiber polymer matrix composites: cheaper, tougher and environmentally friendly**. Journal of Materials, vol. 61, p. 17-22, 2009.
- [2] LEÃO, M.A. **Fibras de licuri: um reforço alternativo de compósitos poliméricos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- [3] ALMEIDA J.R.M. **Materiais compósitos, material de aula**. Publicações PUC-Rio, p. 2-10, 2014.
- [4] REZENDE, M.C. **O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 7-10, 2000.
- [5] MIRANDA C.S., FIUZA R. P., CARVALHO R.F.; N.M. JOSÉ. **Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava attalea funifera martius**. Química Nova, vol. 38, n.2, p. 161-165, 2015.
- [6] ALMEIDA J.R.M., AQUINO R.C.M.P; MONTEIRO S.N. **Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers**. Composites: Part A 37, p. 1473–1479, 2006.
- [7] CALLISTER, W.D. JR. **Ciência e Tecnologia de Materiais: uma introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2007.
- [8] OLIVEIRA, MICHEL P. **Propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos poliméricos reforçados por fibras de bucha**. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2013.
- [9] MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: engineering and Science**. London, Chapman and Hall, 1999.
- [10] PARADA QUINAYÁ. **Fabricação e caracterização de materiais compósitos resina epóxi fibras de bucha luffa cylindrica**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2016.
- [11] SOUZA, ELISEU W. **Estudo para fabricação de refletores automobilísticos utilizando um material compósito termofixo e um material termoplástico**. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2010.
- [12] SILVA, LEANDRO JOSÉ D. **Estudo experimental e numérico das propriedades mecânicas de compósitos poliméricos laminados com fibras vegetais**. São João Del Rei, p. 5-18, 2011.

- [13] ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. **Polymer Degradation and Stability**. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, vol. 93, p. 1770, 2008.
- [14] RAFAEL SILVA, SHIRANI K. HARAGUCHI, EDVANI C. MUNIZ E ADLEY F. RUBIRA. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Química Nova, Vol. 32, No. 3, 661-671, 2009.
- [15] KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, vol. 3, p. 84-86, 2005.
- [16] SCHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. **Hemicelluloses**. Annual Review of Plant Biology, vol. 61, p. 263–289, 2010.
- [17] RAZERA, I. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofeólica**. Universidade de São Paulo, 2006.
- [18] FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, Berlin, p. 613, 1989.
- [19] AGOPYAN, V; SAVASTANO JR., H. **Uso de materiais alternativos à base de fibras vegetais na construção civil: experiência brasileira**. Seminário Iberoamericano de Materiales Fibrorreforzados, Cali, vol. 3, p. 23-40, 1997.
- [20] GUIMARÃES, C. A. LIMA, SILVA L. A. M. **Piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius) do extrativismo à cultura agrícola**, Ilhéus, BA: Editus, 2012.
- [21] BUENO, F. DA S. **Vocabulário tupi-guarani português**. Brasilivras, São Paulo, vol 2, p. 627, 1982.
- [22] AQUINO, R. C. M. P. **Desenvolvimento de compósitos de fibras de piaçava da espécie *Attalea funifera* Mart em matriz de resina poliéster**. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, Campo dos Goytacazes, 2003.
- [23] ELZUBAIR A., C. M. C. BONELLI, J. C. M. SUAREZ; E. B. MANO. **Morphological, Structural, Thermal and Mechanical Characterization of Piassava Fibers**. Journal of Natural Fibers, vol. 4, p.13-31. 2007.
- [24] HOLMER, SAVASTANO JÚNIOR. **Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo**. São Paulo, p. 5-17, 2000.
- [25] WANG W., SAIN M., COOPER P. A. **Polymer Degradation and Stability**. vol. 90, p. 540-545, 2005.
- [26] KIM, J. T., NETRAVALI, A. N., **Mercerization of sisal fibers: effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber reinforced composites**, Composites: Part A, vol. 41, p. 1245-1252, 2010.

- [27] SAXENA, M., PAPPU, A., HAQUE, R., and SHARMA, **Sisal Fibers Based Polymer Composites and Their Applications, Celulose Fibers: Bio and Nano Polymer Composites**, 1 ed., Londers, Inglaterra, 2011.
- [28] KABIR, M.M., WANG, H., LAU, K.T. *et al.*, **Chemical Treatments on Plant-Based Natural Fibre Reinforced Polymers Composites: An Overview**, *Composites: Part B*, vol.43, p. 2883 – 2892, 2012.
- [29] RAY, D.; SARKAR B. K.; RANA A. K.; BOSE N. R. **The Mechanical Properties of Vinylester Resin Matrix Composites Reinforced With Alkali-Treated Jute Fibres**; *Composites Part A*, v.32, p.119-127, 2001.
- [30] E. B. C. SANTOS, C. G. MORENO, J. J. P. BARROS, D. A. MOURA, F. C. FIM, R. M. R. WELLEN, L. B. SILVA. **Tratamento alcalino da fibra de piaçava (*attalea funifera martius*)**. Universidade Federal da Paraíba, 2016.
- [31] C. S. MIRANDA, R. P. FIUZA, D. H. GUIMARÃES, G. G. P. CARVALHO, R. F. CARVALHO, N. M. JOSÉ. **Tratamento Químico do Resíduo de Piaçava para aplicação em compósitos poliméricos**. Campos do Jordão, SP, 2010.
- [32] J.R.M. D'ALMEIDA, A.L.F.S. D'ALMEIDA, V. CALADO. **Evaluation of Surface Treatment Effects on the Tensile Strength of Piassava (*Attalea funifera*) Fibers Using the Weibull Distribution**. *Polymers from Renewable Resources*, vol. 1, n2, 2010.
- [33] A. L. F. S. D'ALMEIDA, J. R. M. D'ALMEIDA, D. W. BARRETO, V. CALADO. **Effect of Surface Treatments on the Thermal Behavior and Tensile Strength of Piassava (*Attalea funifera*) Fibers**. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 120, 2508–2515, 2011.
- [34] SILVA, L. F. Aquisição, processamento e análise de imagens 3D: **MicroTC e FIB-SEM na caracterização de defeitos em solda molhada**. [s.l] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2014.
- [35] MARTINS, R. S. **Impregnação do Bambu, *Dendrocalamus giganteus*, com diferentes nanopartículas de prata para prevenir ataques de fungos**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2016.
- [36] KETCHAM, R. A; CARLSON, W. D. **Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomography imagery: applications to the geosciences**. *Computers & Geosciences*, vol. 27, p. 381–400, 2001
- [37] R. OUTA, F. R. CHAVARETTE, M. J. Q. LOUZADA. **Resistência Mecânica Da Fibra Vegetal Mercerizada da Cana De Açúcar e Bambu**. *Brazilian Journal of Biosystems Engineering*, vol. 10, p. 288-304, 2016.
- [38] U. L. BELINI, M. T. FILHO, V. R. DE CASTRO, G. I. B. DE MUNIZ, P. R. O. LASSO, C. M. P. VAZ. **Microtomografia de Raios X (microCT) aplicada na Caracterização Anatômica da Madeira de Folhosa e de Conífera**. Departamento de Ciências Florestais, Escola Superior de Agricultura – ESALQ, 2011.

- [39] ALVES, R. E. **Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos. São Paulo, 2011.
- [40] OLIVEIRA, A. R. DE F. **Desenvolvimento de um microscópio confocal de varredura laser para caracterização topográfica de superfícies.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- [41] METZ, H. L. **Instrumentação F350 Técnica Microscópio Confocal.** Universidade Estadual de Campinas.
- [42] HERTH, W. AND SCHNEPF, E. **The fluorochrome, Calcofluor White, binds oriented to structural polysaccharide fibrils.** Protoplasma, 105, p.129-133, 1980.
- [43] RAM, A. F. J.; KLIS, F. M. **Identification of fungal cell wall mutants using susceptibility assays based on Calcofluor white and Congo red.** Nature Protocols, v. 1, p. 2253–2256, 2006.
- [44] J.P. VERBELEN & D. STICKENS. **In vivo determination of fibril orientation in plant cell walls with polarization CSLM.** Journal of Microscopy, Vol. 177, Pt 1, p. 1-6. 1995.
- [45] ALVES, R. E. **Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos. São Paulo, 2011.
- [46] ZEISS. **XRM Flat Panel User's Guide.** Carl Zeiss X-ray Microscopy Pleasanton, USA, 2015.
- [47] SOUZA, L. A. **Morfologia e Anatomia Vegetal: técnicas e práticas.** Editora UEPG, 2005.
- [48] TOMLINSON, F. L. S. **Morphological and anatomical characteristics of the Marantaceae.** Botanical Journal of the Linnean Society. 370, p 55, 1961.
- [49] MONTEIRO, S. N. **Properties and Structure of Attalea funifera Piassava Fibers for Composite Reinforcement - A Critical Discussion.** Journal of Natural Fibers, vol. 6, p.191–203, 2009.
- [50] C. A. REZENDE, M. A. de LIMA, P. MAZIERO, E. R. de AZEVEDO, W. GARCIA; I. POLIKARPOV. **Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility.** Biotechnology for Biofuels 2011, 2011.
- [51] A. ISAAC, V. BARBOZA, F. I. SKET, J. R.M. D'ALMEIDA, L.A. MONTORO, A. HILGER AND I.MANKE. **Towards a deeper understanding of structural biomass recalcitrance using phase-contrast tomography.** Biotechnology for Biofuels, 2015.