



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS**

**TESE DE DOUTORADO**

**PRODUÇÃO DE ALUMINA BIOMÓRFICA A PARTIR DO SISAL E  
DE OUTROS MATERIAIS LIGNINOCELULÓSICOS**

**Tarcisio Eloi de Andrade Júnior**

**Orientadores:**

**Dr. Antonio E. Martinelli**

**Dr<sup>a</sup>. Dulce M. de A. Melo**

**Natal, RN, 2006.**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS**

**PRODUÇÃO DE ALUMINA BIOMÓRFICA A PARTIR DO SISAL E  
DE OUTROS MATERIAIS LIGNINOCELULÓSICOS**

Tarcisio Elói de Andrade Júnior

Tese apresentada para obtenção do título de  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais  
pela Universidade do Rio Grande do Norte.

Orientadores: Prof. Dr. Antonio E. Martinelli  
Profª. Dra. Dulce M. de A. Melo

Natal - RN  
2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS**

**DECLARAÇÃO**

Declaramos, para todos os fins, que Tarcisio Eloi de Andrade Junior, defendeu sua tese de doutorado intitulada “Produção de fibras de alumina biomórfica a partir do sisal” , em 21 de fevereiro de 2006, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade federal do Rio Grande do Norte tendo sido....., com conceito..... .

Natal, 21 de Fevereiro de 2006.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Antônio Eduardo Martinelli  
(Orientador)

Profª. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo  
(Orientador)

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo  
(Examinador Externo - UFSC)

Prof. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos  
(Examinador Externo - UFPB)

Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento  
(Examinador Interno - UFRN)

Prof. Dr. Marcus Antonio de Freitas Melo  
(Examinador Interno - UFRN)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho...

...*A Deus*, que provaste-me e conheceste-me. De longe penetraste nos meus pensamentos, averiguaste os meus passos e o fio da minha carreira.

...*Aos meus Pais*, a vocês, que me deram a vida e ensinaram a vivê-la com dignidade, não bastaria uma dedicatória. A vocês, que iluminaram os caminhos obscuros com afeto e dedicação, para que os trilhasse sem medo e cheio de esperança, não bastaria um muito obrigado. A vocês, que se doaram por inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que muitas vezes, pudesse realizar os meus, não bastaria um muitíssimo obrigado. A vocês, *Tarcisio e Maria* pais por natureza, por opção e amor, não bastaria dizer que não tenho palavras para agradecer tudo isso, mas é o que acontece agora, quando procuro sofregamente uma forma verbal de exprimir uma emoção ímpar, uma emoção que palavras dificilmente traduziriam.

...*As minhas irmãs*, Tarcimara e Thaisa, minha eterna gratidão e amizade, pelos momentos que tivemos e temos passado juntos, alguns difíceis, mas na maioria muito felizes.

...*A meu sobrinho*, Renan, ilumina diariamente a vida de nosso lar.

...*A todos tios*, em especial, tia Coeli, tia Helena, tia Fátima, Ednaldo, tia Lúcia e tio João, Hielen, Marizinha, Chica, Rita.

...*A todos primos*, em especial, Nathália, Thiago, Fernanda, Gabriel, Ana Carla, Álvaro, Priscila, Solange.

...*Meus padrinhos*, Manoel Martins e Maria Muniz.

...*Aos meus avôs*, Elói e Caboclo (In memória), e *minhas avós*, Lia e Teresa (In memória), que com certeza estão torcendo a cada degrau alcançado.

... *A Marcela e sua família (Lucy, Luana e D. Auta)*, participaram do final desse obstáculo e espero que acompanhem os que viram.

...*Aos amigos e Amigas*, Kleber Martins, André Luiz (In memória), Carlos Alexandre, Jordan, Beckembauer, Ruthênio, Karyne, Kamila, Manuela e George aos quais dedico esta amizade com maior orgulho.

...*A amiga*, Jeane Hemetério, é uma das pessoas que acompanha todo trajeto desde o início mesmo estando algumas vezes longe...

...*Aos amigos do laboratório*, Danielle Karinne, Christiane, Daniele Macedo, Laura, Lauro, Thiago, Karen, Aline, Valdelice, Andreia, Rosimary, Felipe Martel, Érika, Anne, Nina, Mary, Hiléia, Suely, Francisco Lemos, Patrícia, Francisco José, Lucineide, Genaro, Bráulio.

...*Aos amigos que fiz na Alemanha*, Rambo, Sandro Tomaz, Vitor Barroso, Ricardo, Fernando, Mariana, Jing Cao, foram essenciais cada minuto que passei fora de Natal.

...*Aos meus Professores e Orientadores*, Dulce Melo, Eduardo Martinelli, Zelma Rocha, Joana D'Arc Fernandes, participantes efetivos em toda minha formação acadêmica.

“...O trabalho de lapidação do ser humano é árduo e exige dedicação, abnegação e experiência; dedico aqueles que compartilharam comigo seus conhecimentos e auxiliaram na busca da realização plena de meus ideais profissionais e humanos, obrigado”

**“ A superioridade do homem reside no saber” - Theoda W. Adorno**

*... A todos sou grato.*

## AGRADECIMENTOS

*Meus sinceros agradecimentos...*

A Deus...

A meus pais, irmãs...

Aos meus orientadores, Professor Antônio E. Martinelli e Professora Dulce Melo, pela colaboração e obtenção de recursos destinados ao funcionamento do laboratório, pela confiança depositada em mim e amizade conquistada.

A Herr Prof. Peter Greil, que me recebeu em seu instituto na Alemanha através de cooperações entre o mesmo e meus orientadores.

A Heino Sieber e Rambo, orientadores responsáveis pelo trabalho realizado durante o período em que estive na Alemanha.

Aos Professores Rubens Maribondo e Marcus Melo por suas indispensáveis sugestões no exame de qualificação.

A Capes e DAAD, pelo suporte financeiro.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Coordenador do programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFRN.

Aos Funcionários do Departamento de Química: Alberto, Sônia Reginaldo, pela atenção e cordialidade.

A Anísio, Funcionário do departamento de química, sempre disposto a me ajudar nas horas de necessidade.

A Renata, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, por toda atenção e amizade.

ANDRADE JR., Tarcisio Elói – “Produção de fibras de alumina biomórfica a partir do sisal“. TESE (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), U.F.R.N., Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

## **RESUMO**

O sisal é um recurso estratégico para a região Nordeste e, particularmente, para o estado do Rio Grande do Norte, por ser uma cultura renovável e adaptada às condições do semi-árido. Em virtude das condições adversas de clima e solo, o sisal é, em algumas regiões, o único produto agrícola rentável passível de plantio. Agregar valor aos produtos manufaturados a partir do sisal contribui não só para o desenvolvimento científico e tecnológico da região, como também para a geração de renda das populações dos municípios potiguares produtores de sisal. Da planta, obtem-se fibras ligninocelulósicas utilizadas na produção artesanal de cordas e industrial de mantas e tapetes. Uma alternativa é o aproveitamento da estrutura da fibra para a produção de fibras de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pelo processo de biomodelagem, que consiste na reprodução da estrutura natural do material de partida e conversão química de sua composição. Os objetivos deste projeto foram avaliar o potencial de conversão do sisal em alumina por biomodelagem. Os métodos utilizados foram infiltrações com solução de cloreto de alumínio, solução sol-gel de alumina utilizando como precursor isopropóxido de alumínio e infiltração de alumínio gasoso, para obtenção final das fibras de alumina. As temperaturas de sinterizações variaram de 1200 °C a 1650 °C. As caracterizações das fibras de alumina foram realizadas através de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Para as fibras obtidas por infiltração líquida, os resultados mostraram a conversão completa apenas da superfície da fibra de sisal em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , resultando em baixa resistência ao manuseio. O método de infiltração de alumínio gasoso resultou em fibras com melhor reprodução da estrutura interna do sisal. O potencial tecnológico de aplicação das fibras e mantas estende-se a aplicações que requerem propriedades térmicas, especificamente isolamento térmico, já que a composição química final das fibras foi 100%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Palavras-chave: Fibras de alumina, sisal, biomodelagem

ANDRADE JR., Tarcisio Elói – “Production of biomorphic alumina fibers from sisal”. TESE (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), U.F.R.N., Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

#### **ABSTRACT**

Sisal is a renewable agricultural resource adapted to the hostile climatic and soil conditions particularly encountered in the semi-arid areas of the state of Rio Grande do Norte. Consequently, sisal has played a strategic role in the economy of the region, as one of few options of income available in the semi-arid. Find new options and adding value to products manufactured from sisal are goals that contribute not only to the scientific and technological development of the Northeastern region, but also to the increase of the family income for people that live in the semi-arid areas where sisal is grown. Lignocellulosic fibers are extracted from sisal and commonly used to produce both handcrafted and industrial goods including ropes, mats and carpets. Alternatively, added-value products can be made using sisal to produce alumina fibers ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) by biotemplating, which consists in the reproduction of the natural fiber-like structure of the starting material. The objective of this study was to evaluate the conditions necessary to convert sisal into alumina fibers by biotemplating. Alumina fibers were obtaining after pre-treating sisal fibers and infiltrating them with a  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  saturated solution, alumina sol from aluminum isopropoxide or aluminum gas. Heat-treating temperatures varied from 1200 °C to 1650 °C. The resulting fibers were then characterized by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. Fibers obtained by liquid infiltration revealed conversion only of the surface of the fiber into  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , which yielded limited resistance to handling. Gas infiltration resulted in stronger fibers with better reproduction of the inner structure of the original fiber. All converted fibers consisted of 100%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  suggesting a wide range of technological applications especially those that require thermal isolation.

Keywords: alumina, sisal fibers, biotemplating.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01– Área produtora de sisal no Rio Grande do Norte	14
Figura 02 – Evolução do preço da fibra de sisal beneficiada	16
Figura 03 – Representação esquemática da anatomia da fibra vegetal	22
Figura 04 – Composição das fibras vegetais	22
Figura 05 – Estrutura das fibras vegetais	23
Figura 06 – Estrutura molecular da celulose	26
Figura 07 – Fluxograma da obtenção do algodão	27
Figura 08 – Plantação de Sisal	31
Figura 09 – Esquema de uma planta de sisal	31
Figura 10 – Processamento das fibras de sisal após colheita	36
Figura 11 – Fibras de Sisal	36
Figura 12 – Estrutura da fibra de aramida em 3D	41
Figura 13 – Processo da produção de fibras de vidro	44
Figura 14 – Processo da manufatura de fibras de boro	45
Figura 15 – Processo da manufatura de fibras de carbono	46
Figura 16 – Processo da manufatura de fibras de Whisker	47
Figura 17 – Fluxograma da manufatura de fibras de Alumina Contínuas	49
Figura 18 – Fluxograma da biomodelagem por transformação e substituição	53
Figura 19 – Decomposição do carbetto de alumínio	58
Figura 20 – Curva de pressão de vapor do alumínio	58
Figura 21 – Fluxograma de conversão de materiais naturais em $Al_2O_3$ -cerâmica biomórfica	59
Figura 22 – Fluxograma do processamento das fibras de sisal após beneficiamento	60
Figura 23 – Síntese de $Al_2O_3$ -biomórfica a partir de sisal	62
Figura 24 – Fluxograma esquemático para obtenção da alumina-sol	63
Figura 25 – Imagem ilustrativa do sistema utilizado para infiltrações em vácuo.	64
Figura 26 – Fluxograma de obtenção de $Al_2O_3$ -biomórfica pelo processo Al-gas	65
Figura 27 – Ilustração do sistema utilizado para obtenção do carbetto de alumínio	66
Figura 28 – Tubo de grafite utilizado na infiltração do Al-gas	66
Figura 29 – Forno MAITEC (Brasil) do laboratório de materiais da UFRN	67

Figura 30 – Forno Nabertherm (Alemanha) do laboratório de materiais (vidros e cerâmicas) de Erlangen-Alemanha	68
Figura 31 – Fibras de sisal	70
Figura 32 – Curva termogravimétrica do sisal. Análise realizada ao ar	71
Figura 33 – EDX das fibras de sisal	72
Figura 34 – Difratoograma das fibras de sisal	73
Figura 35 – Micrografias da fibra de sisal (a) morfologia de uma fibra de sisal no aspecto geral, (b) detalhes na superfície da fibra de sisal	74
Figura 36 – Perda de massa do sisal após tratamento com reagentes ácidos e básicos	75
Figura 37 – Micrografias eletrônicas de fibra de sisal pré-tratada com solução de NaOH 0,2 M	76
Figura 38 – EDX das fibras de sisal depois de pré-tratadas com NaOH (0,2 M)	77
Figura 39 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície da fibra de sisal pirolisada	78
Figura 40 – Microscopia eletrônica de varredura da microestrutura interna da fibra de sisal pirolizada	79
Figura 41 – Microscopia eletrônica de varredura das fibras de sisal impregnadas com sal de alumínio	80
Figura 42 – EDX das fibras de sisal impregnadas com sal de alumínio	80
Figura 43 – Difração de Raios X das fibras de alumina obtidas depois da sinterização	81
Figura 44 – EDX das fibras de alumina sinterizadas	82
Figura 45 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina sinterizada a 1400 °C	83
Figuras 46 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina sinterizada a 1500 °C	84
Figura 48 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina sinterizada a 1600 °C	85
Figura 50 – Microscopia eletrônica de varredura das fibras de alumina obtidas através das infiltrações com alumina-sol	86
Figura 51 – Difração de Raios X das fibras de alumina obtidas a partir das infiltrações alumina-sol	87

Figura 52 – Microscopia eletrônica de varredura da morfologia interna da (a) fibra de sisal e (b) fibra de sisal pirolisada	88
Figura 53 – Gráfico da variação de massa em função da temperatura de infiltração	89
Figura 54 – Difração de Raios X das fibras de carbetto de alumínio	90
Figura 55 – Análise termogravimétrica das fibras de carbetto de alumínio obtidas após infiltração com Al-gas em diferentes temperaturas	91
Figura 56 – Difração de Raios X das fibras de $\alpha$ -alumina obtidas a partir das fibras de sisal	92
Figura 57 – Difração de Raios X das fibras de carbetto de alumínio e $\alpha$ -alumina	92
Figura 58 – Imagem ótica das fibras de alumina biomórfica	93
Figura 59 – Microscopia eletrônica de varredura das fibras alumina biomórfica	94
Figura 60 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina biomórfica, destacando o corte axial da fibra	95
Figura 61 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina biomórfica, destacando a reprodução das células	95
Figura 62 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina biomórfica, destacando a reprodução das células	96
Figura 63 – Imagem digital das fibras de (a) sisal, (b) carbetto de alumínio e (c) alumina	96
Figura 64 – Microscopia eletrônica de varredura do ratam pirolisado	97
Figura 65 – Microscopia eletrônica de varredura do pinheiro pirolisado	88
Figura 66 – Análise termogravimétrica do carbetto de alumínio biomórfico derivado do ratam e pinheiro durante a oxidação em ar	99
Figura 67 – Difração de Raios X das aluminas biomórficas derivadas do ratam e Pinheiro	100
Figura 68 – Microscopia eletrônica de varredura da alumina biomórfica derivada do ratam	101
Figura 69 – Microscopia eletrônica de varredura da alumina biomórfica derivada do pinheiro	102
Figura 70 – Imagem digital do ratam pirolisado e do ratam convertido em $\alpha$ -alumina	103
Figura 71 – Imagem digital do pinheiro pirolisado e do pinheiro convertido em $\alpha$ -alumina	103

Figura 72 – Imagens digitais das fibras de sisal em forma de (a) manta e (b) depois de pirolisada 105

Figura 73 –Imagens digitais das fibras de sisal em forma de (a) pastilha e (b) depois de pirolisada 105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Características de algumas fibras	20
Tabela 02 – Classificação das fibras vegetais	24
Tabela 03 – Composição química da fibra de sisal comparadas a outras fibras naturais	37
Tabela 04 – Características físicas da fibra de sisal comparadas a outras fibras naturais	37
Tabela 07 – Propriedades mecânicas das fibras de sisal comparadas a outras fibras naturais	37
Tabela 06 – Propriedades específicas das fibras sintéticas orgânicas (Aramida)	42
Tabela 07 – Propriedades específicas das fibras sintéticas orgânicas (Polietileno e Asbestos)	42
Tabela 08 – Propriedades das fibras sintéticas inorgânicas	43
Tabela 09 – Algumas propriedades das fibras de alumina	48
Tabela 10 – Soluções utilizadas para o pré-tratamento químico	61
Tabela 11 – Traços dos óxidos inorgânicos das fibras de sisal	72
Tabela 12 – Propriedades físicas dos materiais pirolisados e alumina derivada do ratam e pinheiro	99

# ÍNDICE

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1 – OBJETIVOS	18
<b>2 – FIBRAS</b>	
2.1 – INTRODUÇÃO ÀS FIBRAS	19
2.2 – FIBRAS VEGETAIS	21
2.3 – MATERIAIS LIGNINOCELULÓSICOS	25
2.4 – FIBRAS DE SISAL	30
2.5 – FIBRAS QUÍMICAS	38
2.5.1 – FIBRAS ARTIFICIAIS	39
2.5.2 – FIBRAS SINTÉTICAS	40
2.5.2.1 – FIBRAS SINTÉTICAS ORGÂNICAS	40
2.5.2.2 – FIBRAS SINTÉTICAS INORGÂNICAS	42
<b>3 – BIOMIMETISMO</b>	<b>50</b>
3.1 – BIOMODELAGEM	51
3.1.1 – INFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES SATURADAS	54
3.1.2 – PROCESSO SOL-GEL	55
3.1.2.1 – ALUMINA SOL-GEL	56
3.1.3 – INFILTRAÇÃO DE GAS DE ALUMÍNIO (Al-GAS)	57
<b>4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	
4.1 – PRÉ-TRATAMENTO DAS FIBRAS DE SISAL	60
4.2 – OBTENÇÃO DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BIOMÓRFICO POR INFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES	62
4.3 – OBTENÇÃO DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BIOMÓRFICO POR INFILTRAÇÃO DE GAS DE ALUMÍNIO (Al-GAS)	65

4.4 – APARATO UTILIZADO NESTE TRABALHO	67
4.5 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA E DA CERÂMICA BIOMÓRFICA	68
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE SISAL	70
5.1.1 – FIBRAS DE SISAL PIROLISADAS	77
5.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS CONVERTIDAS PELO PROCESSO DE INFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES	79
5.2.1 – INFILTRAÇÃO COM SAL DE ALUMÍNIO	79
5.2.2 – INFILTRAÇÃO COM ALUMINA-SOL	85
5.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS CONVERTIDAS PELO PROCESSO DE INFILTRAÇÃO DE GAS DE ALUMÍNIO	87
5.3.1 - OBTENÇÃO DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BIOMÓRFICA A PARTIR DE OUTROS MATERIAIS LIGNINOCELULÓSICOS	97
<b>6 – CONCLUSÕES</b>	104
<b>PERSPECTIVA PARA FUTUROS TRABALHOS</b>	105
<b>REFERÊNCIAS</b>	107

## 1 – INTRODUÇÃO

A fibra de sisal é uma das fibras naturais mais utilizadas em escala mundial. No Brasil, ela foi introduzida pelos portugueses, que a importaram da Índia, durante o século XV e cultivada em larga escala a partir do século XX (MUKHERJEE, 1984). O plantio do sisal no Brasil concentra-se na região Nordeste, principalmente nos estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte. Neste último, o sisal é cultivado em áreas de pequenos produtores. O mapa, ilustrado na Figura 01, apresenta as regiões de maior produção das fibras de sisal no RN. As condições de clima e solo nessas regiões são pouco favoráveis, resultando em poucas ou nenhuma alternativa para a exploração de outras culturas com resultados econômicos.



Figura 01: Área produtora de sisal no Rio Grande do Norte (Fonte: CONAB - Companhia nacional de abastecimento).

A resistência do sisal a fatores climáticos adversos tem sido uma das razões por que, em algumas áreas do Nordeste, os agricultores optaram pela produção sisaleiras. Estas se constituem em fontes de emprego nas épocas de impossibilidade de culturas de subsistência e contribuem para a absorção de parte da mão-de-obra agrícola existente. Ao contrário de muitos produtos agrícolas, que só podem ser cultivados em determinados solos e sob

condições climáticas definidas, o sisal permite seu cultivo em solos de diferentes composições e sob os mais diversos regimes pluviométricos possíveis (BAHIA, 1992).

Assim, essa cultura representa uma alternativa ecologicamente adequada para algumas regiões que buscam soluções para reorganizar sua vida política, econômica e social, em harmonia com a natureza. O sisal é uma cultura que pode ser redirecionada no sentido de considerar os agroecossistemas como passíveis de combinação entre produtividade e sustentabilidade, porque tem como objetivos manter a estabilidade do meio ambiente, mediante a incorporação de processos naturais voltados para responder às necessidades atuais das comunidades agrícolas e também do mercado (CNPQ/EMBRAPA, 1997).

O sisal é uma cultura resistente e ecológica, para a qual não são utilizados defensivos agrícolas ou adubos químicos. Ela oferece um produto limpo, livre de resíduos químicos e conhecido como sisal orgânico (LEAL, 1997). Atualmente existe uma preocupação dos produtores de sisal do Rio Grande do Norte em relação à revitalização dessa cultura. A formação de uma cooperativa tem fortalecido a obtenção de recursos para equipamentos, incentivos e a especialização de mão-de-obra. O sisal é um componente importantíssimo na economia agrícola norterio-grandense, constituindo-se em um dos principais produtos da pauta de exportações do estado. Destaca-se também pela capacidade de geração de empregos, por meio de uma cadeia de serviços que abrange, desde os trabalhos de manutenção das lavouras (baseados na mão-de-obra familiar), a extração e o processamento da fibra para o beneficiamento, até as atividades de industrialização de diversos produtos, bem como seu uso para fins artesanais (RENY, 1996).

As fibras de sisal, como as fibras vegetais em geral, constituem-se, basicamente, de celulose, hemicelulose e lignina, sendo chamadas alternativamente de fibras ligninocelulósicas (FENGEL, 1984). Normalmente, o sisal é utilizado na confecção de produtos artesanais e manufaturados, incluindo cordas, tapetes e mantas para a indústria automobilística. A industrialização de produtos do sisal tem contribuído para um avanço significativo do preço mínimo da fibra beneficiada, como mostra a Figura 02.

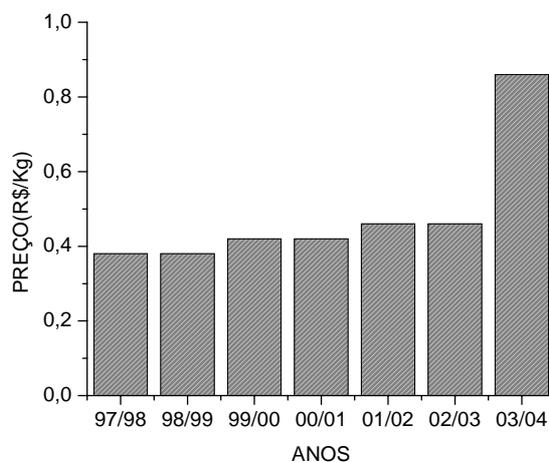


Figura 02: Evolução do preço da fibra de sisal beneficiada (Fonte: CONAB - Companhia nacional de abastecimento).

No semi-árido nordestino, englobando a parte árida mais seca, que corresponde a pouco mais de 10% da área da região, praticamente não existem opções fitotécnicas, tendo somente o sisal como elemento básico de produção e de distribuição de renda no campo, o que justifica a necessidade de agregar valor aos produtos manufaturados a partir da fibra.

Uma alternativa para a obtenção de produtos com alto valor agregado a partir do sisal é o aproveitamento da estrutura da fibra para a produção de fibras de cerâmicas avançadas, incluindo alumina e outros óxidos, carbetos ou nitretos por meio de biomodelagem. Esse método consiste na conversão microestrutural de bioestruturas em materiais cerâmicos com manutenção dos mesmos aspectos morfológicos do material natural, incluindo tubos, poros unidirecionais ou fibras. Essa técnica oferece a possibilidade de se produzir uma ampla variedade de produtos cerâmicos, sem a utilização de equipamentos especiais para a produção de diferentes morfologias (RAMBO, 2001). Fibras de SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> têm sido produzidas a partir de casca de arroz, fibras de juta, sisal e casca de coco (PATEL, 1993). Em particular, carбето de silício tem sido obtido a partir de estruturas lignino-celulósicas, através de diferentes rotas de processos, incluindo infiltração de silício em estado líquido em madeira pirolizada, infiltração de gases de SiO e Si, e infiltrações com polímeros e monômeros que contém silício (VOGLI, 2003).

Atualmente, vários grupos pesquisam a obtenção de cerâmicas biomórficas de alumina, mulita e zircônia, obtidas a partir de ratam e pinheiro através do processo de infiltração sol-gel e suspensões de nanopós, este processo consiste na infiltração a vácuo e posterior oxidação em temperaturas elevadas (CAO, 2004; RAMBO, 2001). Recentemente, diferentes técnicas de biomodelagem estão sendo desenvolvidas para conversão de estruturas biorgânicas em cerâmicas biomórficas (RAMBO, 2001).

A produção de fibras de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) através da estrutura da fibra de sisal pela “biomodelagem” realiza-se através métodos de infiltrações com solução de cloreto de alumínio e solução sol-gel de alumina utilizando como precursor isopropóxido de alumínio (ANDRADE, 2005).

O método de obtenção de cerâmicas biomórficas a partir de estruturas naturais, ou seja, de material ligninocelulósico pode ser baseado numa infiltração de gás de alumínio na microestrutura do carbono, sendo este obtido da pirolise do material natural (ligninocelulósicas) inicialmente utilizado, obtendo-se  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (como mostra a equação (I)) com posterior oxidação, resultando como produto final,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (RAMBO, 2005).



Normalmente  $\text{Al}_4\text{C}_3$  é uma fase cerâmica não desejada, devido à falta de estabilidade química em ambientes úmidos, transformando-se rapidamente em hidróxido de alumínio que se expande com o passar do tempo o que, conseqüentemente diminui as propriedades mecânicas do sistema significativamente (PARK, 1997). Devido à falta de estabilidade do material, é necessária uma posterior oxidação para obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como mostra a equação (II) (RAMBO, 2005).



O desenvolvimento de cerâmicas biomórficas tem aumentado nos últimos anos devido à possibilidade de se reproduzir macro e microporos que não poderiam ser reproduzidas por técnicas convencionais, obtendo cerâmicas com propriedades específicas do tipo: alta área superficial, alta permeabilidade, estabilidade em altas temperaturas, baixo peso e baixa condutividade térmica, sendo estas investigadas para uma variedade de aplicações como, filtros, componentes estruturais de baixo peso, eletrodos, sensores, bioreatores, catalisadores (CAO, 2004; GREIL, 2001).

## 1.1 – OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral utilizar a morfologia das fibras de sisal para obtenção das fibras de alumina através de diferentes métodos de infiltração, almejando estruturas finais com características morfológicas semelhantes as dos materiais de partida. Os seguintes objetivos específicos foram traçados para nortear o desenvolvimento e aferir o progresso do trabalho:

1. Caracterizar, tratar e analisar a matéria-prima (fibras de sisal), utilizada neste trabalho;
2. Converter as fibras de sisal em fibras de carbono, mantendo a morfologia do material de partida;
3. Utilizar técnicas de infiltração com soluções e gás, para posteriores conversões em alumina biomórfica;
4. Otimizar os processos de conversão da fibra de sisal em fibra de alumina biomórfica;
5. Converter outros materiais lignocelulósicos (ratam e pinheiro) em alumina biomórfica;
6. Caracterizar e analisar os produtos finais obtidos nos processos de conversão;

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre as fibras, realizando uma abordagem geral incluindo suas classificações, propriedades e métodos de obtenção.

## **2.1 - INTRODUÇÃO AS FIBRAS**

Fibras são materiais que têm geometria aproximadamente uniforme, diâmetro reduzido em relação ao seu comprimento e natureza diferenciada, variando em função de suas propriedades físico-químicas. O aproveitamento de uma fibra como matéria-prima baseia-se em propriedades como: capacidade de alongamento, resistência à temperatura, comportamento térmico, resistência mecânica, densidade, baixo-custo e disponibilidade, entre outras. Nenhuma das fibras conhecidas satisfaz todas essas exigências, portanto, cada fibra está adequada apenas à confecção daqueles produtos que exigem propriedades específicas (TROTMAN, 1975).

As fibras podem ser classificadas em naturais e químicas. As fibras naturais podem ser orgânicas ou inorgânicas, sendo que as orgânicas são divididas em vegetais e animais. As fibras naturais de origem vegetal podem ser unicelulares ou multicelulares. O algodão é a única fibra vegetal unicelular, e as fibras naturais de origem animal podem ser obtidas de pêlo ou secreção animal. As fibras naturais inorgânicas referem-se às fibras minerais e aos asbestos (TROTMAN, 1975).

As fibras químicas dividem-se em dois grandes grupos: as fibras artificiais e as fibras sintéticas. As fibras artificiais são derivadas da regeneração ou recuperação de substâncias naturais, tais como a celulose e a proteína. Distinguem-se das fibras naturais pela sua uniformidade e continuidade. As variações de uma matéria-prima a outra são menores que em qualquer fibra natural, não possuindo nódulos ou escamas. Entre as fibras artificiais, podem ser citadas a viscose e o acetato de celulose. As fibras sintéticas são obtidas de uma ampla variedade de substâncias produzidas inteiramente por síntese química. Entre as fibras sintéticas, encontram-se as poliamidas, o poliéster, e a poliácridonitrila, entre outras. Atualmente, as fibras químicas são produzidas quase que exclusivamente como subproduto do petróleo, com características específicas para determinadas finalidades. Por exemplo, os filamentos e tecidos podem ser feitos, exclusivamente, a partir de um único tipo de fibra, ou podem ser obtidos a partir de uma

## **Revisão da Literatura - Fibras**

mescla ou mistura de várias fibras, naturais ou químicas, proporcionando uma gama enorme de variações nas características dos produtos finais. As fibras químicas representam uma alternativa para as necessidades de diversas indústrias, antes dependentes exclusivamente das fibras encontradas na natureza. Em razão de suas qualidades e excelente aceitação pelo mercado, as fibras químicas tiveram expandido sua faixa de utilização, com aplicações específicas, além de ampliar os usos das fibras naturais (RHODIA, 2000). Algumas características associadas às fibras como morfologia, origem, tamanho e forma, são resumidas na Tabela 01 (HERAKOVITCH, 1998).

Tabela 01 – Características de algumas fibras (HERAKOVITCH, 1998).

Tipo de fibra		Matéria-prima	Método de fabricação	Diâmetro do filamen. (µm)	Filamentos/Fibra
Vidro	Vidro S-2	Vidro fund.	Fiação	6-14	2.000
Carbono	AS4	PAN	Calor e pressão	8	12.000
	P-100S	Resinas	Calor	10	2000
	IM8	PAN	Calor e pressão	5	12.000
Cerâmica	Boron	Tungstênio	CVD	142	1
	Nicalon(SiC)	Polímero	Pirólise	15	500
	SCS-6(SiC)	Carbono	CVD	127	1
	Alumina	Misturas	Calor e fiação	20	1

Quanto à forma de apresentação, as fibras podem ser classificadas como: curtas, como o algodão, que possui de 22 a 40 mm de comprimento, longas, como a lã, que possui de 50 a 180 mm de comprimento e filamentos contínuos, como a seda, que é a única matéria-prima natural apresentada nesta forma.

Os itens seguintes referem-se às formas de apresentação das fibras químicas, que usualmente são misturadas às naturais, aumentando assim o número de opções de apresentação e, melhorando as condições de desempenho e durabilidade. Monofilamentos contínuos são filamentos simples e contínuos, como a seda. Multifilamentos contínuos são a composição de dois ou mais monofilamentos contínuos, reunidos por torção ou outro

## ***Revisão da Literatura - Fibras***

meio qualquer. Fios fiados são obtidos por processo denominado fiação de fibras. Essas fibras são cortadas em comprimentos semelhantes aos das fibras naturais (como o algodão e a lã), e misturadas numa fase posterior do processamento (RHODIA, 2000).

### **2.2 – FIBRAS VEGETAIS**

De modo geral, as fibras vegetais são higroscópicas e suas propriedades mecânicas são determinadas pelas características físicas, as quais sofrem influência das condições ambientais em que foram produzidas, levando a diferentes resultados para um mesmo tipo de fibra. Conseqüentemente, análises mais acuradas devem levar em consideração a procedência das amostras (HIMMERFARD, 1993).

Fibras vegetais, por serem abundantes, de baixo impacto ambiental quando descartadas e apresentarem propriedades mecânicas, físicas e térmicas adequadas às aplicações na indústria, estão se tornando alternativas atrativas do ponto de vista econômico e ambiental. No passado, o desconhecimento da estrutura das fibras vegetais e de suas propriedades, limitou sua utilização. Com os avanços nas pesquisas, o campo para utilização das fibras vegetais tem aumentado, dessa forma, os conhecimentos da estrutura das fibras e de suas propriedades auxiliarão na produção de novos produtos e de novas aplicações (MENDES, 1992). Na seleção das fibras vegetais para pesquisa, é necessário o conhecimento de sua composição e estrutura, como também das características importantes, para seu desempenho como: comprimento, resistência, cor e densidade, entre outras.

Fisicamente, as fibras vegetais são compostas por várias fibrilas, unidas pelo material ligante da planta. As fibras são constituídas por células que apresentam tubos de polígonos irregulares com uma cavidade central oca. Os espaços desses polígonos são ocupados por um protoplasma celular denominado lúmen. Estas células representam a última divisão da fibra, repousando lado a lado e sobrepostas (HIMMERFARD, 1993; FONSECA, 1998). A Figura 03 mostra a representação esquemática da anatomia da fibra vegetal (BYRNE, 1997). A Figura 04 apresenta a composição das fibras vegetais. A celulose é o principal constituinte polimérico estrutural das paredes celulares de plantas (HAIGLER, 1985).

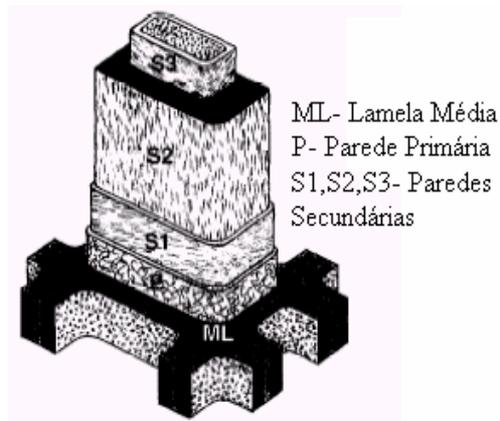


Figura 03 – Representação esquemática da anatomia da fibra vegetal (BYRNE, 1997).

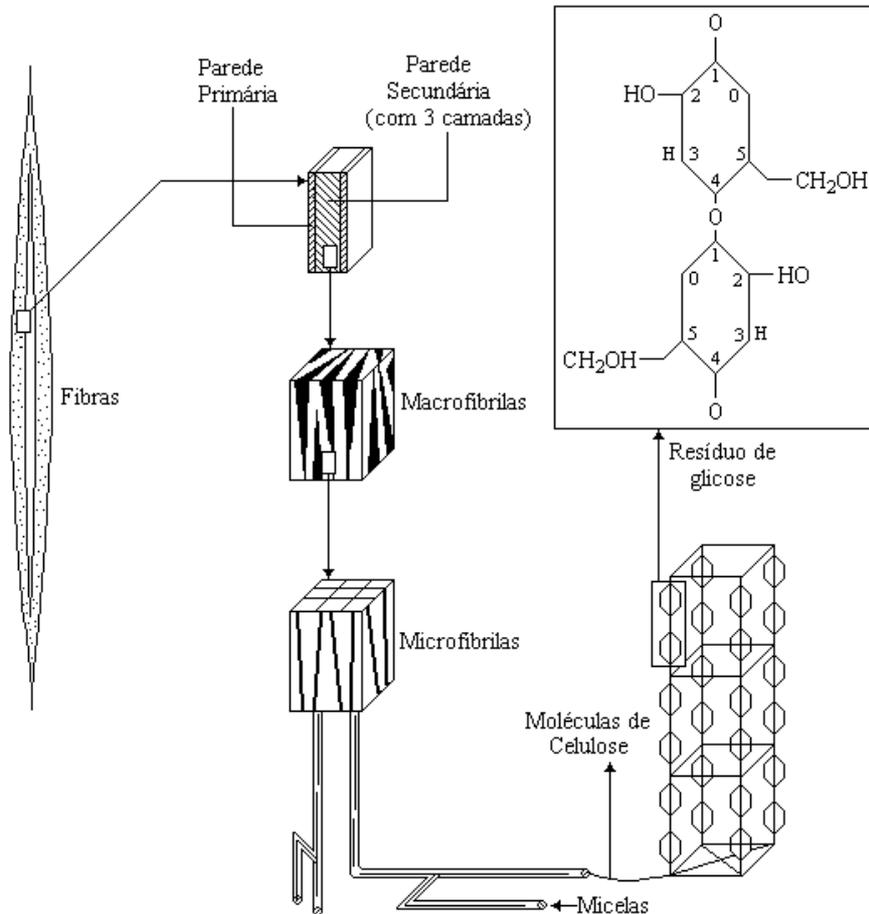


Figura 04 – Composição das fibras vegetais (ESAU, 1976).

## *Revisão da Literatura - Fibras*

As fibras vegetais têm um grande número de poros, através dos quais pode haver a difusão de fluidos (Figura 05). O volume total de vazios em fibras vegetais é avaliado entre 31 e 41% (SADOV; KORCHAGIN; MATETSKY, 1978).

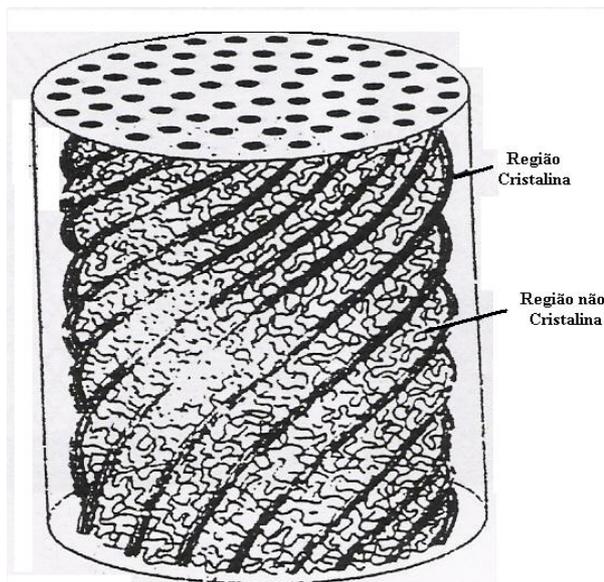


Figura 05 – Estrutura das fibras vegetais (KULKARNI, 1981).

As fibras vegetais são compósitos de fibrilas e microfibrilas em matrizes de lamelas médias, conforme ilustrado anteriormente, na Figura 05. Os mecanismos de ligação das fibras são, portanto, mecânico e químico. Desta maneira, a deterioração das fibras ocorre pela perda da aderência química ou mecânica, isto é, pela quebra das ligações de hidrogênio entre moléculas celulares, deterioração das microfibrilas, ou deterioração das lamelas médias.

A longa exposição das fibras vegetais a ambientes úmidos leva à sua decomposição biológica. Isso surge como resultado da desintegração gradual das lamelas, conduzindo à perda de coesão das paredes das células. A maioria dos ambientes agressivos conduz a mecanismos de ataque químico, causando a deterioração da fibra e atacando quimicamente as microfibrilas e/ou lamelas coloidais. Se as microfibrilas são afetadas, ocorre ataque químico direto nas moléculas de celulose de que elas são feitas. Se forem os colóides que são atacados, ocorre ataque químico da lignina, pectina ou hemicelulose (TOLEDO, 1993).

## **Revisão da Literatura - Fibras**

As fibras vegetais têm formas e tamanhos diferenciados e diretamente relacionados às fontes de sua origem. A classificação das fibras vegetais é mostrada na Tabela 02 (SILVA, 1999).

Tabela 02 – Classificação das fibras vegetais (SILVA, 1999).

<b>Fibras</b>	<b>Espécie</b>
Caule	Linho Juta Cânhamo Cana-de-açúcar Kenaf
Folhas	Sisal Abacaxi Rami Curauá Manilha
Fruto	Coco
Sementes	Algodão Kapok

Pelas condições climáticas extremamente favoráveis à agricultura, solos férteis e abundantes, o Brasil tem grande potencial de aproveitamento do desenvolvimento econômico e social auto-sustentado através de matérias-primas que utilizem produtos de origem vegetal, agregando valor a eles. O desenvolvimento auto-sustentado, relacionado ao equilíbrio dos ciclos biológicos, tem, como principal preocupação, não retirar da natureza mais do que ela seja capaz de produzir, o que aponta à produção agrícola e ao extrativismo não-predatório (AMICO, 2002).

A utilização das fibras vegetais não é nova. Ela data, provavelmente, do princípio da nossa civilização, quando se utilizava palha ou capim para reforçar tijolos de barro cru, conhecidos como adobes. No entanto, o tratamento e a forma de racionalizar seu uso sofreram modificações ao longo do tempo. Até a década de 60, as fibras vegetais eram

## ***Revisão da Literatura - Fibras***

bastante utilizadas na indústria automobilística. Com o surgimento das fibras sintéticas, elas foram substituídas nas décadas de 70 e 80. Nos últimos anos, a crise energética, o baixo grau de industrialização necessário para o processamento dessas fibras, sua abundância, baixo custo e os problemas causados pelo uso das fibras sintéticas ao meio ambiente, têm novamente despertado a atenção e o interesse de pesquisadores em todo mundo, para sua utilização.

### **2.3 - MATERIAIS LIGNINOCELULÓSICOS**

Materiais ligninocelulósicos representam uma classe de materiais orgânicos sintetizados por árvores, gramíneas ou plantas agrícolas (GLASSER, 1994). Esses materiais formam, por meio da conversão catalítica de dióxido de carbono, uma massa orgânica que consiste basicamente dos elementos C-O-N-H. Bio-compósitos ligninocelulósicos são materiais com vasta biodiversidade, cujas composições químicas apresentam pequenas variações de dois grupos básicos de biomonômeros principais: monossacarídeos (pentoses e hexoses), que formam celulosas e hemicelulosas e *p*-OH fenilpropanol, presentes na lignina (McCANN, 1995).

A celulose é o principal constituinte polimérico estrutural dos materiais ligninocelulósicos. Pertence à classe dos hidrocarbonetos, contendo 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,4% de oxigênio. Ela é um polímero longo, condensado, constituído de cadeias lineares de  $\beta$ -D-glucose, cujo comprimento chega a 1  $\mu$ m, com três grupos hidroxílicos livres em cada monômero, resultando em fortes ligações inter e intramoleculares de hidrogênio. Devido a essa rede de ligações de hidrogênio e a rotação limitada em torno do polímero 1,4- $\beta$ , a celulose é uma cadeia rígida que promove estabilidade mecânica à parede celular (HAIGLER, 1985). A Figura 06 ilustra as características da molécula de celulose.

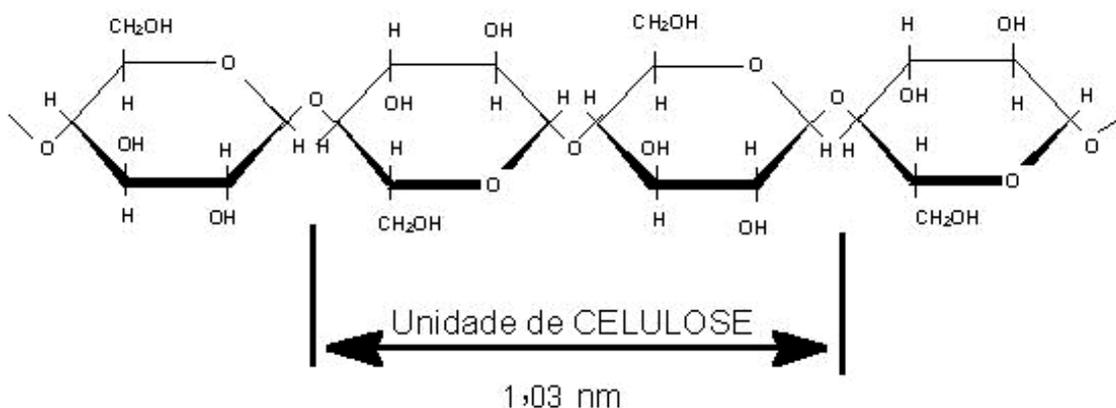


Figura 06 - Estrutura molecular da celulose

O comprimento mínimo da cadeia da macromolécula é de 1.000 nm e o tamanho máximo do cristal é de 60 nm. A celulose é caracterizada por anisotropia e por uma estrutura heterogênea. Ao mesmo tempo, assume-se que a mesma consiste de duas fases: amorfa e cristalina. A celulose resiste a pequenos aquecimentos na faixa de temperatura de 180 °C a 200 °C. Para temperaturas acima de 275 °C, verifica-se uma decomposição intensiva da celulose acompanhada de formação de produtos líquidos e gasosos de diferentes composições. A 400-450 °C os gases oriundos da decomposição desaparecem, dando lugar a um resíduo duro (HAIGLER, 1985).

Apesar do grande número de grupos hidroxilas, os quais são hidrofílicos na natureza, a celulose não é solúvel em água apresentando apenas entumescência limitada. Também não é solúvel em solventes orgânicos como álcool, éter, benzina ou gasolina. As ligações glucosídicas das moléculas de celulose são altamente susceptíveis à ação de ácidos e são, portanto, hidrolisadas, resultando na desintegração das macromoléculas. A temperaturas normais, soluções fracas de soda cáustica não têm efeito sobre sua integridade, mas, quando submetida a uma solução de soda cáustica a 1%, uma pequena parte passa a ser solúvel (MAIA, 2001).

A hemicelulose é um termo genérico para outros polissacarídeos encontrados em bioestruturas. A composição química da hemicelulose é muito semelhante a da celulose, porém, sua estrutura morfológica é completamente diferente. O grau de polimerização da hemicelulose é pelo menos uma ordem de magnitude menor do que o da celulose.

## Revisão da Literatura - Fibras

A lignina é uma substância polimérica amorfa com grande caráter aromático. A lignina consiste de grupos *p*-OH fenilpropano ligados entre si. As ligações intermonômeras podem ser éteres, ésteres ou carbono-carbono. Tais ligações são suficientemente frágeis para permitir uma despolimerização da lignina em componentes fenólicos de baixo peso molecular. A estrutura da lignina define-se como um polímero tri-dimensional altamente ramificado de derivados insaturados de fenilpropano (GLASSER, 1994). A lignina está presente entre as paredes celulares e regiões intercelulares, promovendo dureza e rigidez à planta. Ela atua como uma cola que mantém todas as células unidas.

A pectina é encontrada em todos vegetais. É um termo genérico usado para grupo de polissacarídeos, caracterizado pelo alto conteúdo de ácido úrico e presença de éster-metil. Os extrativos são substâncias que podem ser extraídas por solventes, consistindo em mono e dissacarídeos, graxas, gorduras e ésteres ácidos de alta massa molecular.

Alguns exemplos de materiais ligninocelulósicos incluem:

a) Algodão: pertencente ao gênero *Gossypium*, das Malváceas, plantas que todo mundo conhece e que são utilizadas desde tempos imemoriais em ambos hemisférios. A Figura 07 mostra o fluxograma da obtenção do algodão (DE MILLUS, 1999).

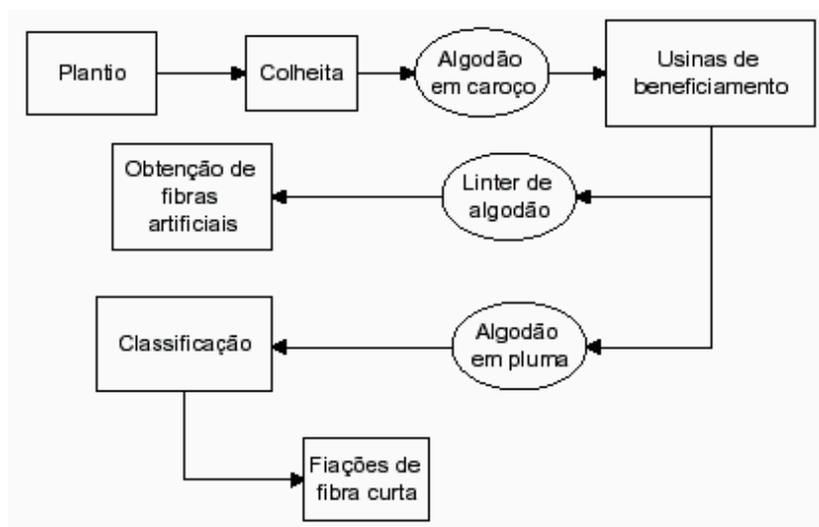


Figura 07 – Fluxograma da obtenção do algodão (DE MILLUS, 1999).

## **Revisão da Literatura - Fibras**

Um tipo notável entre os algodões brasileiros é o conhecido como seridó. Trata-se de espécie arbórea e perene, vegetando nas regiões áridas nordestinas de maneira espontânea (MEDINA, 1959).

b) Kapok: vem a ser os pêlos longos e claros que revestem as sementes de diversas bombacáceas. O clássico Kapok procede de *Ceiba pentandra*, originária da América tropical e hoje cultivada principalmente em Java, Filipinas e Ceilão. A importância da fibra decorre de sua leveza e impermeabilidade à água, sendo ainda, excelente material isolante para o calor; daí emprega-se em salva-vidas e como material de enchimento em geral (MEDINA, 1959).

c) Caroa: esta Bromeliácea, nativa na caatinga nordestina, lembra o sisal pelo aspecto geral. Suas folhas e inflorescências são igualmente amplas, mas não há emissão de bolbilhos. A fibra serve para fabricar tecidos cujas roupas são grosseiras e pouco duráveis (MEDINA, 1959).

d) Mamila hemp: denominada *musa textilis*, é a única bananeira têxtil, encontrada desde a Índia até as Filipinas. Os frutos não são comestíveis. Não é objeto de cultivo no Brasil (MEDINA, 1959).

e) Juta: é uma erva sublenhosa, originária da Índia, cultivada intensamente na Amazônia. Esta fibra provém de duas espécies do gênero *Corchorus*, das Tiliaceas. São arbustos anuais, atingindo 1,5–3 m de altura. A fibra é isolada da maneira seguinte: cortam-se as hastes depois da floração, uma operação árdua em virtude de ser feita embaixo de água, e se coloca para secar. Depois, remove-se as folhas, amarra-se em feixes e, finalmente, submetem-se a uma putrefação sob água (MEDINA, 1959).

f) Seda: do latim seta, cerdas, que na idade média deve ter-se aplicado ao fio da seda. A seda é um fio feito do filamento que constitui o casulo da larva do bicho-da-seda (MEDINA, 1959).

g) Bambu: é uma gramínea arborescente de origem oriental da família *bambusideae* e possui mais de 500 espécies (LIESE, 1985). O nome bambu é originado da palavra indiana “bambu” ou “mambu”. Os bambus crescem naturalmente em todos os continentes, exceto Europa. O bambu é um composto natural cuja estrutura básica é uma matriz orgânica composta por lignina (32% em massa, tipicamente) e celulose (e hemicelulose) (61% em massa) com feixes vasculares dispersos no interior (LIESE, 1985). A casca verde

## ***Revisão da Literatura - Fibras***

apresenta uma concentração mais elevada de fibras, tornando-se gradualmente mais dispersa radialmente em direção ao centro. O colmo do bambu é oco (possui um lúmen central), sendo sólido (ou macho), em pouquíssimas espécies, e é composto por nós e internodos. Os internodos são formados por células de esclerênquima, nas quais qualquer fluxo radial de líquido é dificultado. As propriedades anatômicas do colmo são definidas pelas características dos feixes vasculares (forma, tamanho e distribuição), 40% de fibras (também verticais) e 10% de feixes vasculares. Os feixes vasculares são formados de metaxilema (vasos grandes, de 40-120  $\mu\text{m}$ ) e floema, cercado por fibras. As fibras do bambu são pequenas, compostas de células espessas dispostas em feixes vasculares, chamados de microfibrilas, formando uma complexa estrutura em camadas hierárquicas denominada “estrutura de paredes polilamelares” (LIESE, 1985). As propriedades mecânicas do bambu são bem conhecidas. Elas são influenciadas, dentre outros fatores, pela quantidade de células parenquimais presentes (células de armazenamento de água). O bambu possui resistência máxima à tração ao longo das fibras e resistência mínima transversalmente a elas (JAIN, 1992). Algumas espécies de bambu podem ainda apresentar uma concentração relativamente alta de sílica distribuída na matriz celulósica (CARNELLI, 2001). A absorção desse composto pelas gramíneas chama-se silicificação, devido a incrustação das paredes celulares por sílica e possui, além de um funções estruturais, a função de impedir sua digestão por espécies animais que delas alimentam-se na forma *in natura*. Dentre as diversas aplicações do bambu, destacam-se sua utilização como planta ornamental e como material estrutural na construção civil. Seu broto também serve de alimento, quando cozido.

h) Pinheiro: o *Pinus*, subfamília *Pinoideae* são lenhosas, em geral arborescentes, podendo atingir grandes alturas. São, pela classificação botânica, madeiras coníferas (*gymnospermas*). Caracteristicamente, têm um tronco retilíneo que sustenta a copa. O lenho é secundário, apresentando traqueides e canais resiníferos. As folhas são aciculadas (em forma de agulhas) e espiraladas (SCHULTZ, 1968). A microestrutura do pinheiro é caracterizada por uma distribuição monomodal e homogênea de vasos traqueidais com diâmetros na faixa de 5-10  $\mu\text{m}$ . Há um número muito grande de espécies de *pinus* e é muito difícil determinar as diferenças entre essas espécies mediante os caracteres botânicos. Essas diferenças são determinadas, levando-se em consideração: número, coloração e disposição

## ***Revisão da Literatura - Fibras***

das acículas nos ramos, tamanhos dos cones, coloração das sementes etc. Os pinheiros são bastante utilizados para a produção de celulose e na confecção de móveis.

i) Ratam: em contraste com as madeiras, o ratam (*Calamus*) é um tipo de palmeira tropical pertencente à subfamília *Calamioedae* da família *Palmae*, que não exhibe ramificações ou anéis sazonais. Existem cerca de 658 espécies, pertencentes a 13 diferentes gêneros (UHL, 1987). Os troncos de ratam são sólidos, ou seja, não possuem o lúmen central como os bambus, e possuem internodos e nós bem definidos, cujos diâmetros variam com a altura da planta e sua espécie. O córtex do tronco do ratam apresenta feixes de vasos vasculares embebidos em uma matriz celulósica. Em muitas espécies de *Calmus* é possível ainda encontrar uma grande concentração de sílica em sua casca, derivada do processo de silicificação. A microestrutura do ratam é caracterizada por uma distribuição multimodal e homogênea de vasos com diâmetros de até 300 µm (UHL, 1987). As células traqueidais e parenquimais do ratam não possuem anisotropia radial e tangencial, como as madeiras. Estudos sobre propriedades mecânicas do ratam foram realizadas em algumas espécies. O ratam é bastante utilizado na confecção de mobílias e utensílios domésticos, como cestas e vasos. A maior parte do ratam comercializado provém de florestas tropicais e o centro de sua distribuição natural encontra-se na Ásia. Na América tropical, existe um grupo de palmeiras tropicais (do gênero *Desmoncus*), análogos ao ratam, mas que pertencem a uma subfamília bastante diferente (*Arecoideae*).

## **2.4 - FIBRAS DE SISAL**

O sisal é um vegetal eminentemente tropical e por isso existem tão poucos plantios comerciais fora desse ambiente. Na Figura 08, apresenta-se uma fotografia da plantação de sisal. A planta pertence ao gênero *Agave*, que engloba um grupo bem definido de plantas de consistência herbácea, escapo floral saliente e arranjo regular de suas folhas. A planta pode atingir 1,2 m de altura ou mais. Uma representação esquemática do sisal é vista na Figura 09. A denominação *Agave* dada ao gênero é derivada, apropriadamente, de agavos que, em grego, significa admirável, magnífico. O sisal pertence à classe monocotiledônea, séria liliflórea, família Agavaceae, subfamília Agavoidea, gênero *Agave*, espécie *A. Sisalana*. O

### *Revisão da Literatura - Fibras*

centro natural de dispersão do gênero *Agave* acha-se representado pela área compreendida pelo sudoeste dos Estados Unidos, o México, a América Central e as Antilhas, chegando a se estender até a parte norte da América do sul (MEDINA, 1959).



Figura 08 – Plantação de Sisal (SILVA, 1999).

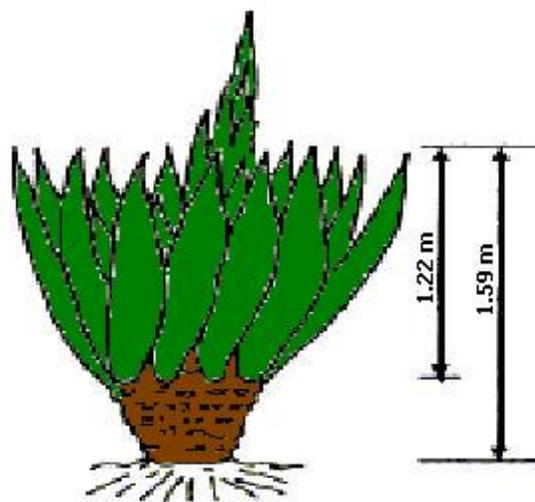


Figura 09 – Esquema de uma planta de sisal (Li, 2000).

## ***Revisão da Literatura - Fibras***

A introdução do sisal no Brasil data de 1903, pelo agrônomo Horáceo Uripia Junior, que provavelmente trouxe os primeiros bulbilhos da Flórida. Em 1911, foram enviadas, da Bahia, as primeiras mudas de sisal para o estado da Paraíba, por intermédio do agrônomo J. Viana Júnior, mas somente em 1937/38, na Paraíba, e 1939/40, na Bahia, houve expansão na cultura em base econômica, pelo interesse e procura pela fibra de sisal durante a segunda guerra mundial. Esse interesse fez a cultura migrar para outros estados vizinhos, como Rio Grande do Norte e Pernambuco. No estado da Bahia, houve várias ações de estímulo à cultura. Em 1939, a secretaria de agricultura instalava, em Feira de Santana, o primeiro campo de distribuição de mudas, e em 1940/41 foi fundado, no município de Nova Soure, BA, o núcleo Colonial Presidente Vargas, com um grande campo de cultivo de sisal, dotado de uma das mais completas usinas de beneficiamento do país (SERRA, 1952; MARQUES, 1978).

Logo após a segunda guerra mundial, o sisal teve rápida expansão no nordeste, em virtude da alta demanda dos mercados interno e externo, aliado às condições climáticas favoráveis. Em 1946, o Brasil tornava-se exportador dessa fibra, e em 1951 assumia a segunda posição no tocante à produção mundial (SILVA, 1996).

A crise que abateu a economia sisaleira mundial, a partir de 1964, levou os principais países produtores e consumidores a tomarem posição quanto ao ponto de equilíbrio entre a oferta e a demanda. A partir daí, com o aparecimento de sucedâneos sintéticos, como o polipropileno, que é produzido a preços mais baixos que o sisal e com qualidade superior para a maioria dos fins a que se destinam as fibras duras naturais, o sisal entrou em decadência mundial em proporções crescentes (SILVA, 1996).

O Brasil é o maior produtor mundial de sisal e a exportação dessa fibra, chegou a representar, para o país, receitas superiores a 100 milhões de dólares. A exploração brasileira do sisal está concentrada no nordeste, geralmente em áreas de pequenos produtores, cujas condições de clima e solo são pouco favoráveis, com escassa ou nenhuma alternativa para a exploração de outras culturas que ofereçam resultados econômicos satisfatórios; apesar de tal importância, o que se observa é que a cultura é explorada com baixo índice de modernização e capitalização, o que originou, nos últimos anos, um acentuado declínio, tanto na área plantada como da produção (SILVA, 1999).

## ***Revisão da Literatura - Fibras***

O nordeste exporta mais da metade da produção brasileira de sisal, em forma de fibras e manufaturados. Do restante da produção brasileira consumido internamente, o destaque é para a produção de cordas, fios e matéria-prima para tapetes, carpetes e outros produtos. Por ser um produto essencialmente de exportação, os preços internos do sisal refletem os preços internacionais da fibra (SILVA, 1999).

A cadeia produtiva do sisal, especialmente no segmento agrícola da produção da fibra seca, é uma das mais importantes do semi-árido nordestino, fornecendo ocupação e renda (SILVA, 1999).

No semi-árido nordestino, englobando a parte árida mais seca, que corresponde a pouco mais de 10% da área da região, praticamente não existem opções fitotécnicas, tendo somente sisal como elemento básico de produção e distribuição de renda no campo (SILVA, 1999).

Embora tenha mercado interno satisfatório, um dos fatores que vem desestimulando as pessoas que lidam com a atividade sisaleira é a pequena aplicação dos subprodutos dessa cultura. No Brasil, maior produtor mundial de sisal, somente a fibra foliar seca é aproveitada, e representa apenas 3% a no máximo 5% do total que a planta produz. Além da fibra, que tem inúmeras aplicações industriais, tais como fabricação de tapetes, escovas, redes, telas, mantas, sacos e bolsas, do sisal são extraídas também matérias-primas para a fabricação de pectinas, medicamentos como cortisona vegetal, celulose pura, papel Kraft, papéis em geral e outros produtos (SILVA, 1999).

Duas espécies destacam-se no gênero por sua importância comercial: A. Sisalana e o Henequém (A. Fourcroydes), a partir das quais se origina o grosso das fibras duras produzidas no mundo. O sisal cultivado no Nordeste pertence à primeira das espécies citadas. O henequém é explorado no México para a fabricação de cordas e cabos para embarcações; não é cultivado no Brasil e distingue-se facilmente do sisal comum por apresentar uma roseta no nível do solo quando a planta é jovem; à medida que avança em idade, formam-se novas folhas e um tronco curto de 1 a 1,3 m de comprimento e de 10 a 15 cm de largura, e um forte espinho terminal de 2 a 5 cm de comprimento (SILVA, 1999).

## ***Revisão da Literatura - Fibras***

A morfologia do sisal é simples e sem muita variação nas partes constitutivas da planta. Tal fato deve-se à preponderância de reprodução assexuada nesse vegetal.

O sisal possui sistema radicular fibroso e em forma de tufo. As raízes brotam adventiciamente da base da escara da folha e na superfície inferior do tronco. É destituído de raiz principal, porém acha-se constituído de dois tipos de raízes, designadas por transportadoras e alimentadoras (SILVA, 1999).

A planta de sisal não tem caule, isto é, acaulescente, mas em seu lugar há um tronco ou eixo principal, sobre a qual se acham inseridas as folhas e o broto terminal.

A folha do sisal é lanceolada linear e destituída de pecíolo, razão pela qual ela está ligada diretamente ao tronco. Sua superfície superior ou abaxial é côncava, e a inferior, isto é, a adaxial, é convexa. A epiderme da folha é bem desenvolvida e apresenta cutícula cerosa, que repele a água com facilidade (SILVA, 1999).

No parênquima, acham-se embebidas as fibras que, no sisal, são de dois tipos: as mecânicas e as em formato de tira ou fita. As primeiras são chamadas de mecânicas porque são as responsáveis pelo reforço e pela rigidez da folha, e se situam na zona periférica, baixo da epiderme; as do segundo tipo ocorrem na linha mediana, que cruza a folha de uma margem a outra, ou se distribuem ao acaso, no próprio tecido da folha (SILVA, 1999).

A agavaceae tem preferência por regiões cuja temperatura média seja de 20 a 28 °C, com pequenas variações, e prospera bem em locais onde as precipitações pluviárias anuais variam entre 600 e 1.500 mm. No entanto, produz razoavelmente bem em locais com precipitações pluviárias anuais bem mais baixas, menos de 400 mm.

É uma planta semi-xerófita que se adapta bem às regiões tropicais e subtropicais, suportando secas prolongadas e elevadas temperaturas (MARQUES, 1978). Apresenta estruturas peculiares de defesa contra as condições de aridez, com folhas carnosas, número reduzido de estômatos e epiderme fortemente cutinizada (MEDINA, 1959). O sisal é uma planta pouco exigente, preferindo solos silicosos, sílico-argiloso, soltos e profundos, dotados de bom teor de calcário, sendo inadequados solos compactos e úmidos. É uma planta calcícola, necessita de solos levemente ácidos ou alcalinos, com pH variando de 5 a 8 (PRATA, 1983).

No nordeste brasileiro, a cultura do sisal é tecnicamente bastante simples, pois as diversas fases de exploração da cultura desenvolvem-se com o mínimo de tecnologia. Os

### ***Revisão da Literatura - Fibras***

principais passos tecnológicos para o cultivo do sisal de maneira adequada e economicamente viável são descritos a seguir (SILVA, 1999): escolha do terreno, preparo do solo, plantio, colheita, transporte das folhas, lavagem e secagem, limpeza das fibras, seleção e classificação das fibras.

O primeiro corte é feito quando a planta completa 36 meses de idade e atinge o seu pleno desenvolvimento. Ao completar esse período, geralmente cada planta possui cerca de 70 a 80 folhas, ou seja, o número ideal para receber o primeiro corte, que é de 50 a 70 folhas. Nunca devem ser retiradas da planta todas as folhas. O procedimento correto é deixar 24 folhas após o primeiro corte e 16 nos seguintes. Elas devem ser cortadas bem rentes ao tronco para que as suas fibras possam ser aproveitadas integralmente. É comum verificar-se, no Nordeste, que normalmente as plantas ficam apenas com as velas (folhas ainda fechadas) após serem cortadas. Isso acarreta atraso no crescimento e o seu enfraquecimento durante os anos seguintes. Além disso, o próprio corte é feito de maneira irracional. Assim, ao invés de serem adequadamente retiradas junto ao tronco, as folhas apresentam um desperdício de 10 cm ou mais em cada uma delas. Isso prejudica de certo modo o nosso produto no mercado internacional, onde as fibras são classificadas pelo comprimento (SILVA, 1999).

Normalmente, a agave sisalana apresenta, para as nossas condições, uma produção média de 180 a 250 folhas/ciclo por planta. O ciclo vegetativo da planta dura em média 8 a 10 anos. O híbrido 11648 apresenta uma produção média de 600 folhas por planta durante o ciclo, que também é de 8 a 10 anos. No primeiro corte, são retiradas aproximadamente 120 folhas e, nos cortes subsequentes, 60 folhas por planta. Dependendo das condições de clima e solo, as folhas podem ser colhidas a cada 8 meses. O ideal, no entanto, é que se adote um corte anual (SILVA, 1999).

As folhas devem ser desfibradas no mesmo dia, ou seja, dentro de 24 horas, pois a partir daí elas começam a murchar. Isso, além de dificultar o processo de desfibragem, prejudica a classificação das fibras.

Nas pequenas e médias propriedades do Nordeste, as operações de transporte são geralmente feitas através de asininos, utilizando-se o dorso dos animais para carregar as folhas. Cada animal pode transportar aproximadamente 200 folhas a cada viagem, ou seja, um peso em torno de 100 a 130 kg. Geralmente são feitas inúmeras viagens durante o dia,

## Revisão da Literatura - Fibras

pois o abastecimento de matéria-prima ao local de beneficiamento tem que ser contínuo (SILVA, 1999).

No fluxograma da Figura 10 observa-se o procedimento realizado com as fibras de sisal após o processo de colheita.

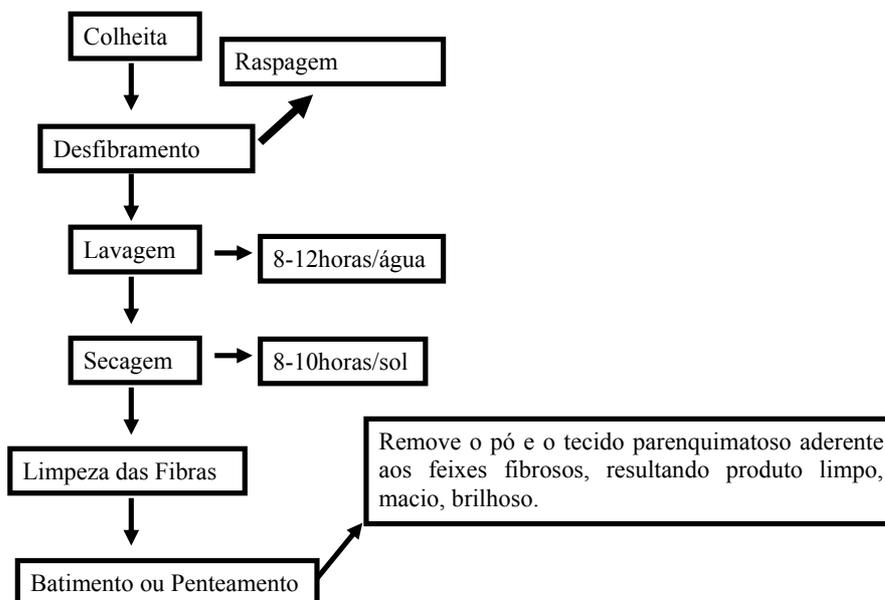


Figura 10 – Processamento das fibras de sisal após colheita (SILVA, 1999).

As fibras de sisal (mostradas na Figura 11), assim como as fibras vegetais em geral, constituem-se, basicamente, de celulose, hemicelulose e lignina, sendo por isso chamadas alternativamente de fibras ligninocelulósicas. Esses constituintes, por sua vez, são polímeros naturais de constituição e propriedades similares às dos plásticos sintéticos, podendo, assim, substituí-los total ou parcialmente, após modificação química.



Figura 11 – Fibras de Sisal (Foto: T.E.Andrade Jr.).

## Revisão da Literatura - Fibras

As Tabelas 03 a 05 descrevem algumas características das fibras de sisal.

Tabela 03 - Composição química da fibra de sisal comparadas a outras fibras naturais

Fibras	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)	Pectina (%)
Algodão	91,80	6,30	---	1,90	---
Juta	71,50	13,30	13,10	1,90	0,20
Linho	71,20	18,50	2,20	6,10	2,00
<b>Sisal</b>	<b>73,10</b>	<b>13,30</b>	<b>11,00</b>	<b>1,70</b>	<b>0,90</b>

Fonte: Science Research Development (1994)

Tabela 04 - Características físicas da fibra de sisal comparadas a outras fibras naturais

Fibras	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	Finura (denier)
Algodão	---	12 a 25	---
Juta	150 a 360	0,8 a 6,0	13 a 27
Coco	15 a 35	0,3 a 1,0	---
<b>Sisal</b>	<b>600 a 1000</b>	<b>0,8 a 8,0</b>	<b>9 a 4000</b>

Fonte: Science Research Development (1994)

Tabela 05 - Propriedades Mecânicas das fibras de sisal comparadas a outras fibras naturais

Fibras	Densidade Volumétrica (g/cm <sup>3</sup> )	Resistência à Tração(GPa)	Modulo de elasticidade (GPa)	Deformação Máxima(%)
Juta	1,46	0,22-0,53	13	1,5-2,0
Coco	1,15-1,33	0,13-0,18	1-5	15-40
<b>Sisal</b>	<b>1,20-1,45</b>	<b>0,085-0,84</b>	<b>15</b>	<b>2,9-6,8</b>
Vidro	2,20-2,75	1,7-3,5	70	4,8

Fonte: Science Research Development (1994)

## **2.5 – FIBRAS QUÍMICAS**

As fibras químicas representam uma alternativa criada pelos homens para as necessidades de diversas indústrias, antes dependentes exclusivamente das fibras encontradas na natureza. Em razão de suas qualidades e excelente aceitação pelo mercado, as fibras químicas tiveram expandido sua gama de utilização, com aplicações específicas, além de ampliar os usos das fibras naturais. As fibras químicas podem ser divididas em artificiais e sintéticas.

As fibras químicas foram desenvolvidas inicialmente com o objetivo de copiar e melhorar as características e propriedades das fibras naturais. À medida que suas aplicações foram crescendo, elas se tornaram uma necessidade, principalmente por causa do crescimento da população mundial.

As fibras artificiais foram introduzidas no Brasil quase simultaneamente ao seu aparecimento no exterior. As empresas nacionais e estrangeiras que se dedicaram à produção desse tipo de fibra tiveram um rápido crescimento, favorecidas pela abundância de linter de algodão, matéria prima para a produção de viscose, mão-de-obra barata, e pelo baixo custo da energia elétrica. A produção em escala comercial começou em 1931, pela Companhia Brasileira Rhodiaceta, atual Rhodia, com o filamento têxtil de acetato.

Após a Segunda Guerra Mundial surgiu um novo tipo de fibra, a sintética, de origem petroquímica, fazendo intensa concorrência às fibras artificiais, que em decorrência do contínuo desenvolvimento tecnológico observado na produção das fibras sintéticas (reduzindo drasticamente os problemas de poluição ambiental), foram gradativamente sendo deslocadas do mercado.

As fibras químicas, de modo geral, seguem o mesmo processo de produção, por extrusão, que consiste em pressionar a resina, em forma pastosa, através de furos finíssimos numa peça denominada fieira, os filamentos que saem desses furos são imediatamente solidificados, esse processo é denominado fiação. As fibras tomam sua forma final através de estiramento, realizado através de dois processos básicos; no primeiro, as fibras são estiradas durante o processo de solidificação; no segundo, o estiramento é feito após

estarem solidificados, em ambos os casos o diâmetro da fibra é reduzido, e sua resistência à tração é aumentada (RHODIA, 2000).

### **2.5.1 – FIBRAS ARTIFICIAIS**

As fibras artificiais são produzidas a partir da celulose e as principais matérias-primas utilizadas são o linter de algodão e a polpa de madeira. Inicialmente considerada como uma alternativa barata para o algodão, a produção de fibras artificiais praticamente se estagnou, em parte pelo predomínio crescente das fibras sintéticas e em parte porque seu processo produtivo é altamente poluente devido ao uso intensivo da soda cáustica.

Sua produção não tende a ter crescimento significativo em virtude dos altos custos em controle do meio ambiente que qualquer nova planta terá. Por este motivo não se vislumbram grandes perspectivas de crescimento para a viscose, apesar da boa aceitação e da vasta gama de utilizações que oferece.

As principais fibras artificiais de base celulósica são o raiom acetato e o raiom viscose ou, simplesmente, viscose. A viscose pode dar origem a um filamento contínuo (rayon viscose), a uma fibra cortada (fibrane) e ao fio industrial. São obtidos a partir da celulose purificada. Esta, por sua vez, é obtida em primeiro lugar do linter de algodão, que nada mais é do que a fibra curta que permanece na semente do algodão, após a remoção (pelo descaroçamento) da fibra longa. A celulose, produzida a partir da polpa da madeira (denominada alfa-celulose), é um processo mais recente.

Na produção do rayon, a celulose purificada quimicamente convertida num concurso solúvel. Este composto é pressionado através de fieiras formando-se os filamentos, que são, então, convertidos ou regenerado, em celulose quase pura. Esta reconversão do concurso solúvel e celulose pura, que faz com que o rayon seja conhecido, também como a fibra de celulose regenerada (RHODIA, 2000).

A fibra de acetato é derivada da celulose combinada com ácido acético e o anidrido acético. O acetato de celulose é diluído em acetona, para posterior extrusão. Para a solidificação do filamento após a extrusão, a acetona é evaporada pela ação do ar quente (fiação a seco) tornando a fibra de acetato de celulose praticamente pura (RHODIA, 2000).

## **2.5.2 – FIBRAS SINTÉTICAS**

As fibras sintéticas são materiais com comprimento maior que 100 mm e uma relação de diâmetro maior que 10  $\mu\text{m}$ , e podem ser amorfas, policristalinas ou monocristalinas. O processo de produção das fibras sintéticas consiste na transformação química de matérias-primas naturais, podendo ser de origem orgânica do tipo fibras acrílicas e poliéster de cadeia linear, ou constituídas por copolímeros de vinila; ou inorgânicas como as fibras de vidro, carbono, boro, alumina, entre outras. Geralmente estas fibras apresentam-se em formas de roving (pavio-fibras unidirecionais), mantas (fibras multidirecionais) e tecidos, salvo a fibra de boro; possui ótimas propriedades mecânicas e físicas, porém alto custo de aquisição (CALUNDANN, 1988).

### **2.5.2.1 – FIBRAS SINTÉTICAS ORGÂNICAS**

O avanço no processamento de polímeros e um entendimento melhor das relações de microestrutura/propriedades, conduziram o desenvolvimento de fibras sintéticas orgânicas com resistência à tração extremamente alta; uma característica comum de todas estas fibras é a estrutura de cadeia longa altamente orientada, além da alta tenacidade e dureza delas, as fibras sintéticas orgânicas oferecem baixa densidade, uma boa resistência química, sendo uma desvantagem dela a temperatura de uso limitada, onde geralmente é de aproximadamente 300 °C (CALUNDANN, 1988).

Um exemplo de fibras sintéticas orgânicas são as fibras de aramida que são materiais compostos de cadeias aromáticas orientadas (poliamida aromática), onde tem seus arranjos em formas de fibras com empilhamento de folhas, que lhes fazem polímeros rígidos, a rigidez é provida principalmente dos anéis aromáticos como também da união da amida com a carbonila que é altamente resistente a rotação, são pouco solúveis, com propriedades de compressão baixa e sua dureza pode chegar a ser maior que 125GPa.

O desenvolvimento das fibras de aramida originou-se nos anos de 1950, existem duas classes principais de fibras de aramida, sendo elas, as fibras de Kevlar introduzidas em

## *Revisão da Literatura - Fibras*

1972, através da DuPont e as fibras de Technora em 1985 por Teijin no Japão, atualmente existe outros tipos como as fibras de Twaron (MATTHEWS, 1993).

As fibras de aramida são obtidas pelo processo de extrusão que se dá pela reação de condensação entre o ácido tereftálico (ácido 1,4-benzenodióico) e o para-benzeno-diamina (1,4-benzeno-diamina). As cadeias desse polímero interagem umas com as outras de um modo muito intenso, pois são interações dos tipos pontes de hidrogênio e dipolo induzido-dipolo induzido. Essa intensa atração entre as cadeias confere ao polímero propriedades excepcionais, que têm permitido utilizar cordas de aramida em substituição aos cabos de aço em muitas aplicações, a Figura 12 mostra a estrutura da fibra de aramida em 3D e na Tabela 06 mostra algumas propriedades das fibras de aramidas.

As fibras de aramida têm força específica mais alta que outras fibras sintéticas orgânicas, são resistentes à luz, estes atributos lhes fazem reforços atraentes para combinações poliméricas usadas em aeronaves, materiais esportivos, etc (MATTHEWS, 1993).

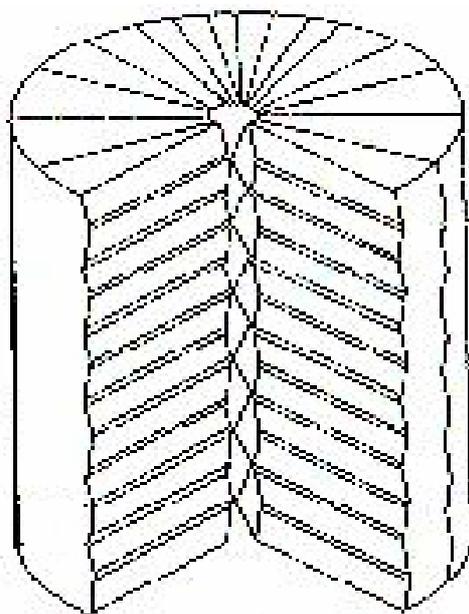


Figura 12 – Estrutura da fibra de aramida em 3D (MATTHEWS, 1993).

## Revisão da Literatura - Fibras

Tabela 06 - Propriedades específicas das fibras sintéticas orgânicas (Aramida)  
(MATTHEWS,1993).

Aramida	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	E (GPa)	$\sigma$ (Mpa)	E/ $\rho$	$\sigma/ \rho$
Kevlar 49 <sup>®</sup> (duPont)	1,45	130	2900	89,7	2000
Technora <sup>®</sup> (Teijin)	1,39	74	2990	53,2	2151
Twaron <sup>®</sup> (Teijin)	1,45	115	3150	79,3	2172

Outras fibras sintéticas orgânicas são as fibras de polietileno, com boas propriedades específicas como mostra a Tabela 07, mas seu ponto de fusão é de 135 °C. Seu processo de obtenção é similar ao da aramida, ou seja, por extrusão. Algumas utilizações das fibras sintéticas orgânicas do tipo Kevlar e Spectra incluem painéis de circuitos elétricos, estruturas de helicópteros (fuselagem e asas), pneus, coletes a prova de balas e tubos de lançamento de mísseis (MATTHEWS, 1993).

Tabela 07 - Propriedades específicas das fibras sintéticas orgânicas (Polietileno e Asbestos)  
(MATTHEWS, 1993).

Polietileno	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	E (GPa)	$\sigma$ (Mpa)	E/ $\rho$	$\sigma/ \rho$
Spectra 900 <sup>®</sup> (Allied Signal)	0,97	117	2585	121	2665
Spectra1000 <sup>®</sup> (Allied Signal)	0,97	172	2964	177	3056
Asbestos					
Crisotila	2,56	160	3100	62,5	1211

### 2.5.2.2 – FIBRAS SINTÉTICAS INORGÂNICAS

As fibras inorgânicas sintéticas são bem resistentes, possuem alto ponto de fusão, sendo assim mais resistente que as fibras tradicionais, são extensamente usadas como reforço em materiais compostos, podem ser produzidas fibras diretamente em agrupamento ou pelo corte dos filamentos contínuos (MATTHEWS, 1993). A Tabela 08 mostra algumas propriedades de fibras sintéticas inorgânicas de vários fabricantes.

Tabela 08 - Propriedades das fibras sintéticas inorgânicas (MATTHEWS, 1993).

Fibras	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma$ MPa	E Gpa	Diâmetro( $\mu$ m)	Temp. de uso(°C)
<b>Alumina</b>					
Fibra FP(duPont)	3,9	1,38	380	21	1316
PRD 166(duPont)	4,2	2,07	380	21	1400
Sumitomo	3,9	1,45	190	17	1249
Nextel440(3M)	3,1	2,70	186	12	1426
Nextel312(3M)	2,7	1,55	150	12	1204
<b><math>\beta</math> - SiC</b>					
Nicalon(Nippon Carbon)	2,55	2,62	193	10	1204
<b>SiC Whiskers</b>					
VLS (Los Alamos)	3,2	8,30	580	4-7	1400
<b>SiC monofilam.</b>					
SCS-6 (Textron)	3,05	3,45	410	140	1299
Berghof	3,4	3,45	410	100	1259
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>					
TNSN (Tonen)	2,5	3,30	296	10	1204
<b>Grafite</b>					
T300 (Amoco)	1,9	2,76	276	10	1648
T40R (Amoco)	1,9	3,45	276	10	1648

Os trabalhadores de vidros antigos desenvolveram a técnica de puxar vidros em barra de diâmetros pequenos para usos decorativos. A moderna aplicação das fibras de vidro datam de 1930, quando a Owens-Illinois Glass Company introduziu um processo melhorando a fabricação de fibras de vidro. Em 1938, iniciou-se a produção comercial (MATTHEWS, 1993). A introdução das fibras de vidros nos anos 30 e o desenvolvimento das resinas de poliéster introduziram uma nova era no campo de materiais de combinações especiais (MATTHEWS, 1993). Uma variedade de fibras de vidros com composições e propriedades diferentes estão comercialmente disponíveis atualmente. Para distinção de cada tipo de fibras de vidro, foram utilizadas pelos fabricantes suas características específicas (MATTHEWS, 1993).

O vidro é um sólido não-cristalino com estrutura ordenada de alcance limitado. Sua microestrutura e propriedades mecânicas são determinadas principalmente por sua composição. Existem vários grupos de fibras de vidros, com composição à base de SiO<sub>2</sub> e

### ***Revisão da Literatura - Fibras***

utilizadas como reforço de compósitos de matriz polimérica como poliéster e epoxi (MATTHEWS, 1993).

O processo de obtenção das fibras de vidro consiste na fusão dos óxidos em fornos à temperaturas aproximadas de 1500 °C. A formação da fibra consiste na passagem por gravidade da massa de vidro fundida por uma placa metálica com vários orifícios. (fieira), onde se dá origem aos filamentos. Em seguida, os mesmos passam por uma emulsão aquosa que inclui várias substâncias e logo depois são puxados por cilindros enroladores. A Figura 13 esquematiza a produção das fibras de vidro (MATTHEWS, 1993).

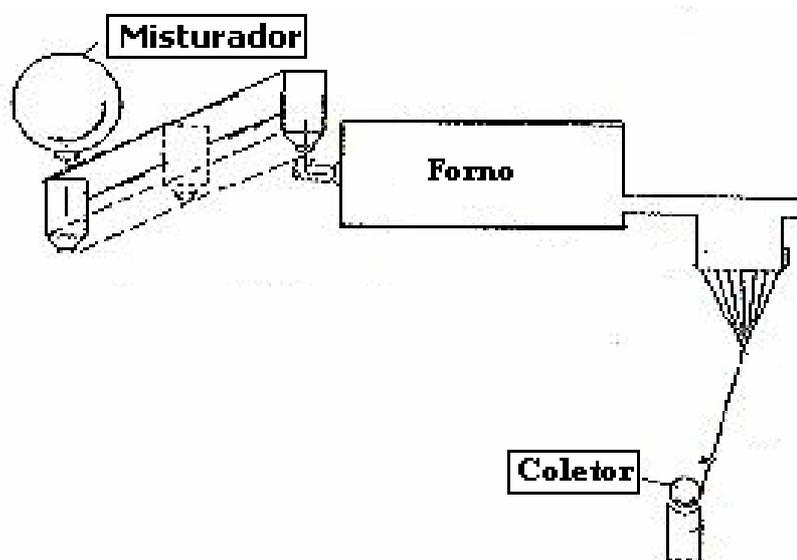


Figura 13 – Processo de produção de fibras de vidro (MATTHEWS, 1993).

As fibras de boro exibem uma combinação de alta resistência mecânica e dureza com baixa densidade que fazem delas um material atraente para reforço. Durante os anos de 1960 e 1970, as fibras de boro foram escolhidas para aplicações aeroespaciais por causa de sua alta dureza e baixa densidade, porém as atenções em fibras de boro foram dissipadas devido ao alto custo e reatividade do boro (MATTHEWS, 1993). O esquema da Figura 14 mostra como se procede a produção de fibras de boro.

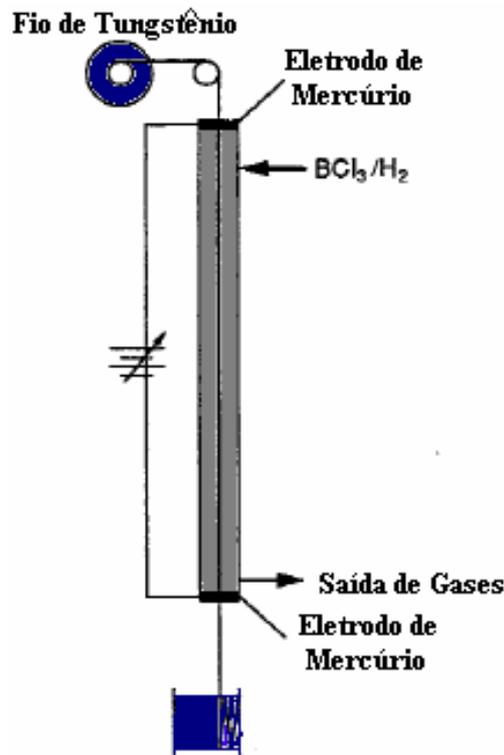


Figura 14 - Processo da manufatura de fibras de boro (MATTHEWS, 1993).

No método de produção, o boro é depositado pela reação de fase do gás de hidrogênio com tricloreto de boro sobre um substrato aquecido de um arame de tungstênio de aproximadamente 12 mm de diâmetro. A reação se dá como esta sendo mostrada na equação química (III) (MATTHEWS, 1993):



As fibras de carbono são atualmente o tipo mais comumente usado em reforço para combinações de matrizes de polímeros. Exibem excelente termo estabilidade mecânica a temperaturas elevadas e é assim usado em combinações de carbono/carbono para aplicações em altas temperaturas (MATTHEWS, 1993). O esquema da Figura 15 apresenta o processo de manufatura das fibras de carbono, que envolve três passos principais de estabilização, que são oxidação, carbonização e grafitização (MATTHEWS, 1993).

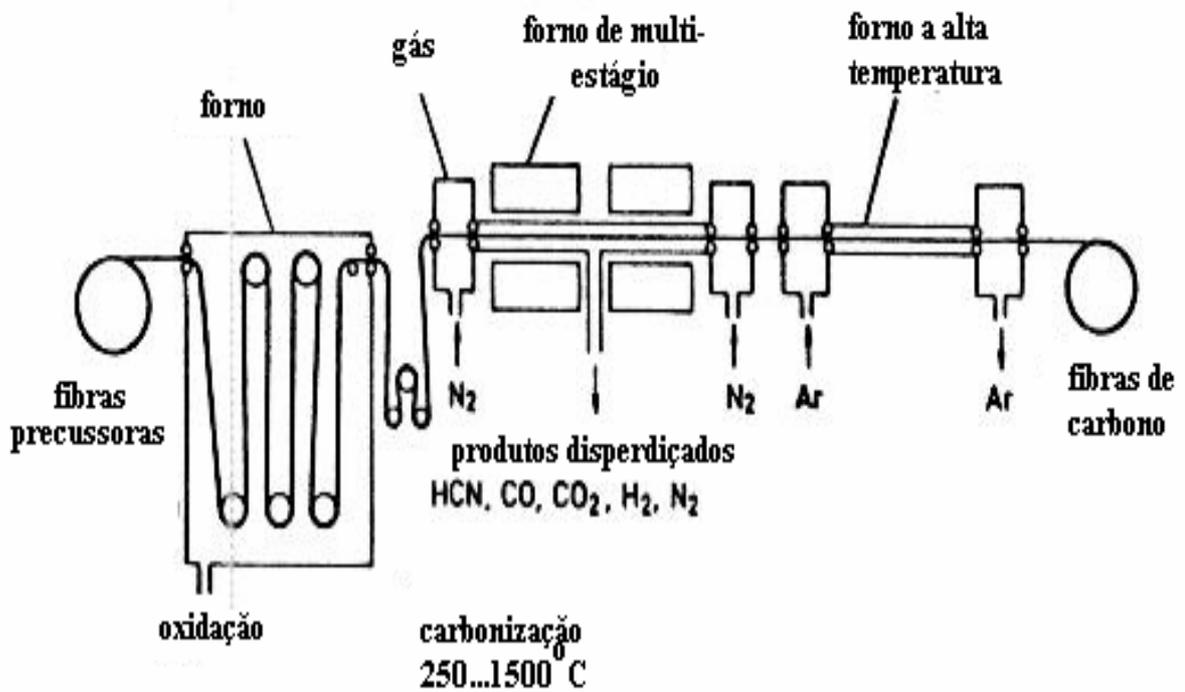


Figura 15 – Processo da manufatura de fibras de carbono (MATTHEWS, 1993).

Devido às suas dimensões pequenas e única natureza monocristalina, whiskers possuem um alto grau de organização estrutural e química, que lhes confere resistência mecânica extremamente alta. São monocristais com diâmetro médio de  $1 \mu\text{m}$ , tóxicos e produzidos a partir de casca de arroz (celulose e ácido silícico). Houve uma perda de interesse em relação a compósitos de whiskers de SiC, devido a sua toxicidade. A Figura 16 apresenta o processo de produção de whiskers.

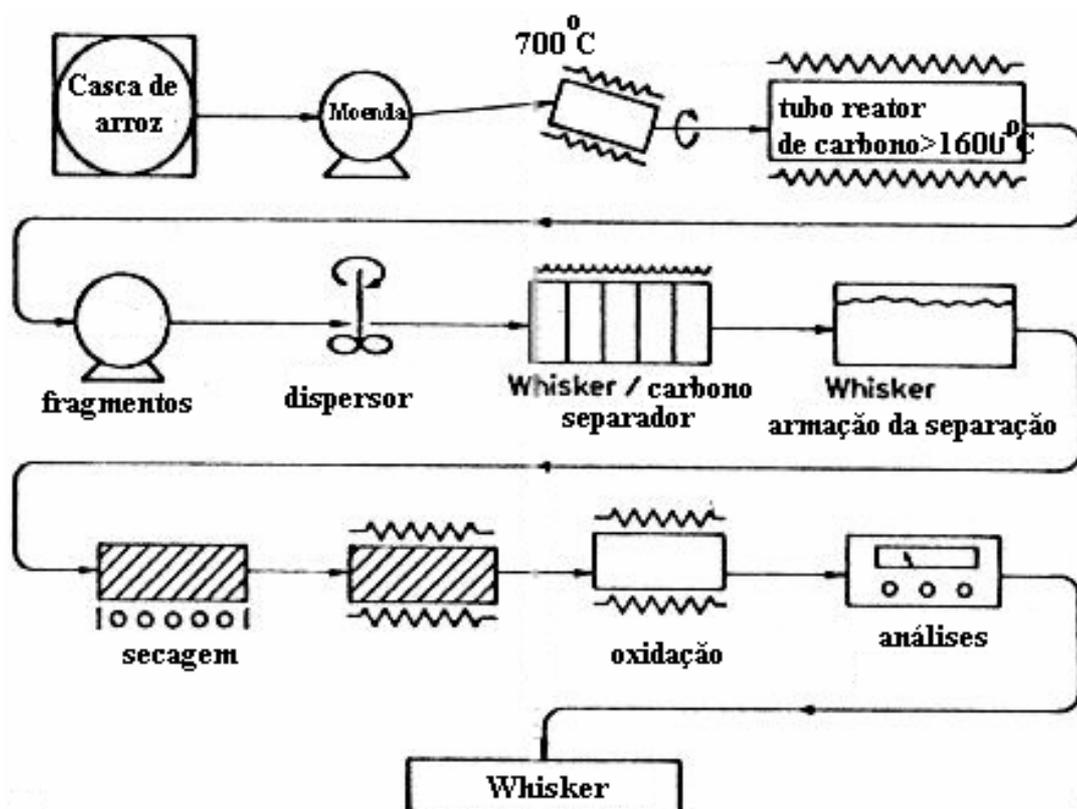


Figura 16 - Processo da manufatura de fibras de Whisker (MATTHEWS, 1993).

O desenvolvimento das fibras de alumina é recente, entre 1960 e 1970, quando surgiu a necessidade de substituir as fibras de amianto como materiais isolantes térmicos e uma necessidade crescente para fibras refratárias contínuas como reforço para combinações em altas temperaturas. As primeiras fibras de alumina foram comercialmente produzidas em 1974 pela DuPont. Hoje uma variedade de fibras de alumina com composições, microestruturas, geometrias e propriedades estão disponíveis para reforços de metal e matrizes cerâmicas.

A característica mais atraente destas fibras é a estabilidade em altas temperaturas. A maioria das fibras pode ser utilizada em temperaturas entre  $1000$  e  $1100^{\circ}\text{C}$  sem qualquer perda significativa de resistência. A temperaturas mais altas, porém, a resistência mecânica e a dureza caem gradualmente devido ao crescimento de grão, transformação de fase ou abrandamento da fase amorfa presente na maioria das fibras de alumina (MATTHEWS,

### **Revisão da Literatura - Fibras**

1993). A estrutura final e, conseqüentemente, as propriedades das fibras são determinadas pelas condições de tempo, temperatura e atmosfera e produção.

Do ponto de vista de estabilidade de fase é desejável produzir fibras puras de  $\alpha$ -alumina. Também é desejável que a fibra tenha baixa porosidade e tamanho de grão que não cresça significativamente com a temperatura, infelizmente. Para  $\alpha$ -alumina, as condições requeridas como baixa porosidade e tamanho de grão são mutuamente exclusivas. As fibras de alumina, atualmente produzidas, possuem principalmente as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ . As fibras de  $\alpha$ -alumina incorporam uma pequena quantidade de MgO como inibidor do crescimento de grão. Estas fibras receberam atenção crescente como reforço para combinações de matrizes cerâmicas por causa da resistência à oxidação e excelente estabilidade termomecânica (MATTHEWS, 1993).

Podem se apresentar em forma de fibras contínuas ou fibras descontínuas. As fibras contínuas de  $Al_2O_3$  são utilizadas em reforços de plásticos, isolantes, etc. Algumas de suas propriedades são mostradas na Tabela 09:

Tabela 09 – Algumas propriedades das fibras de alumina (MATTHEWS, 1993).

Diâmetro médio ( $\mu m$ )	Modulo de Elasticidade (GPa)	Resistência mecânica (GPa)	Temperatura de uso ( $^{\circ}C$ )
20	379	1.38	1320

O processo de produção padrão de fibras contínuas de alumina é mostrado no fluxograma da Figura 17. Alternativamente, o processo de solidificação rápida é utilizado para a produção de fibras de alumina descontínuas. Neste caso, utiliza-se um disco de molibdênio em rotação controlada, uma fonte laser para fusão e um alimentador de haste cerâmica. O processo é caro e de baixa produtividade (MATTHEWS, 1993).

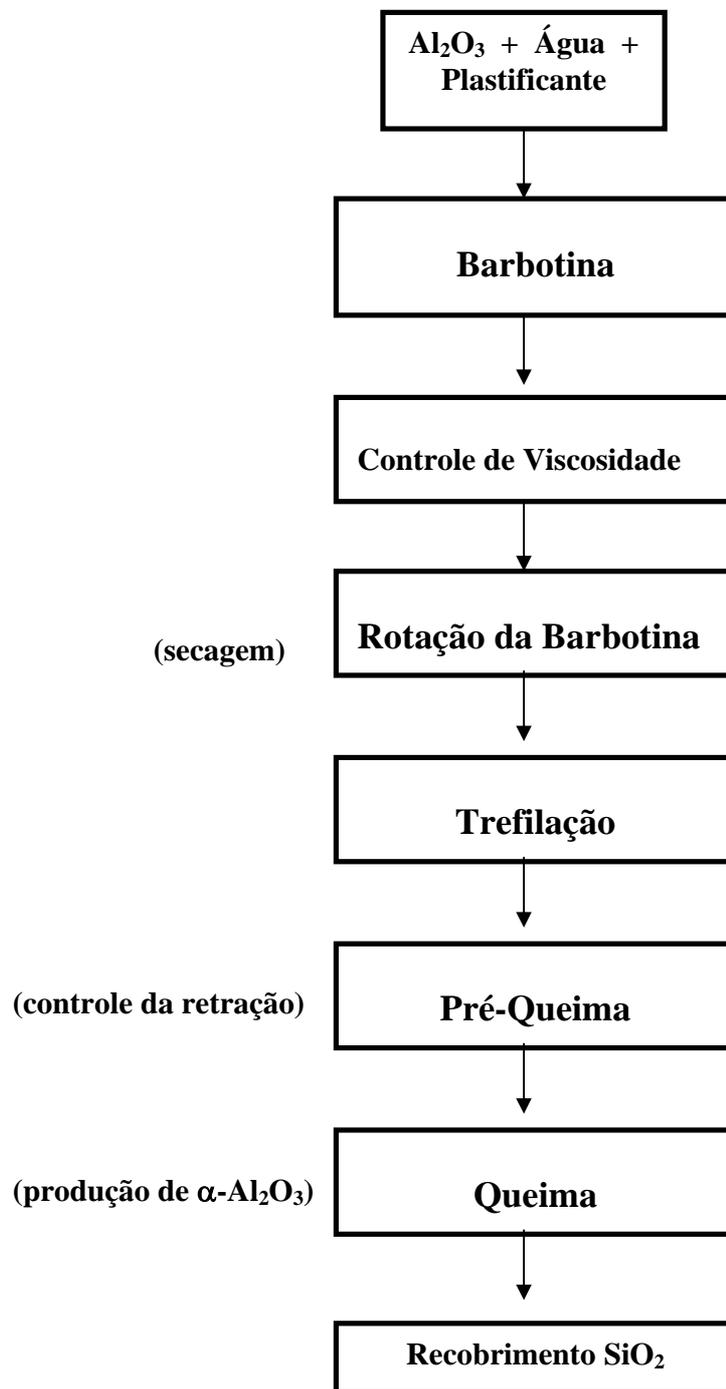


Figura 18 - Fluxograma da manufatura de fibras de alumina contínuas (MATTHEWS, 1993).

## ***Revisão da Literatura - Biomimetismo***

O terceiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os materiais biomórficos, biomodelagem e métodos de obtenção desses materiais cerâmicos biomórficos a partir de materiais naturais.

### **3 – BIOMIMETISMO**

As estruturas dos materiais naturais, mais especificamente os compósitos ligninocelulósicos, têm sido investigadas, pois podem ser adotadas como modelo em processos de produção de materiais compósitos artificiais. Esses processos são chamados de biomimetismo (MARK, 1994; ZHOU, 1994; OTA, 1995). *Li et al*, reproduziu as propriedades mecânicas de fibras bambus, utilizando suas características microestruturais como modelo na produção de fibras de vidro/epóxi e fibras de vidro/poliéster. *Jennings et al*, demonstraram quantitativamente o motivo pelo qual a casca de um tipo de noz australiana (*Macadamia ternifolia*) é extremamente dura. Esse estudo gerou, inclusive, uma patente (PATEL, 1982) em que se utiliza laser de CO<sub>2</sub> para a extração da noz em escala industrial. *Nienhius et al*, realizou estudos em superfícies anti-adesivas de plantas, causada por diferentes microestruturas cuticulares (tricomas, dobras cuticulares e cristais de cera) para a produção de superfícies repelentes de água auto-limpantes (Efeito Lótus). *Sarykaya et al*, produziu compósitos do tipo B<sub>4</sub>C-Al, imitando a estrutura de camadas de conchas de moluscos. Diversos estudos foram realizados visando caracterizar as paredes celulares de diversas plantas e madeira, tanto do ponto de vista físico-químico, quanto mecânico (SCALLAN, 1974; BACON, 1964). Como principal componente desses materiais, a celulose foi extensivamente investigada, do ponto de vista químico, para aplicações tecnológicas (ANTAL, 1995; BILBAO, 1992).

Além da pesquisa em torno da caracterização das estruturas biológicas, durante a última década, foram publicados trabalhos relacionados à utilização dessas bioestruturas na confecção de materiais compósitos. *Li et al* utilizaram fibras de bambu na confecção de materiais compósitos com matriz polimérica. *Byrne et al* utilizaram fibras celulósicas e pré-formados de carbono derivados de madeira na confecção de compósitos do tipo carbono/polímero.

## ***Revisão da Literatura - Biomimetismo***

A síntese biomimética de materiais tem recebido atenção especial, devido a excelente resistência mecânica, baixas densidades, boa elasticidade e tolerância a efeitos danosos naturais causados por intempéries climáticas, tanto em micro escala (nível celular), quanto em macro escala das bioestruturas utilizadas como modelo (ou “*templates*”) (CALVERT, 1992).

Além disso, existe uma diversidade incalculável de combinações de componentes, que servem de modelo para confecção de compósitos com diferentes funções.

Assim, o desenvolvimento de novos métodos de obtenção de materiais cerâmicos, a partir de bioestruturas, requer o controle do processo de transformação das microestruturas hierárquicas desses materiais, em produtos cerâmicos, com características equivalentes (SHIN, 2001). Esse mimetismo, artificialmente produzido pela engenharia de materiais, tem sido investigado com intuito de gerar materiais sintéticos que reproduzam as formas dos compósitos naturais através de “biomodelagem” (biotemplating) (RAMBO, 2001).

### **3.1 – BIOMODELAGEM**

Exemplos de biomodelagem, chamados de biomineralização, são freqüentemente encontrados na própria natureza (MANN, 1989). A fossilização é um processo conhecido, em que a estrutura de um material orgânico é convertida em um mineral natural (LEO, 1976). Este processo, no entanto, leva milhares de anos e não se mostra viável para a engenharia de materiais. Busca-se, então novos métodos de biomodelagem, com baixos custos de processamento.

A biomodelagem é uma tecnologia recentemente desenvolvida para a fabricação de cerâmicas biomórficas a partir de estruturas naturais (SIEBER, 2000; DUCHOW, 1996). Essa técnica consiste basicamente na conversão, em escala micrométrica, das bioestruturas em materiais cerâmicos. Após o processamento, a cerâmica biomórfica exibe uma morfologia de fibras ou de poros unidirecionais (estrutura celular) similares a do material de partida. Essa técnica oferece a possibilidade de se produzir uma ampla variedade de

## ***Revisão da Literatura - Biomimetismo***

materiais cerâmicos avançados, como carbetos, nitretos, óxidos, entre outros, com diferentes propriedades e, conseqüentemente, viáveis para diferentes aplicações.

A conversão das bioestruturais pode ser descrita sob duas abordagens; a) transformação e b) substituição. A primeira consiste na transformação propriamente dita da microestrutura, através de reações entre precursores cerâmicos com carbono. A segunda trata-se de uma substituição dessa microestrutura por precursores cerâmicos. A principal classe de matérias sintetizadas através de biomodelagem por transformação é a dos materiais cerâmicos covalentes, como os carbetos.

Trabalhos anteriores de biomodelagem por transformação foram realizados, visando a obtenção de cerâmicas biomórficas de carbeto de silício, partindo de estruturas ligninocelulósicas, através de diferentes rotas de processamento, tais como: infiltração de silício no estado líquido em madeira pirolizada (GREIL, 1998), infiltração de gases de SiO e Si (VOGLI, 2001) e infiltrações com polímeros e monômeros de silício (OTA, 1995; ZOLLFRANK, 2001). Um aumento significativo na velocidade de transformação pode ser obtido quando as bioestruturas de partida com porosidade aberta, acessível a infiltrantes líquidos e gasosos, são submetidos a processos reativos em altas temperaturas (geralmente entre 1200 °C e 1700 °C).

Bioestruturas que contêm sílica, tais como palha de arroz ou casca de coco, foram pirolizadas em atmosfera inerte a fim de se obter partículas ou *whiskers* de SiO, através da redução carbotérmica da sílica (KRISHNARAO, 1998; SELVAN, 1998; MARTINELLI, 1996; NUTT, 1988). A converção de palha de arroz em *whiskers* de SiC e cristobalita através de aquecimento por microondas (RAMBO, 1999).

Em geral, a síntese de materiais biomórficos, através de biomodelagem por substituição, resulta em materiais óxidos. A obtenção de óxidos cerâmicos biomórficos, através da infiltração de precursores na forma de óxidos, como suspensão coloidais e pós nanométricos em pré-formados de carbono derivados de bioestruturas, representa um recente avanço tecnológico. Após calcinações em ar, o carbono é liberado sob forma de CO/CO<sub>2</sub>, resultando uma estrutura composta de óxidos.

Diversos trabalhos visaram a obtenção de fibras biomórficas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, através da infiltração de AlCl<sub>3</sub> e TiCl<sub>4</sub>, respectivamente em juta, sisal e algodão, e subsequente calcinação em ar (PATEL, 1990; PATEL, 1993). *Ota et al* converteram

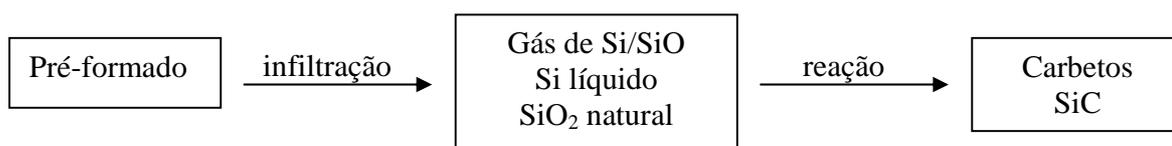
## Revisão da Literatura - Biomimetismo

espécies de madeira japonesa em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , através da infiltração de TEOS (tetraetil-ortossilicato) e TTIP (tetra-isopropóxido de titânio), respectivamente, em pré-formados dessas madeiras.

A Figura 18 mostra um diagrama esquemático que resume a conversão de bioestruturas em materiais cerâmicos, distinguindo os processos de transformação e substituição.

Cerâmicas biomórficas produzidas por biomodelagem, ou seja, que contém a estrutura celular do precursor orgânico, mas consistem de compostos inorgânicos de alta resistência à corrosão e a altas temperaturas, são importantes devido a vários pontos peculiares relacionados aos bioprecursores, dentre os quais: imobilizadores resistentes à corrosão para células vivas, enzimas e micróbios em medicina e biotecnologia.

### TRANSFORMAÇÃO



### SUBSTITUIÇÃO

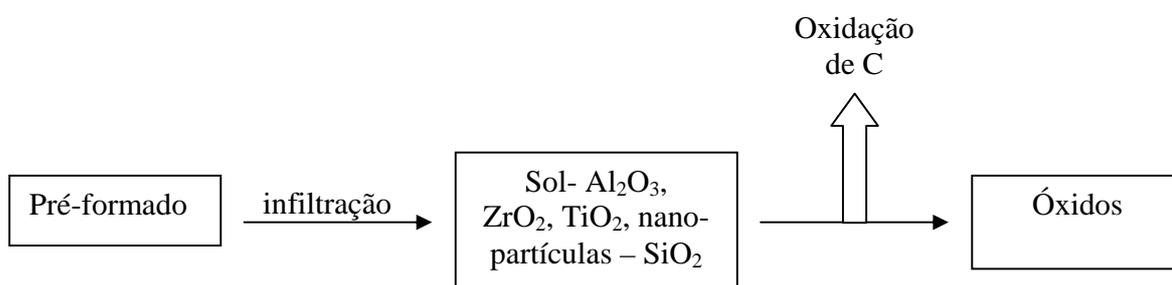


Figura 18 – Fluxograma da biomodelagem por transformação e substituição.

### **3.1.1 - INFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES SATURADAS**

Um novo método desenvolvido por M. Patel, na Índia, é a produção de alumina a partir de fibras naturais. SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são fibras produzidas usando-se casca de arroz, fibras de juta, sisal, casca de coco. Este processo consiste essencialmente na queima da planta enxertada com uma solução saturada do sal do óxido que se deseja produzir (PATEL, 1993). As fibras orgânicas decompõem-se, entre 600 e 800 °C, permitindo através dos traços dos metais inicialmente presentes e inerentes à armação da estrutura, torna-se favorável à formação das fibras inorgânicas. Na queima, a temperatura é aumentada, acentuando-se a sinterização entre as partículas, resultando em fios (PATEL, 1993).

O processo inicia-se com um pré-tratamento químico, onde são testados vários reagentes ácidos e básicos, com o objetivo de retirar partículas indesejadas aderidas às fibras e obter uma desobstrução dos vasos. Observou-se que o pré-tratamento com reagentes básicos tem efeito valioso, pois além de retirar as impurezas, desobstruí os vasos, criando assim lugares de fácil acesso para o sal de alumínio; já no pré-tratamento químico com reagentes ácidos, observou-se que os ácidos causam desidratação das macromoléculas, resultando em uma mistura de complexos e a produção incompleta da decomposição da celulose (PATEL, 1990).

Posteriormente, a fibra de juta, já ativada, foi tratada quimicamente com uma solução saturada de Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.12H<sub>2</sub>O, sendo essa solução enxertada, passando pelo período de cura com posterior queima da fibra em um forno, com temperatura, atmosfera e razão de aquecimento controlados, obtendo-se como produto final, a fibra de alumina (PATEL, 1990).

O cloreto de alumínio é utilizado como matéria-prima neste processo de formação (PATEL, 1990). A fibra de juta é obtida pelo processamento industrial e o cloreto de alumínio pode ser preparado a partir de alumínio metálico e HCl, como mostra a equação (IV).



## ***Revisão da Literatura - Biomimetismo***

No aquecimento, o cloreto de alumínio sublima e, na presença de umidade, o cloreto de alumínio anidrido sofre decomposição parcial, com a evolução de cloreto de hidrogênio. Este sal foi preparado pela primeira vez em 1825, por Oersted, que passou cloro sobre uma mistura de alumina e de carvão e condensou os vapores do cloreto de alumínio assim formado (PATEL, 1990).

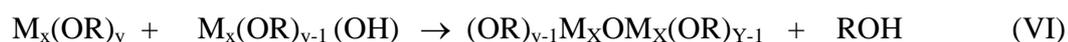
### **3.1.2 – PROCESSO SOL-GEL**

O processo sol gel é uma rota química para a síntese de diversos materiais cerâmicos (SANGEETA, 1997). Entre os materiais cerâmicos, os óxidos são os compostos mais comuns preparados através desse processo, no qual os precursores são misturados para formar uma suspensão coloidal (sol), que precede um processo de polimerização. Quando um óxido alcalino ( $M_x(OR)_y$ ) é utilizado como precursor, uma rede macromolecular, denominada gel, é sintetizada após a hidrólise e condensação do precursor (HARIDAS, 1999; BRINKER, 1990). Essas reações podem ser assim representadas (BRINKER, 1990):

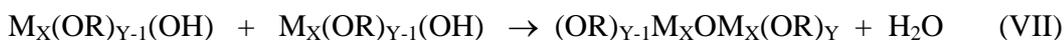
Hidrólise:



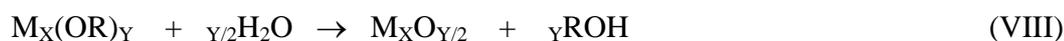
Condensação:



Ou:



As espécies químicas diluídas ( $(OR)_{y-1}M_xOM_x(OR)_y + H_2O$ ) são posteriormente condensadas, durante tratamentos térmicos, resultando na formação de óxidos. A equação geral pode ser então descrita da seguinte forma:



### **3.1.2.1 – ALUMINA SOL-GEL**

Um sol de alumina consiste de uma dispersão de partículas coloidais em um solvente, originadas da diluição aquosa (água e isopropanol) de um precursor organometálico de alumínio. A composição exata dessas partículas não está bem estabelecida, sendo que, de maneira geral, os aglomerados de partículas na suspensão coloidal possuem a seguinte composição:  $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  (também chamado de íon  $Al_{13}^{7+}$ ) (HARIDAS, 1999). O estado das suspensões, sol ou gel, é determinado pelas variáveis do processo, tais como: o pH, a temperatura de hidrólise ou a concentração dos precursores.

Normalmente, utiliza-se isopropóxido de alumínio ( $Al(OC_3H_7)_3$ ) como precursor do sol de alumina. Nesse caso, ocorre a formação de hidróxido de alumínio  $Al(OOH)$  parcialmente cristalizado (pseudo-boemita), em temperatura de hidrólise em torno de  $90^\circ C$  e tempos da ordem de 24 h. Reduzindo-se essa temperatura (para tempos superiores às 24 h), ocorre a formação de partículas esféricas de  $Al(OOH)$  amorfo. O controle do pH é crítico quando se leva em conta a estabilidade das suspensões. Para valores baixos de pH, tipicamente em torno de 3, em baixas temperaturas de hidrólise, as partículas encontram-se dispersas e estáveis, resultante do aumento de carga superficial de mesmo sinal nessas partículas.

Os tipos de solventes (água ou isopropanol) utilizados para a dissolução do precursor (alcóxido) e o próprio tipo de precursor determinam a microestrutura final do gel, determinado assim a distribuição de tamanho de partículas da alumina após a calcinação até  $900^\circ C$ . No entanto, o precursor deixa de ser relevante, enquanto o pH da suspensão inicial passa a ser determinante no controle da porosidade e da superfície específica do pó obtido. Quando dispersas em água, as partículas de boemita são envolvidas por grupos hidroxílicos (OH). Dependendo do pH da suspensão, esses grupos adquirem carga negativa ou positiva, como representado nas equações IX e X:



## ***Revisão da Literatura - Biomimetismo***

Os sinais elétricos das partículas em suspensão são determinados através de medições da mobilidade eletroforética (KAYA, 1998). Essa mobilidade é definida pelo pH e determina algumas propriedades da suspensão, como a viscosidade, cujo valor depende do estado de agregação das partículas suspensas. Propriedades de pós de alumina obtidos via sol-gel, têm sido extensivamente investigadas ao longo da última década (FELDE, 1999), especialmente para aplicações em membranas porosas para filtração de gases, recobrimento de camadas para proteção à corrosão ou catalisadores (SIMON, 1995).

### **3.1.3 – INFILTRAÇÃO DE GAS DE ALUMÍNIO (AI-GAS)**

A alumina é o óxido mais utilizado para fabricação de cerâmicas porosas. (DÖRRE, 1984). Para a fabricação de espumas cerâmicas isotrópicas com estrutura celular tridimensional (WOYANSKY, 1974; PENG, 2000; SHEPPARD, 1993; SEPULVEDA, 1999), foram desenvolvidos diferentes métodos para a produção de aluminas com estruturas de poros orientados (ZHANG, 2001; DING, 2002; WEBER, 1998). Cerâmicas, assim produzidas, são utilizadas como filtros de gás, sensores, isoladores de temperaturas e catalisadores (NIU, 2003; KIM, 1997). A alumina porosa também pode ser utilizada como estrutura para a fabricação de compósitos de matriz metálica (PENG, 2000). Este método de obtenção de cerâmicas biomórficas a partir de estruturas naturais, ou seja, materiais lignino-celulósicos é baseado na infiltração de gás de alumínio na microestrutura do carbono, obtido por pirólise do material natural, obtendo-se  $Al_4C_3$  (equação I) com posterior oxidação, resultando como produto final  $Al_2O_3$  (RAMBO, 2005). Normalmente, o  $Al_4C_3$  é uma fase cerâmica não desejada, devido à falta de estabilidade química em ambientes úmidos (PARK, 1997), transformando-se rapidamente em hidróxido de alumínio, que se expande com o passar do tempo e conseqüentemente limita as propriedades mecânicas do sistema (RAMBO, 2005).



Experimentalmente, a decomposição do  $Al_4C_3$ -biomórfico em ar ocorre completamente em três semanas, iniciando-se logo após a primeira semana. Na terceira semana, o material está completamente convertido em pó, com variação de volume de aproximadamente 2500%, como ilustrado na Figura 19.

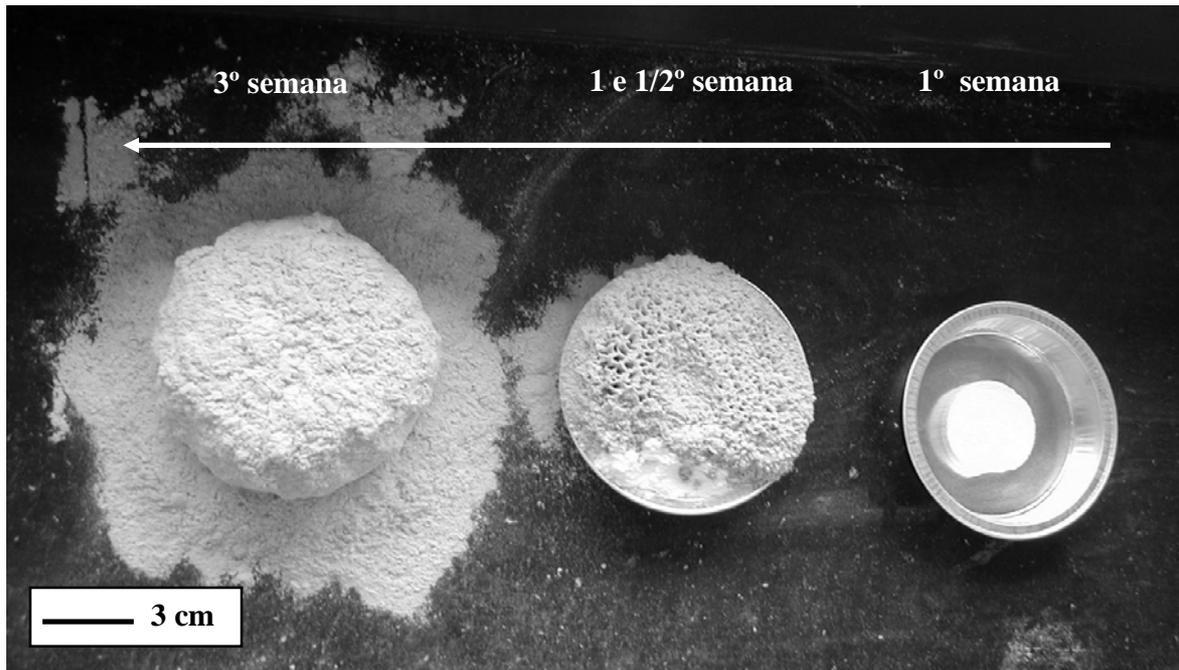


Figura 19 – Decomposição do carbeto de alumínio. (Foto: C.R. Rambo).

Na reação das estruturas pré-formadas de carbono com Al-gasoso, para formação de carbeto de alumínio ( $Al_4C_3$ ), é necessário que ocorra alta infiltração na microestrutura. A temperatura de infiltração é de aproximadamente  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  onde a pressão de vapor do alumínio é maior que  $100\text{ Pa}$ , suficiente para penetração na microestrutura. A Figura 20 mostra a dependência da pressão de vapor do alumínio com a temperatura (RAMBO, 2005).

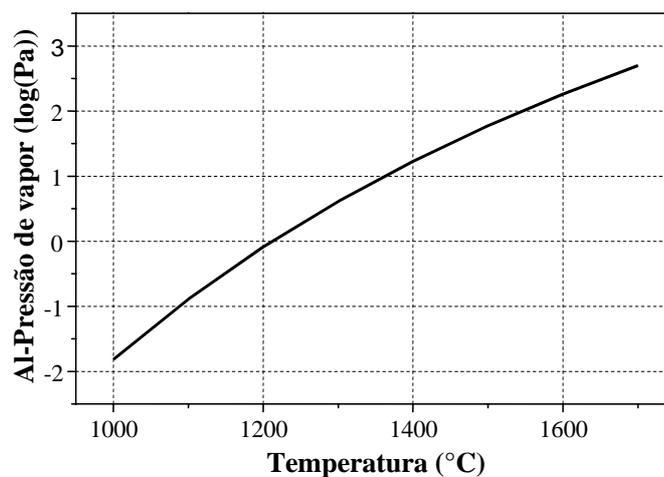


Figura 20 – Curva de pressão de vapor do alumínio (LIDE, 1995).

A partir de experimentos realizados com  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , em que observou-se a falta de estabilidade do material, tornou-se evidente a necessária oxidação para obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como representado na equação (II) (RAMBO, 2005). A Figura 21 mostra o esquema de conversão de materiais naturais em cerâmicas biomórficas por esta técnica.

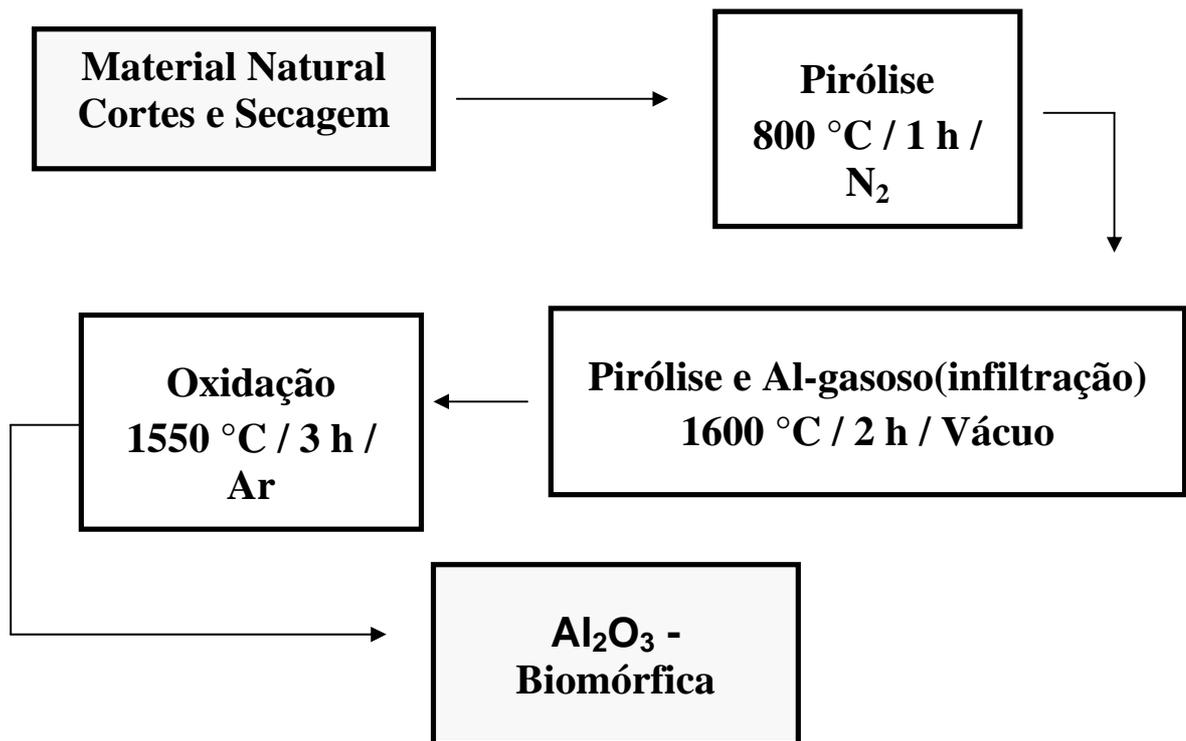


Figura 22 – Fluxograma da conversão de materiais naturais em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - cerâmica biomórfica (RAMBO, 2005).

## *Procedimento Experimental*

O quarto capítulo apresenta a parte experimental que foi dividida em tópicos distintos relacionados ao processamento, aparato utilizado no trabalho e caracterização dos materiais.

### **4.1 – PRÉ-TRATAMENTO DAS FIBRAS DE SISAL**

Utilizou-se a fibra de sisal como matéria-prima neste trabalho. O sisal foi obtido na região do Mato Grande-RN, onde existem grandes plantios desta cultura, incentivados pelos órgãos governamentais para sua revitalização. As fibras foram limpas e escovadas após o processo de extração, passando em seguida por um pré-tratamento químico para retirada de impurezas aderidas às mesmas. O fluxograma da Figura 22 mostra o processo realizado com as fibras de sisal depois de beneficiada.

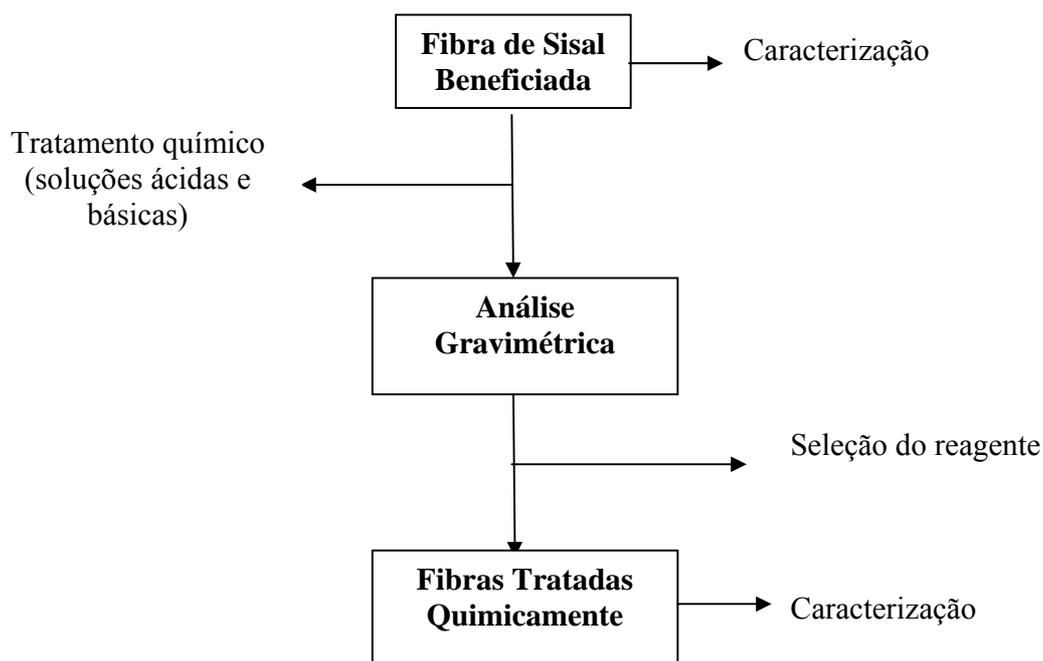


Figura 22 – Fluxograma do processamento das fibras de sisal após beneficiamento.

### ***Procedimento Experimental***

Antes de iniciar o pré-tratamento químico, foi necessário realizar a caracterização das fibras de sisal. A seleção de um reagente e concentração que melhor ativasse e limpasse as fibras de sisal foi realizada utilizando-se várias soluções em diferentes concentrações como mostra a Tabela 10 (PATEL, 1993).

Tabela 10 – Soluções utilizadas para o pré-tratamento químico.

<b>Reagentes</b>	<b>Concentrações</b>
NH <sub>4</sub> OH (28 %, VETEC, Rio de Janeiro-BR)	0,2 M
NH <sub>4</sub> OH (28 %, VETEC, Rio de Janeiro-BR)	0,4 M
KOH (85 %, VETEC, Rio de Janeiro-BR)	0,2 M
KOH (85 %, VETEC, Rio de Janeiro-BR)	0,4 M
HCl (37 %, VETEC, Rio de Janeiro-BR)	0,2 M
HCl (37 %, VETEC, Rio de Janeiro-BR)	0,4 M
CH <sub>3</sub> COOH (99,7 %, LABSYNTH, São Paulo-BR)	0,2 M
CH <sub>3</sub> COOH (99,7 %, LABSYNTH, São Paulo-BR)	0,4 M
NaOH (97 %, VETEC, Rio de Janeiro-BR)	0,2 M
NaOH (97 %, VETEC, Rio de Janeiro-BR)	0,4 M

Utilizando-se o método de análise gravimétrica, foram pesados 2,0 g das fibras beneficiadas, em diferentes recipientes, para que em cada recipiente fossem enxertados os reagentes acima mencionados e passando por um tempo de cura de 24 horas. Posteriormente, foram retirados os excessos de soluções dos recipientes e colocadas para secar em temperatura ambiente. Depois de devidamente secas, estas foram pesadas novamente. Essa análise gravimétrica mostra qual amostra obteve maior perda de massa e, conseqüentemente, terá maior abertura e desobstrução dos poros. Para se obter as fibras ativadas, tem que se retirar qualquer vestígio do reagente utilizado no pré-tratamento químico. Estas fibras foram colocadas dentro de uma peneira fina e lavadas exaustivamente

### *Procedimento Experimental*

com água deionizada, depois colocadas para secar em temperatura ambiente. A presença do reagente do pré-tratamento químico pode eventualmente interferir no processo de conversão.

## **4.2 – OBTENÇÃO DE $\text{Al}_2\text{O}_3$ -BIOMÓRFICA POR INFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES**

Para conversão de fibras de sisal em alumina, a partir da infiltração de suspensões, foram utilizadas: uma solução concentrada do sal de cloreto de alumínio ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  99,5 %, VETEC, Rio de Janeiro – BR) e outra de isopropóxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  98 %, Alfa Aesar, Karlsruhe - Alemanha) como precursores. As etapas de processamento das fibras de sisal que resultaram em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -biomórfica através da técnica de infiltrações com soluções, são ilustradas no fluxograma da Figura 23.

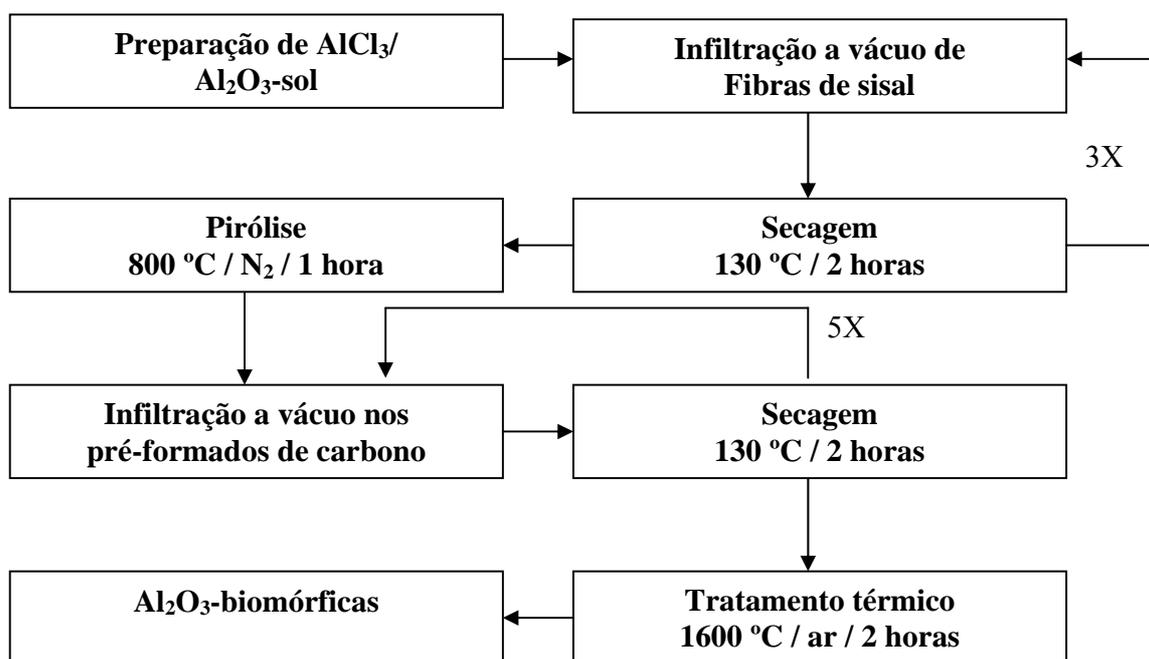


Figura 23 – Síntese de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -biomórfica a partir de sisal.

### *Procedimento Experimental*

O cloreto de alumínio foi obtido comercialmente e utilizado neste trabalho para preparação da solução concentrada deste sal. Para obter-se o sal de cloreto de alumínio saturado, dissolveu-se 30 g de  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  em 24 ml de água, obtendo-se uma solução saturada 5,2 M, conforme estimado pela equação (XII) de concentração:

$$C = \frac{m}{PM \times V} \quad (\text{XII})$$

Para a preparação do sal de alumina, utilizou-se o isopropóxido de alumínio como precursor. 20,4 g deste composto foram diluídos em 100 ml de água. A solução foi agitada por 2 h a 80 °C. Posteriormente, ela foi peptizada com 1,0 g de  $\text{HNO}_3$  65 %, atingindo assim pH de aproximadamente 4,0. A solução foi novamente agitada a 95 °C por 24 h (CAO, 2004). O fluxograma da Figura 24 mostra o esquema de obtenção da alumina-sol.

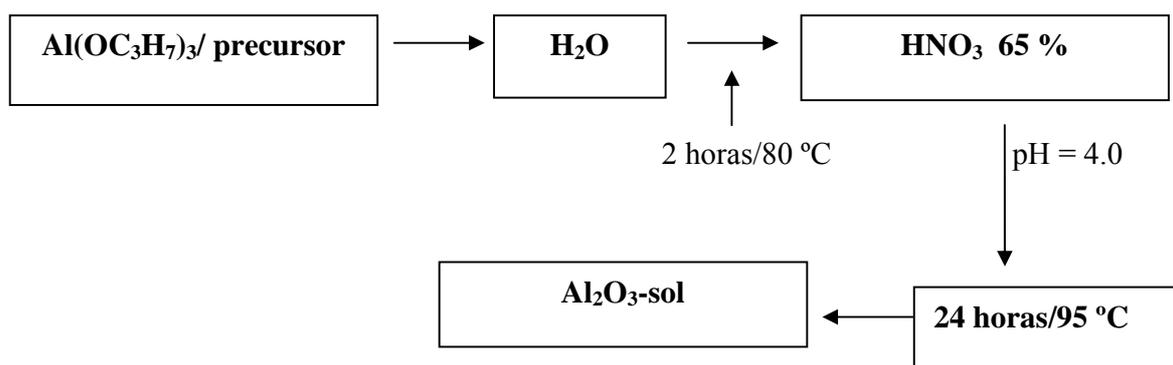


Figura 24 – Fluxograma esquemático para obtenção da alumina-sol.

Depois de preparadas as soluções saturadas do sal de alumínio e de alumina-sol, pesou-se cerca de 1,0 g de fibras de sisal ativadas. Em um Becker, enxertou-se cerca de 50 ml das soluções. Amostras de fibras de sisal foram infiltradas com auxílio de vácuo (pressão de  $10^{-3}$  Pa) com a solução saturada de cloreto de alumínio e outras com alumina-sol. A Figura 25 mostra um desenho ilustrativo do sistema utilizado para as infiltrações.

### *Procedimento Experimental*

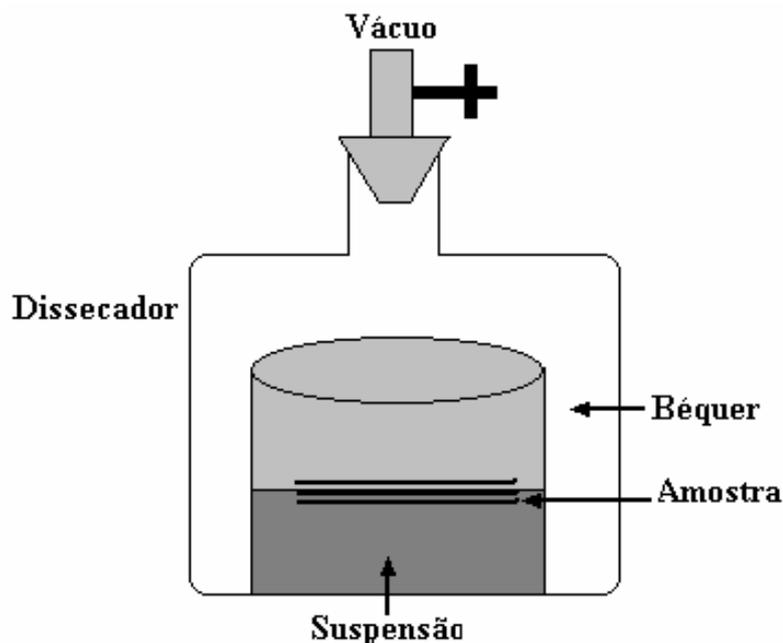


Figura 25 – Imagem ilustrativa do sistema utilizado para infiltrações em vácuo.

As amostras foram então secas ao ar a 130 °C durante 2 h. Este procedimento (primeira etapa de infiltração) foi repetido 3 vezes com o intuito de se aumentar a concentração do precursor nas amostras. Após a primeira etapa de infiltração, as amostras foram pirolisadas a 800 °C durante 1 h em atmosfera de nitrogênio, para a decomposição dos biopolímeros presentes nas fibras de sisal (celulose, hemicelulose, lignina), originando carbono. Durante a pirólise, utilizou-se uma velocidade de aquecimento relativamente baixa (3 °C/min) para evitar danos às paredes celulares, causados pela rápida liberação dos gases resultantes da degradação das cadeias orgânicas. Subseqüentemente, foi efetuada uma segunda etapa de infiltração nos pré-formados de carbono. O processo de infiltração/secagem foi repetido até 5 vezes.

Após a segunda etapa de infiltração, várias amostras foram submetidas a tratamento térmico a 1600 °C ao ar durante 2 h. A escolha desses parâmetros foi baseada em observações experimentais de resultados preliminares.

### 4.3 – OBTENÇÃO DE $\text{Al}_2\text{O}_3$ -BIOMÓRFICA POR INFILTRAÇÃO DE GAS DE ALUMÍNIO (Al-GAS)

Para infiltrações com Al-gas, além das fibras de sisal, também foram utilizadas como molde, o ratam e o pinheiro, justificando-se a utilização de outros materiais ligninocelulósicos devido à facilidade de penetração do alumínio gasoso em poros unidirecionais existentes nos materiais citados (DING, 2002; ZHANG, 2001). As amostras das fibras de sisal foram cortadas com 10 cm de comprimento e as amostras de ratam e pinheiro foram cortadas em discos de aproximadamente 2 cm (ratam) e 1,5 (pinheiro) de diâmetro e 1 cm de altura, secados numa temperatura de 130 °C por 2 horas em ar. O esquema da Figura 26 mostra o fluxograma geral para obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -biomórfica, através do processo de infiltração de alumínio gasoso.

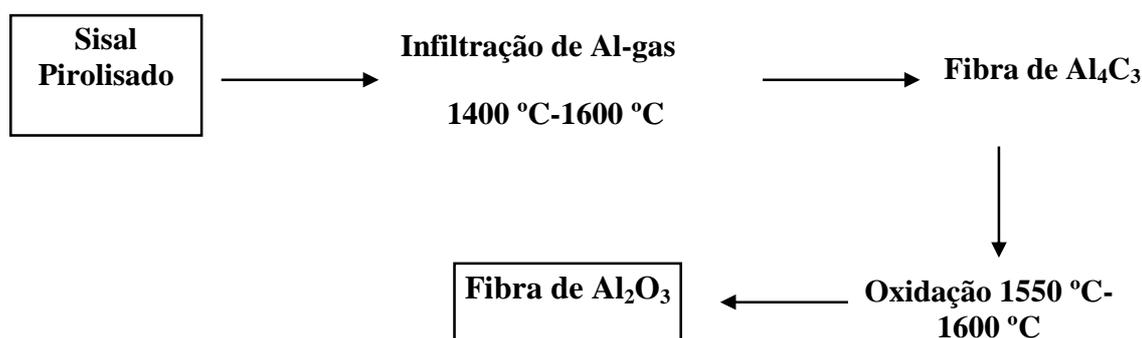


Figura 26 – Fluxograma de obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -biomórfica pelo processo Al-gas.

Como nos procedimentos anteriores, as amostras foram pirolisadas a 800 °C por 1 h em atmosfera de nitrogênio para decomposição dos biopolímeros (celulose, hemicelulose e lignina). Durante a pirólise, a taxa de aquecimento foi baixa (3 °C/min) para impedir danos às paredes celulares das fibras de sisal. A Figura 27 mostra um desenho ilustrativo do sistema utilizado para obtenção do carbetto de alumínio.

## *Procedimento Experimental*

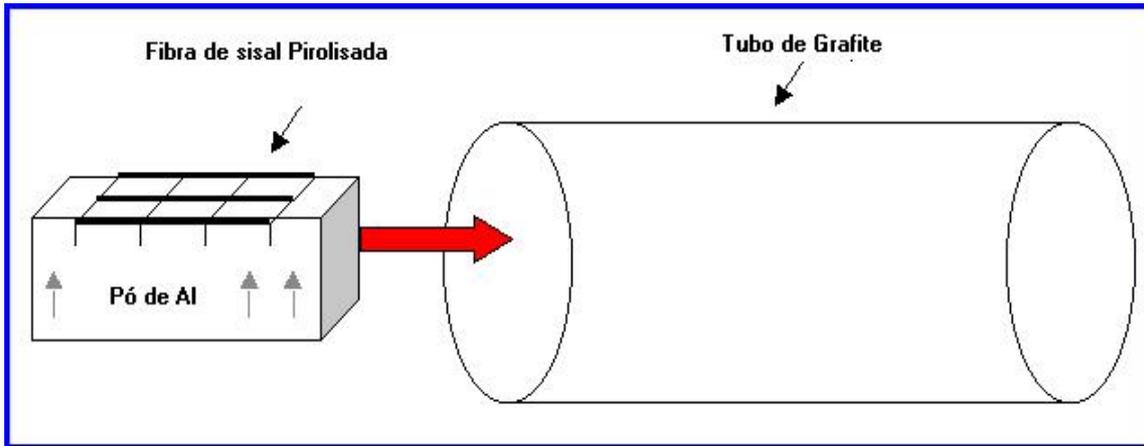


Figura 27 – Ilustração do sistema utilizado para obtenção do carvão de alumínio.

O sistema para obtenção de carvão de alumínio foi submetido a temperaturas de 1400 °C até 1600 °C em atmosfera de argônio a razão de aquecimento de 10 °C/min. Ao atingir a temperatura desejada, o fornecimento de gás de argônio foi fechado, mantendo-se esse patamar por 2 h, sendo 1 h sob vácuo, aumentando o livre caminho médio das partículas. Esse procedimento foi realizado em um tubo de grafite para que não houvesse formação de alumínio nas paredes do tubo de alumina. A Figura 28 ilustra o tubo de grafite adaptado à seção interna do tubo de alumina utilizado no aquecimento.



Figura 28 – Tubo de grafite utilizado na infiltração do Al-gas.

### *Procedimento Experimental*

As fibras de carbeto de alumínio foram submetidas a temperaturas de até 1550 °C por 3 h, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min sem atmosfera circulante para oxidação, resultando em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-biomórfica.

#### **4.4 – APARATO UTILIZADO NESTE TRABALHO**

As Figuras 29 e 30 ilustram o aparato experimental montado para ser utilizado neste trabalho.

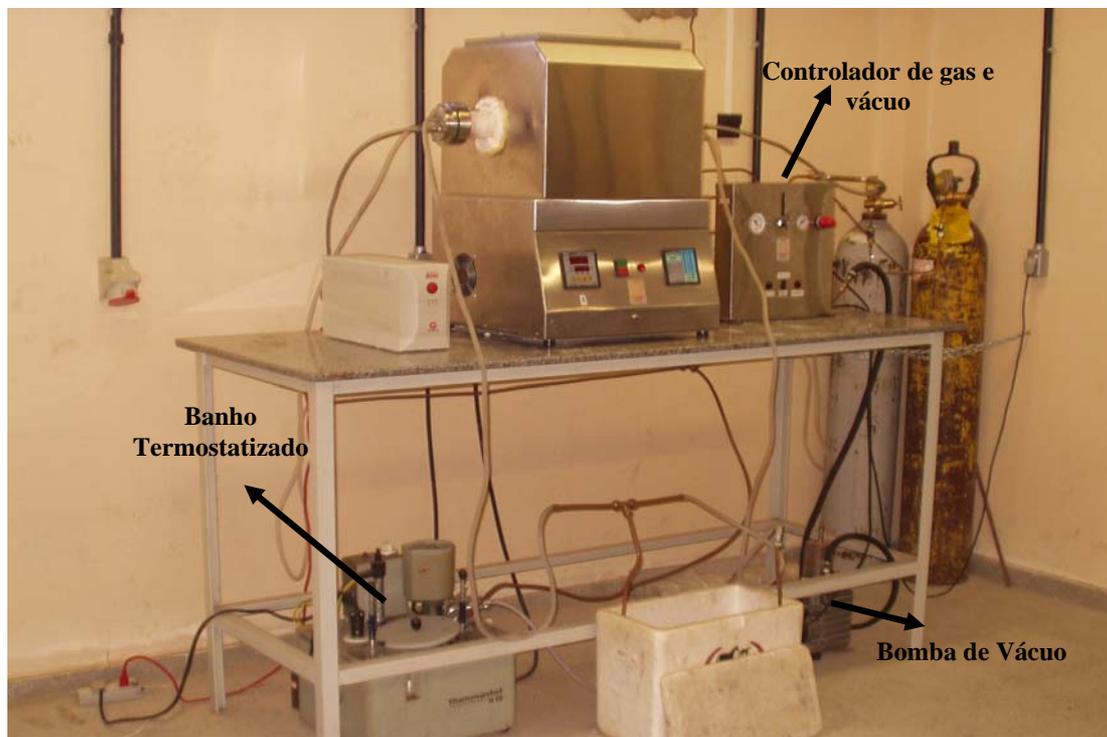


Figura 29 – Forno MAITEC (Brasil) do laboratório de materiais da UFRN.

## *Procedimento Experimental*

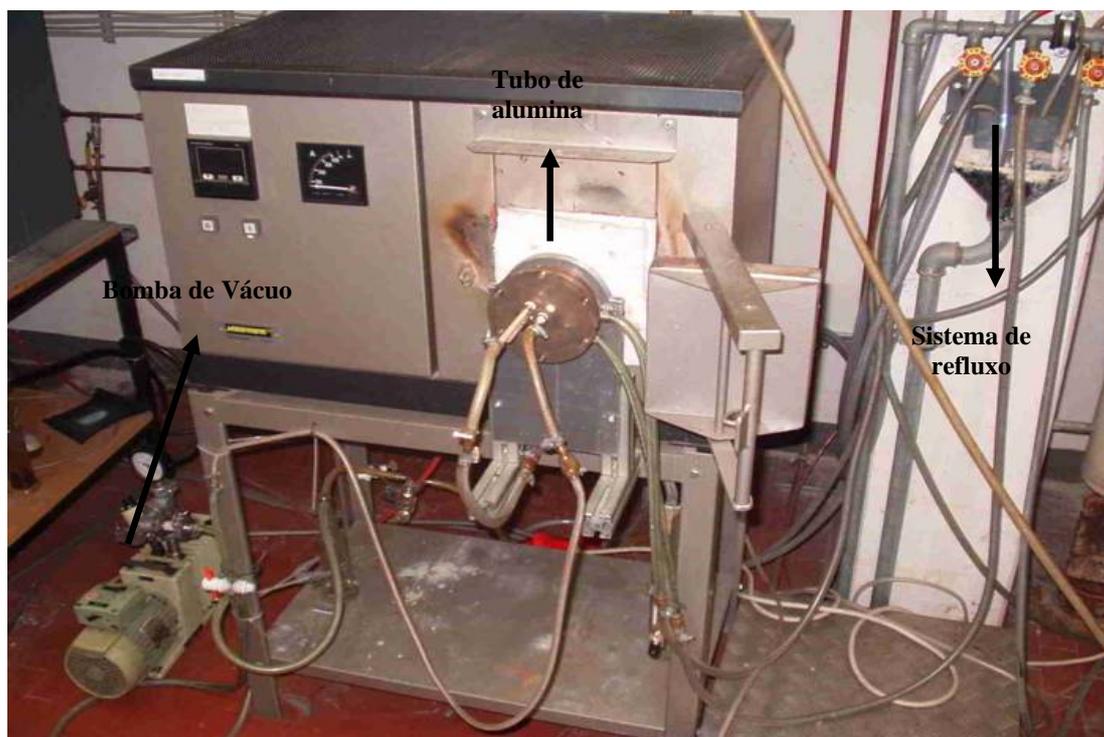


Figura 30 – Forno Nabertherm (Alemanha) do laboratório de materiais (vidros e cerâmicas) de Erlangen-Alemanha.

### **4.5 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DA CERÂMICA BIOMÓRFICA**

As análises termogravimétricas (TG) das fibras foram realizadas em termobalança Perkin–Elmer, modelo TGA–7, a fim de se determinar as principais etapas de perda de massa durante a calcinação das fibras de sisal. Esta técnica consiste na determinação da variação de massa de uma amostra em função da variação da temperatura.

As análises de absorção atômica foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN, modelo Espectra 110, nas fibras de sisal para se obter os traços de óxidos inorgânicos presentes nas fibras. Pesou-se 0,5 g da amostra de sisal em um becker de polietileno de 200 ml. A este foram adicionados 25 ml de ácido clorídrico e 20 ml de ácido fluorídrico concentrados. Cobriu-se o becker com um para-filme, vedando-o com uma liga elástica. Em seguida, ele foi colocado em banho-maria por um período de 2 h. O filme foi então retirado e os gases evaporados em capela. Efetuou-se uma filtração

### ***Procedimento Experimental***

simples em um funil de polietileno, resultando nas soluções de sisal caracterizadas por absorção atômica.

Análises por difratometria de Raios X das fibras de sisal foram efetuadas utilizando-se um difratômetro de Raios X, Siemens, modelo D5000. As análises foram realizadas utilizando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$ . O intervalo de ângulo analisado foi de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . Para identificação das fases presentes, foram utilizadas fichas *JCPDS* catalogadas.

Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV PHILLIPS XL30) foram efetuadas a fim de se obter a caracterização microestrutural dos materiais utilizados e produzidos neste projeto. Foram utilizados elétrons secundários para análise topográfica, e retroespalhados para análises de composição química. As amostras observadas foram previamente recobertas com um fino filme de ouro. Além de imagens topográficas que caracterizaram a morfologia das amostras, o espectrômetro de Raios X por dispersão de energia (EDX) da EDAX, acoplado ao MEV, permitiu identificar a distribuição dos elementos químicos que compõem as amostras analisadas.

A densidade estrutural foi medida por picnometria de He (Micromeritics, Accu Pyk 1330, Alemanha). A porosidade aberta foi estimada pela relação entre a densidade estrutural e a densidade geométrica.

## ***Resultados e Discussões***

O quinto capítulo apresenta os resultados obtidos com sua respectiva discussão relacionada com a matéria-prima (fibras de sisal) e as cerâmicas biomórficas obtidas através dos processos já descritos no procedimento experimental.

### **5.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE SISAL**

A Figura 31 mostra a imagem digital das fibras de sisal depois de cortadas em pedaços de aproximadamente 10 cm antes de iniciar o pré-tratamento químico.

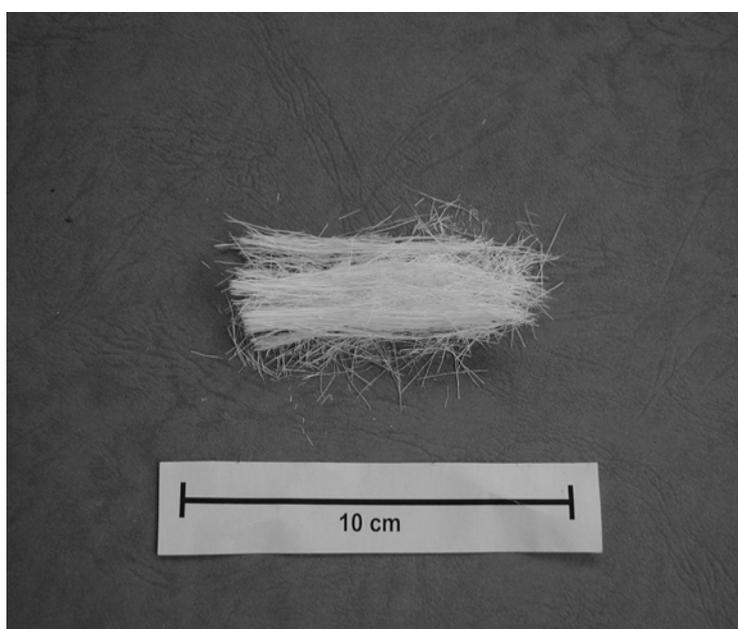


Figura 31 – Fibras de sisal.

A caracterização das fibras de sisal iniciou-se pela análise termogravimétrica. Para as fibras orgânicas, os perfis das curvas termogravimétricas são semelhantes, a degradação térmica normalmente ocorre em três estágios caracterizados pela perda de água, a degradação das estruturas químicas dos componentes das fibras, seguida da carbonização (CARASCHI, 2000).

## Resultados e Discussões

As fibras de sisal apresentaram duas perdas de massa de aproximadamente 7,5 % num total, atribuídas à saída de água na faixa de temperatura de 35 a 153 °C. Um terceiro estágio com perda de massa de aproximadamente 48 % foi associado à saída da celulose, componente presente em maior concentração nas fibras, na faixa de temperatura de 153 a 390 °C, e um último estágio com perda de massa de aproximadamente 44,5 %, atribuída à decomposição da lignina, na faixa de temperatura de 390 a 550 °C (Figura 32).

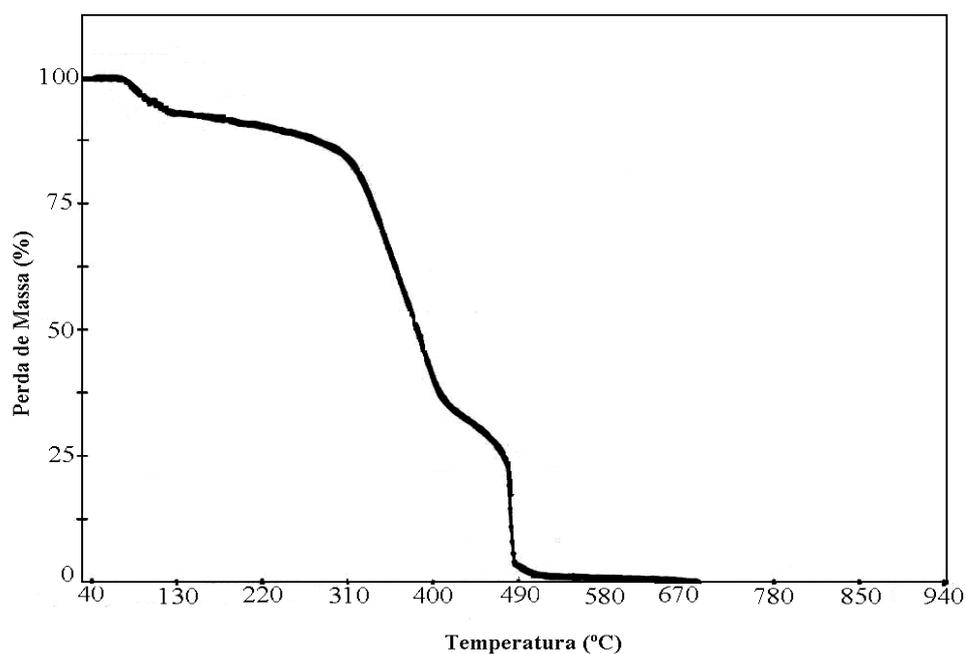


Figura 32 – Curva termogravimétrica do sisal. Análise realizada ao ar.

O espectro de energia dispersiva (Figura 33) do sisal mostra a presença de grandes teores de carbono e oxigênio, correspondentes à celulose e lignina. Por ser uma matéria-prima natural e cultivada, variações em sua composição química são esperadas em função de vários fatores, que incluem terreno e tipo de solo de plantio, adubação da terra, método de corte, armazenamento, entre outros.

## Resultados e Discussões

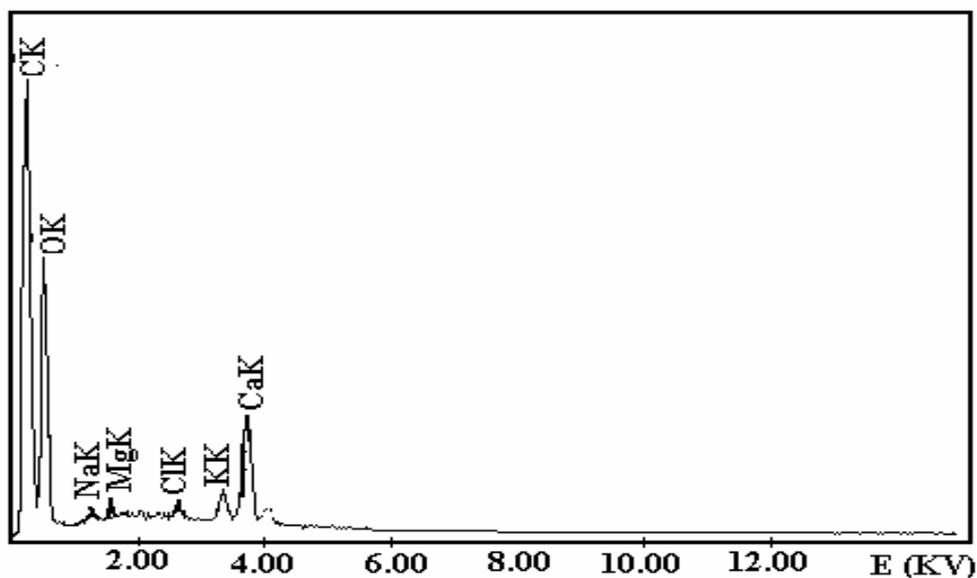


Figura 33 – EDX das fibras de sisal.

Para se ter uma comprovação dos dados obtidos no EDX, onde apresentou certa quantidade de óxidos inorgânicos, fez-se a análise de absorção atômica, ressaltando que estes resultados podem variar de amostra para amostra, devido aos fatores já mencionados no resultado do EDX.

Tabela 11 – Traços dos óxidos inorgânicos das fibras de sisal.

Traços dos Metais	ppm
SiO <sub>2</sub>	0,7530
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0448
Na <sub>2</sub> O	0,8821
K <sub>2</sub> O	0,1498
CaO	1,0930
MgO	0,1264
ZnO	0,0610
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Não há
MnO	0,0034

## ***Resultados e Discussões***

O difratograma de Raios x do sisal apresentou caráter parcialmente amorfo (Figura 34), onde  $I_{002}$  é a intensidade máxima do plano de difração 002 ( $2\theta = 22^\circ$ ) cuja reflexão é atribuída à região cristalina da celulose e  $I_{AM}$  é a intensidade de difração a  $2\theta = 18^\circ$ , cuja reflexão é atribuída à região amorfa da celulose.

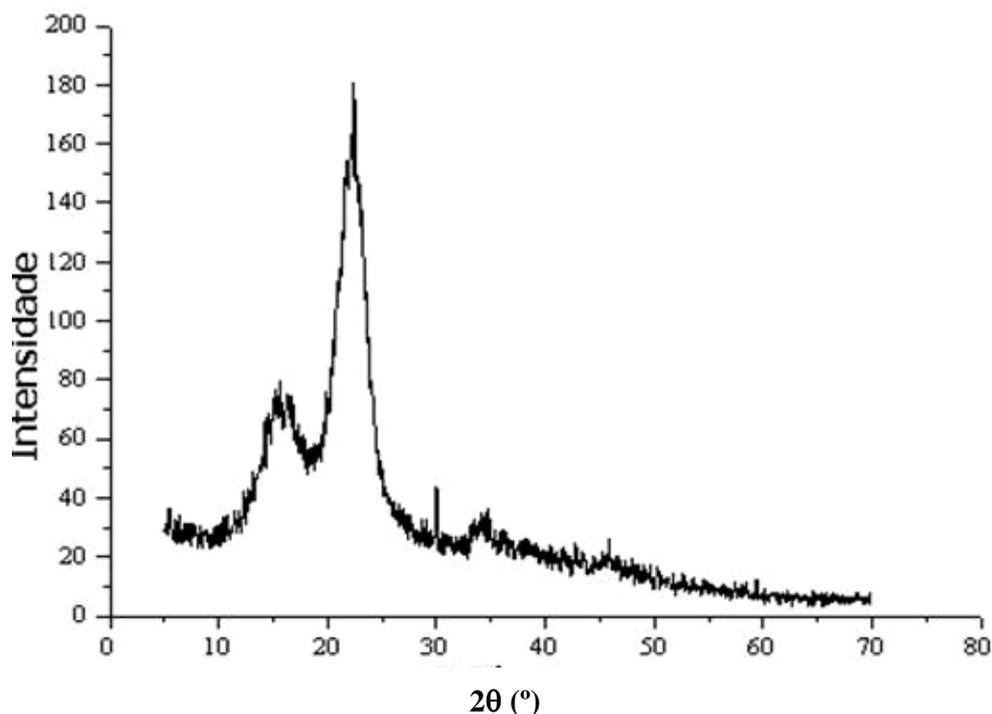


Figura 34 – Difratograma das fibras de sisal.

As micrografias eletrônicas da Figura 35 mostram a fibra de sisal, as setas mostradas nas micrografias “a” e “b” indicam a presença de impurezas aderidas na superfície da fibra, necessitando assim as fibras de sisal de um pré-tratamento químico para que se retire qualquer vestígio de impurezas aderidas à superfície da fibra, além de desobstruir as células para a infiltração.

*Resultados e Discussões*

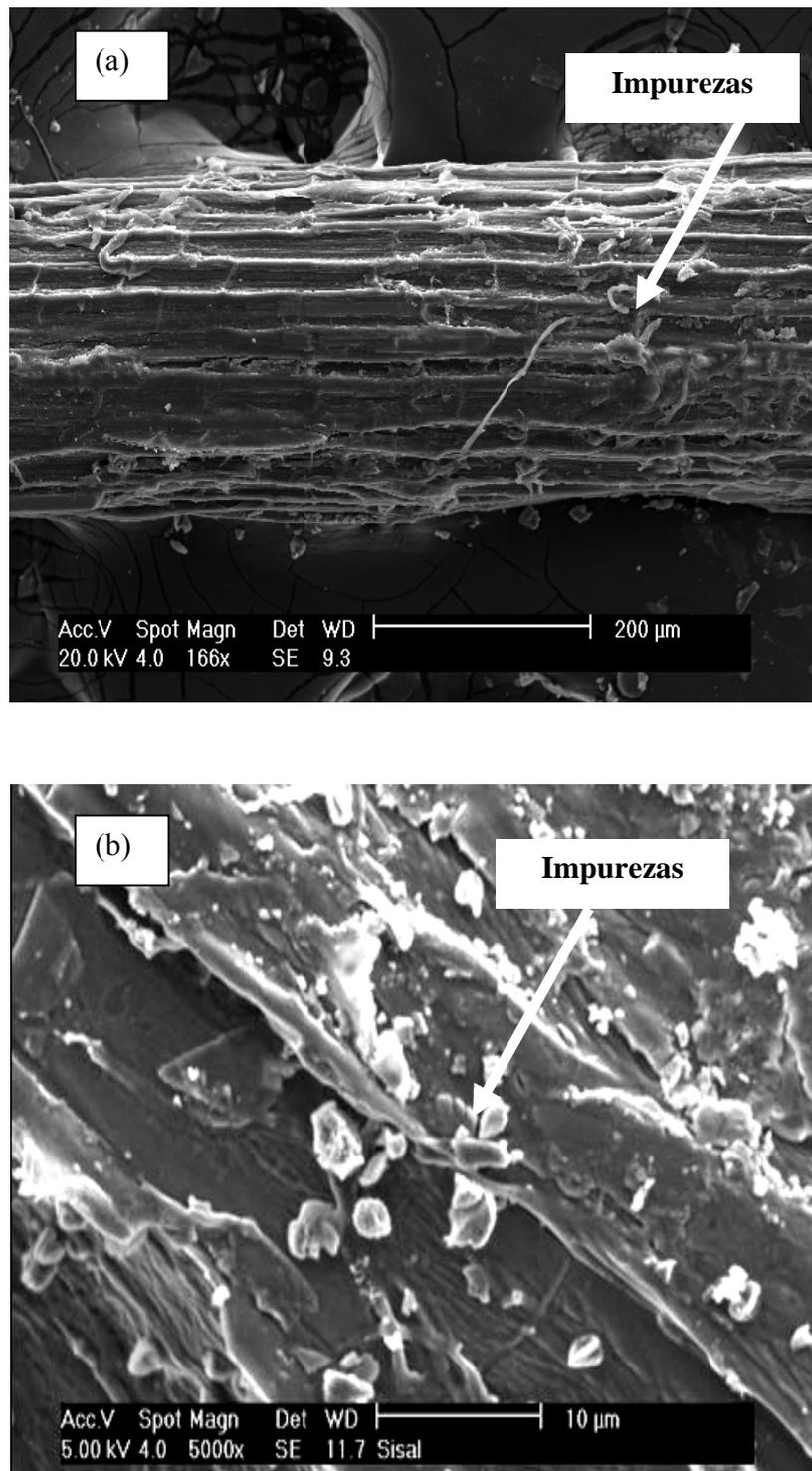


Figura 35 – (a) morfologia de uma fibra de sisal no aspecto geral, (b) detalhe da superfície da fibra de sisal.

## Resultados e Discussões

A seleção de um reagente químico para o pré-tratamento químico foi realizada através do método gravimétrico, ou seja, a diferença de perda de massa inicial pela final, para se obter a quantidade de massa perdida. Foram utilizados os reagentes descritos na Figura 36, onde se pesou 1,00 g da fibra para cada análise e foram enxertadas nas soluções por um período de 24 h. A Figura 38 mostra um gráfico de perda de massa com relação aos reagentes utilizados no pré-tratamento químico, baseado nos resultados obtidos através da análise gravimétrica.

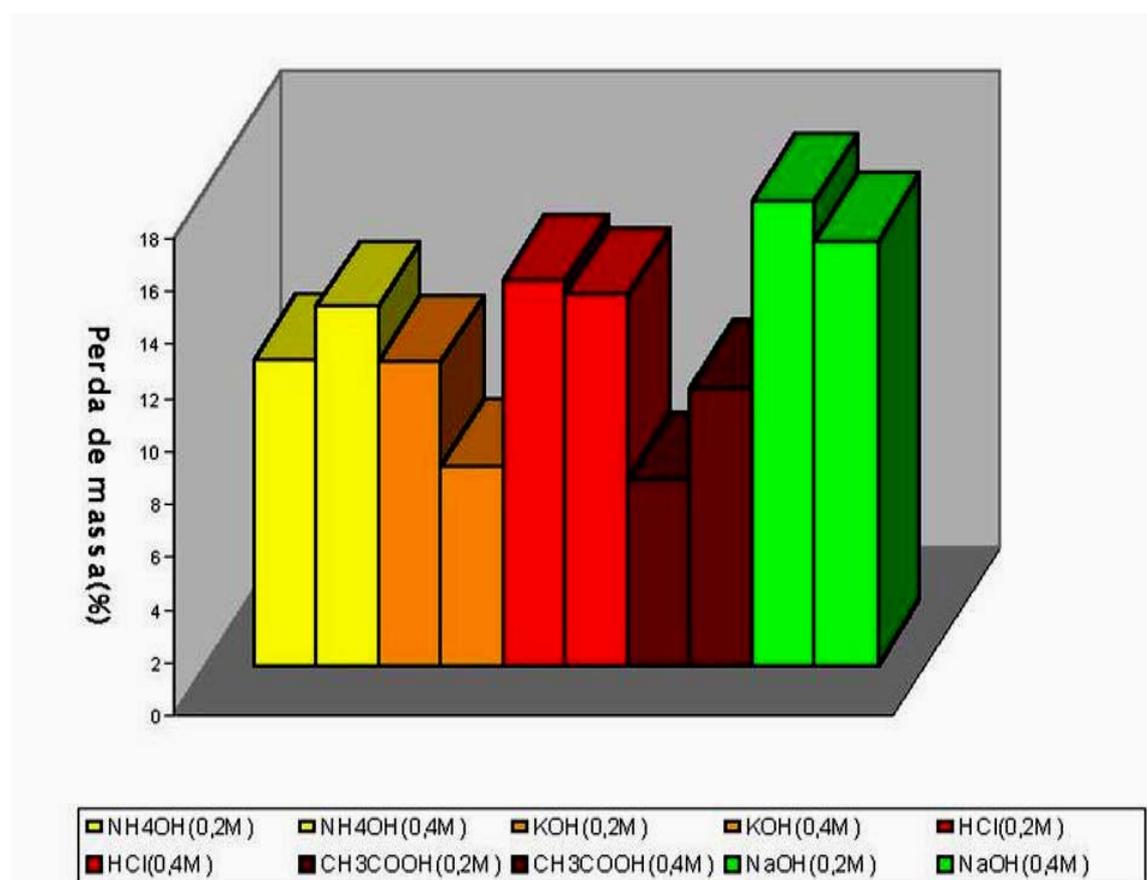


Figura 36 – Perda de massa do sisal após tratamento com reagentes ácidos e básicos.

As fibras variaram sua coloração depois de pré-tratadas, de acordo com o reagente utilizado. O tratamento alcalino produz efeitos positivos, pois desobstrui as células, originando sítios ativos para o fácil acesso de infiltrações e retira o excesso de impurezas aderidas na superfície da fibra (PATEL, 1990).

## **Resultados e Discussões**

O tratamento ácido causa degradação das macromoléculas, resultando em uma mistura de complexos dos produtos da decomposição incompleta de celulose (PATEL, 1990).

A micrografia da Figura 37 mostra a fibra de sisal após tratamento químico. Pode-se observar claramente, nos locais indicados pelas setas, a desobstrução das células presentes na microestrutura e uma superfície mais limpa, ou seja, livre das impurezas que antes do pré-tratamento estavam aderidas na superfície da fibra de sisal, confirmando a escolha da solução de NaOH 0,2 M no pré-tratamento químico, como sendo a mais apropriada.

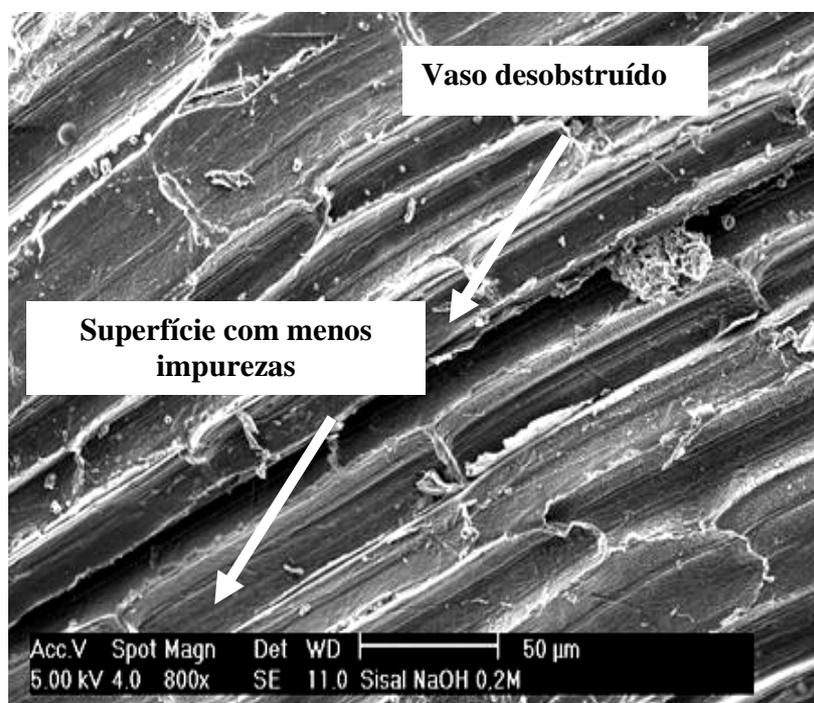


Figura 37: Micrografia eletrônica de fibra de sisal pré-tratada com solução de NaOH 0,2 M.

A análise por energia dispersiva foi realizada após o pré-tratamento, para aferir possíveis mudanças na composição química da fibra, provenientes da deposição de resíduos durante o tratamento. A presença de NaOH poderia interferir no tratamento químico posterior, bem como nas propriedades finais das fibras regeneradas. No entanto, os resultados obtidos (Figura 38) não evidenciaram tal fato, a composição química manteve-se semelhante à análise realizada antes do pré-tratamento (Figura 33), havendo sim, uma diminuição na quantidade de cálcio existente antes do pré-tratamento, substancia na qual,

## ***Resultados e Discussões***

poderia interferir posteriormente, se presente em grande quantidade no material convertido no final do processo, confirmando que o método de pré-tratamento selecionado é adequado e não altera a composição da fibra de sisal. Ressaltando que após o pré-tratamento, as fibras foram lavadas com água deionizada.

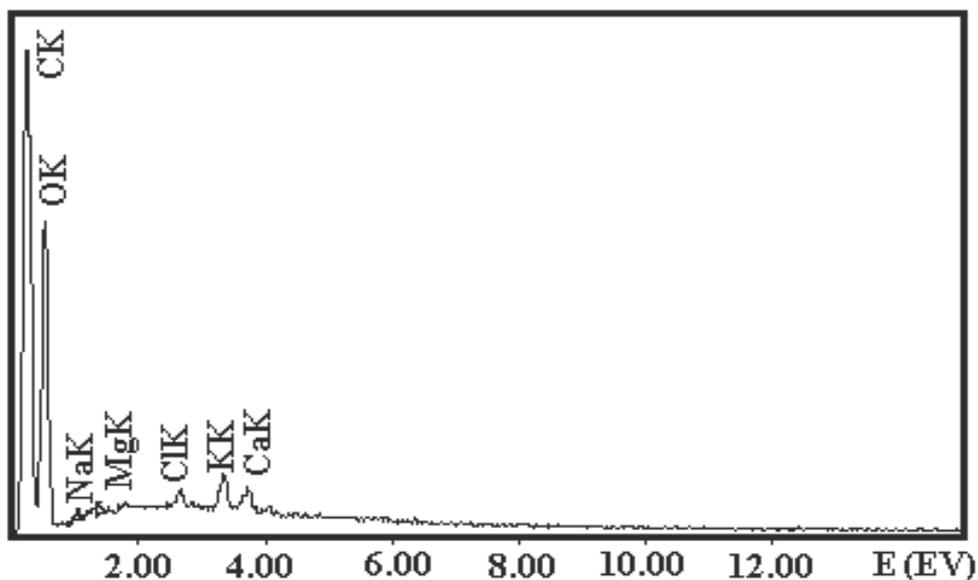


Figura 38 – EDX das fibras de sisal depois de pré-tratadas com NaOH (0,2M).

### **5.1.1 – FIBRAS DE SISAL PIROLISADAS**

Após a pirólise das fibras de sisal, obteve-se fibras de carbono, os vasos condutores presentes inicialmente, foram evidenciados, devido a decomposição dos biopolímeros presentes nas fibras de sisal. Estas fibras foram utilizadas nos processos de infiltração, para obtenção de uma cerâmica biomorfica com morfologia semelhante ao do material de partida. Na micrografia da figura 39, pode-se observar a superfície da fibra de sisal pirolisada.

*Resultados e Discussões*

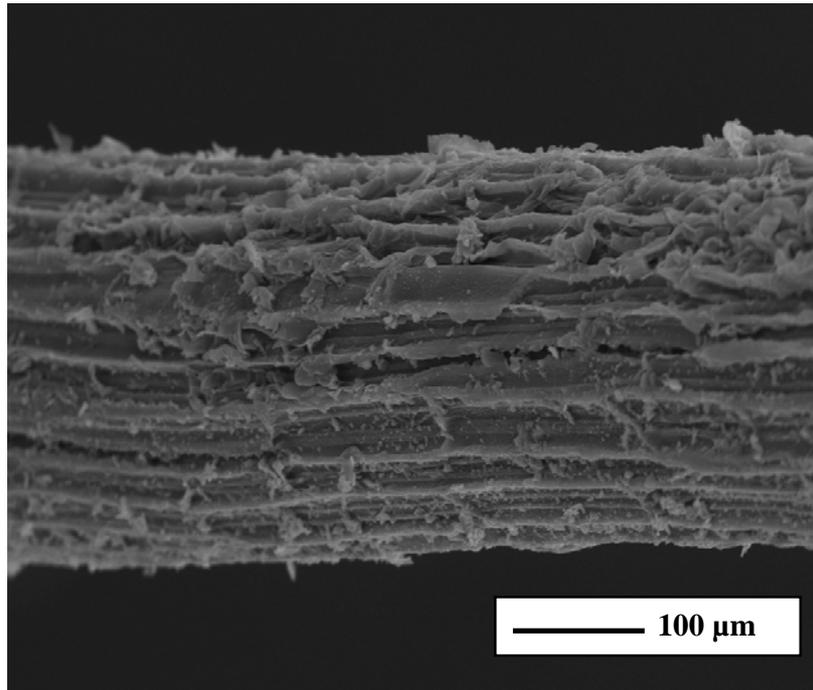
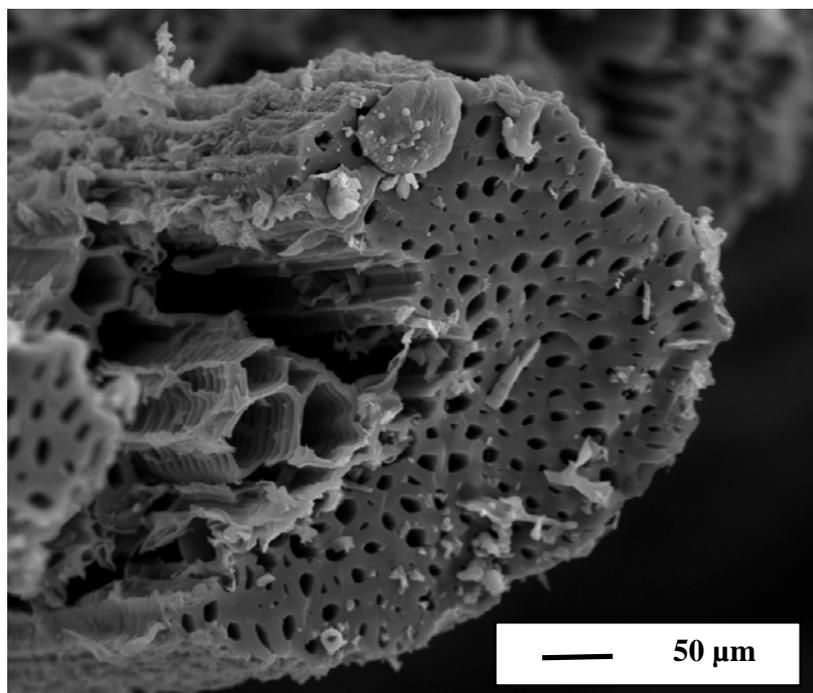


Figura 39 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície da fibra de sisal pirolisada.

Através da micrografia da Figura 40, pode-se observar a morfologia interna das fibras de sisal pirolisadas.



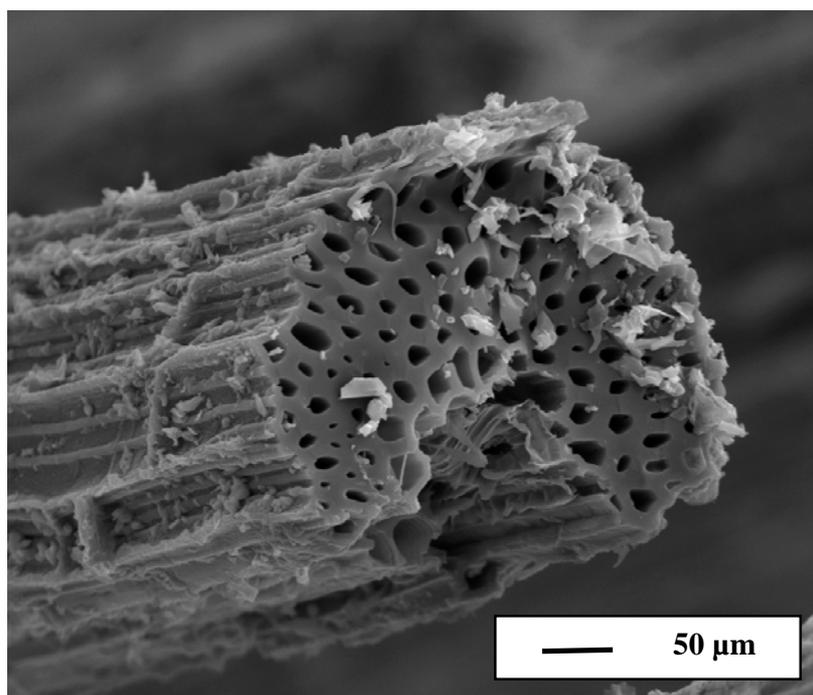


Figura 40 – Microscopia eletrônica de varredura da morfologia interna da fibra de sisal pirolisada.

## **5.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS CONVERTIDAS PELO PROCESSO DE INFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES**

### **5.2.1. INFILTRAÇÃO COM SAL DE ALUMÍNIO**

Amostras de fibras de sisal e, posteriormente, fibras de sisal pirolisadas foram infiltradas a vácuo (pressão de  $10^{-3}$  Pa) com a solução saturada de cloreto de alumínio. A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para análise das fibras de sisal infiltradas com a solução saturada de cloreto de alumínio. Estas apresentaram uma superfície com todos seus espaços preenchidos com a solução, com aspecto de deformação morfológica das fibras. Na micrografia da Figura 41 observa-se a mesma fibra que foi apresentada analisada na Figura 37, infiltrada com sal de alumínio e apresentando, assim, morfologia completamente diferente da inicial.

Análise por energia dispersiva (Figura 42) foi realizada para identificar a distribuição dos elementos químicos. Foi observada a presença de grande quantidade de

## Resultados e Discussões

alumínio e cloro, além dos componentes principais das fibras orgânicas, carbono e oxigênio.

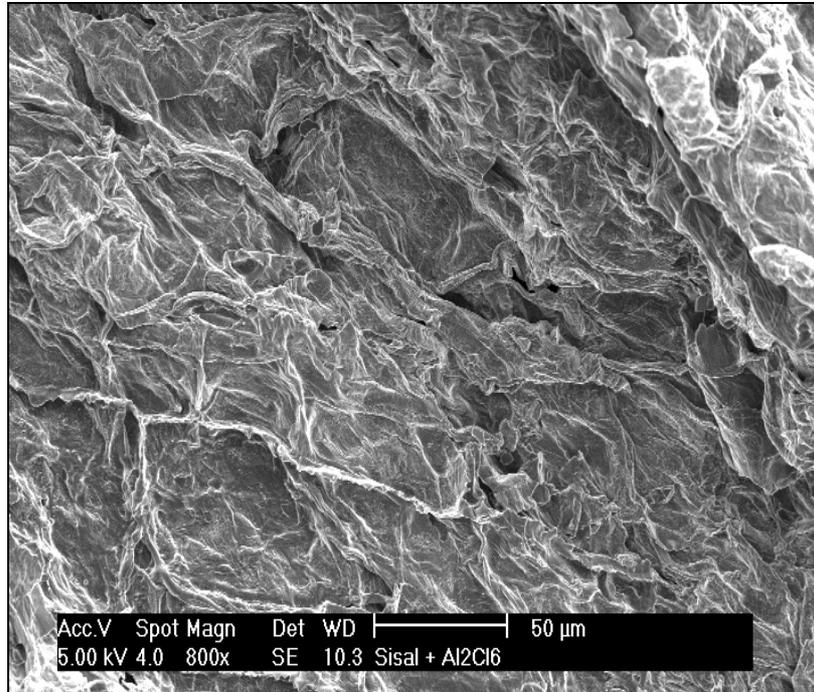


Figura 41 – Microscopia eletrônica de varredura das fibras de sisal impregnada com sal de alumínio.

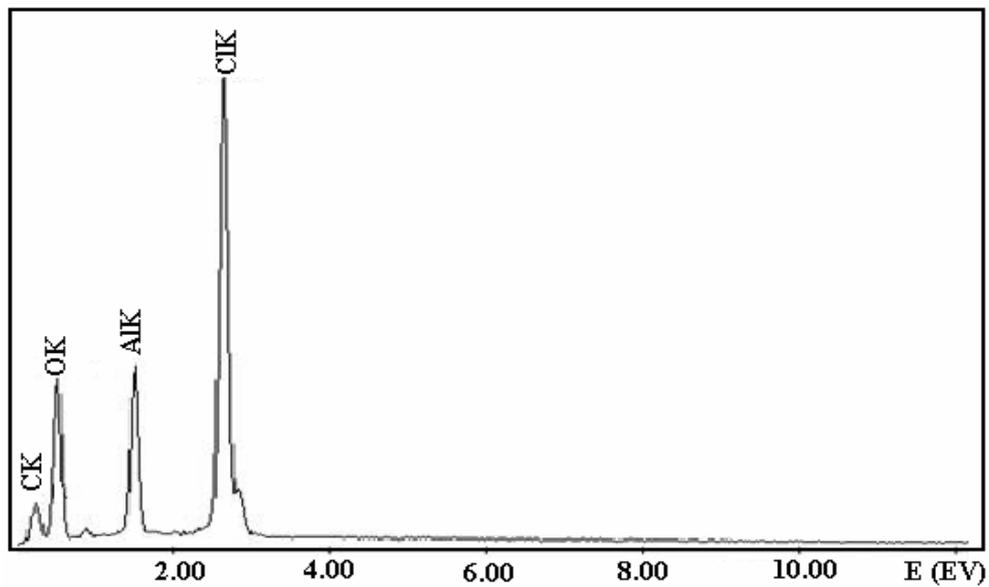


Figura 42 – EDX das fibras de sisal impregnadas com sal de alumínio.

## Resultados e Discussões

As amostras tratadas termicamente nas temperaturas 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C, pode se observar a conversão completa do material de partida em alumina (Figura 43), além da diminuição da fragilidade no manuseio, de acordo com o aumento da temperatura. O difratograma do material convertido confirmou a presença única e exclusiva, dentro do limite de detecção do equipamento, de  $\alpha$ -alumina. Sugerindo boa pureza da fibra produzida e comprovando a inexistência de qualquer material orgânico utilizado inicialmente neste processo de conversão.

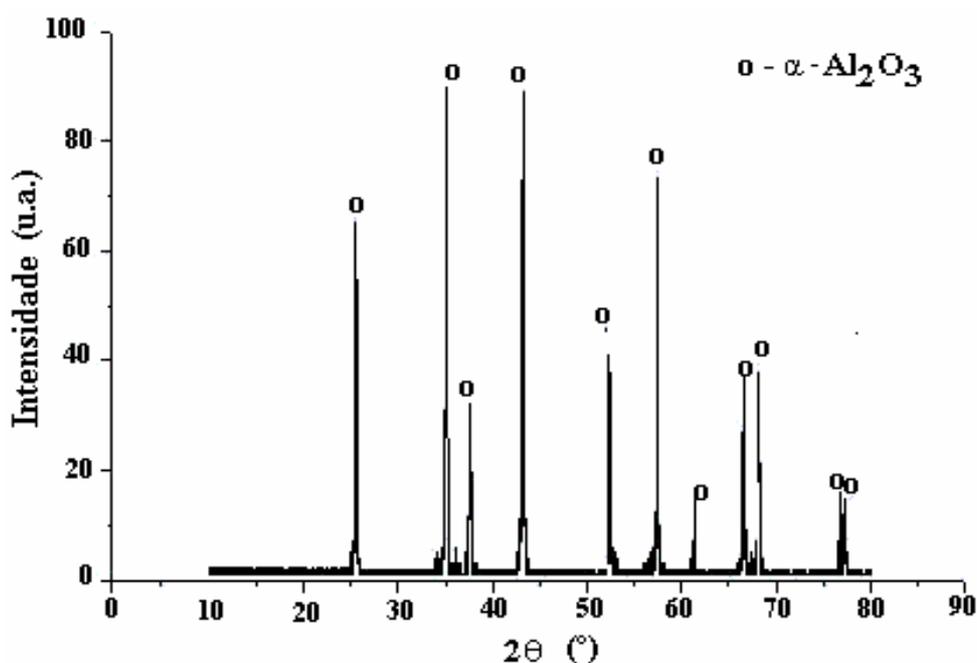


Figura 43 – Difração de Raios x das fibras de alumina obtidas depois da sinterização a 1600°C.

A análise por EDX apresentou, como antecipado, apenas picos do alumínio e oxigênio (Figura 44). Este resultado foi obtido para todas as fibras de aluminas tratadas termicamente nas temperaturas de 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C.

## *Resultados e Discussões*

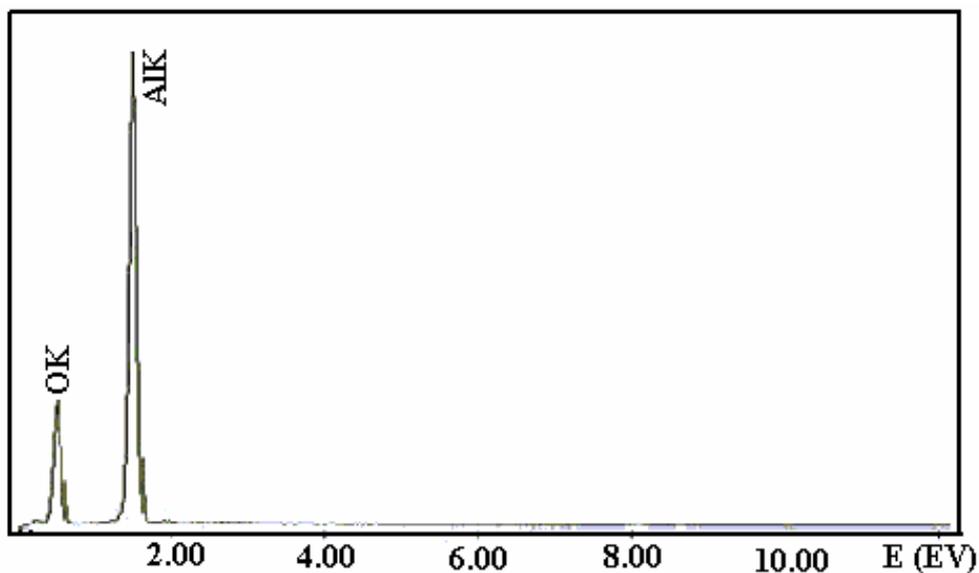


Figura 44 – EDX das fibras de alumina sinterizadas.

As superfícies das fibras convertidas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura. Nas micrografias das Figuras 45, observa-se uma fibra de alumina que foi obtida após sinterização a 1400 °C. Nota-se a presença de grande quantidade de poros no material, possivelmente responsáveis pela fragilidade ao se manusear o material. Com o aumento da temperatura de sinterização, houve um aparente melhora no manuseio das fibras.

As fibras de alumina obtidas após sinterização a 1500 °C, podem ser observadas na Figura 46. Apresentando superficialmente uma diminuição na quantidade de poros como mostra a indicação da seta na micrografia.

*Resultados e Discussões*

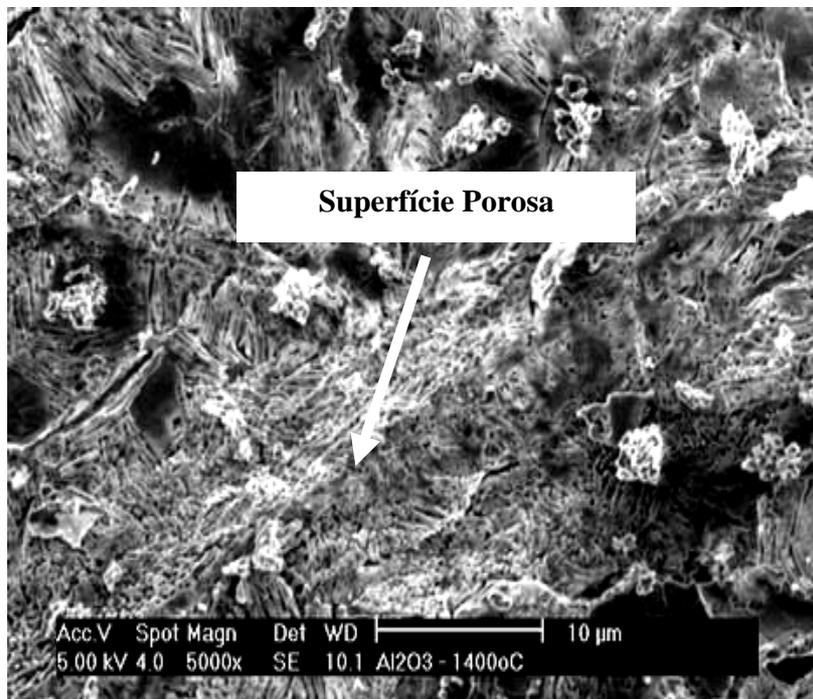
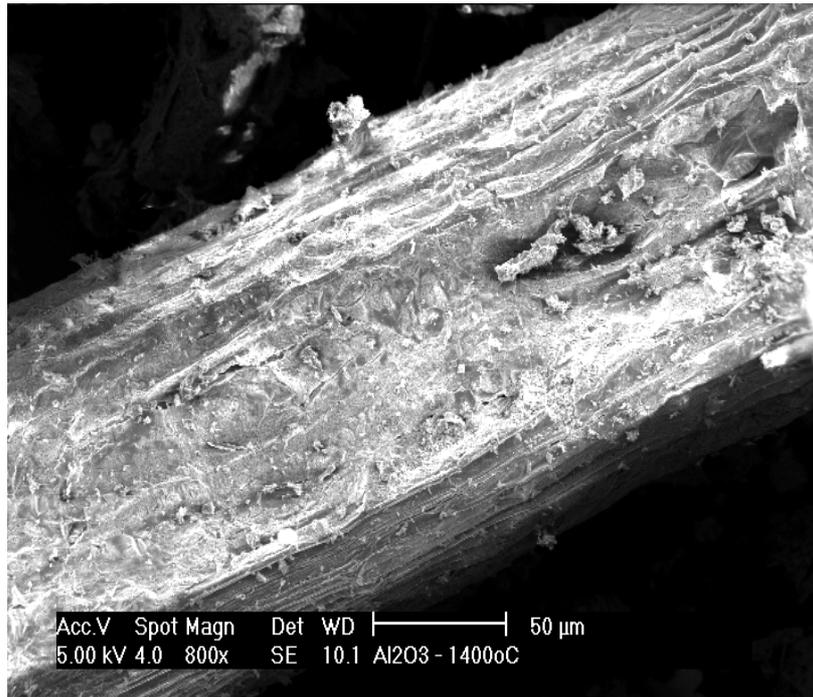


Figura 45 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina sinterizada a 1400 °C.

*Resultados e Discussões*

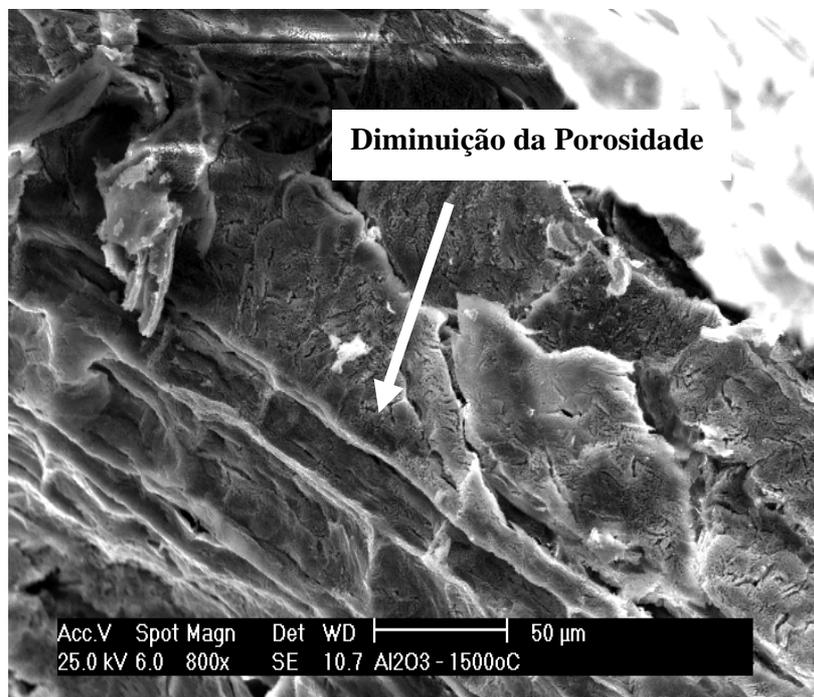
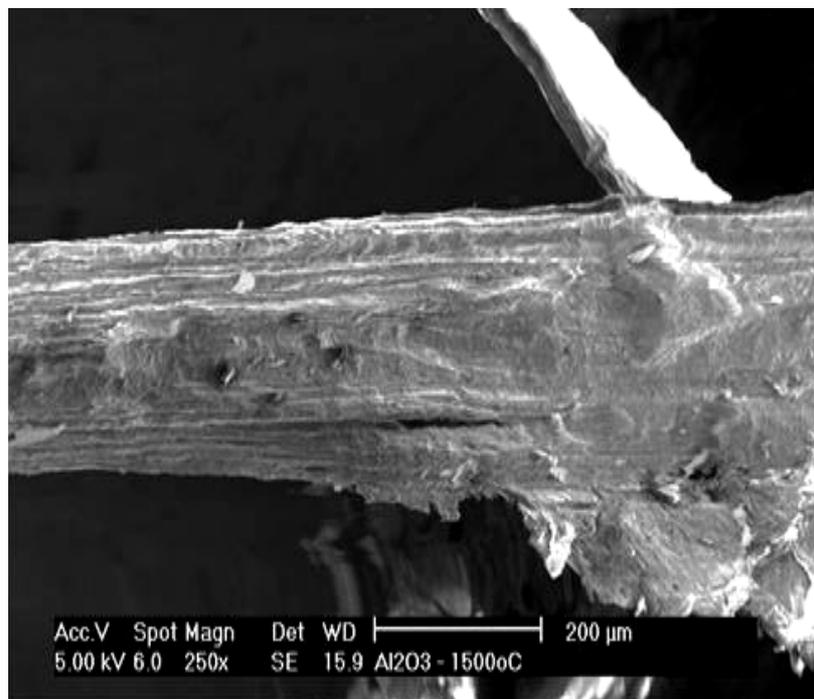


Figura 46 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina sinterizada a 1500 °C.

## ***Resultados e Discussões***

A sinterização das fibras a 1600 °C resultou em fibras de alumina biomórfica (Figura 48) com melhor reprodução morfológica da superfície das fibras de sisal pirolisadas (Figura 39). Não houve reprodução da morfologia interna das fibras de alumina biomórfica. O material resultante é, desta forma, de natureza frágil e de difícil manuseio, o que limita seu potencial para aplicações que requerem baixa resistência mecânica, como isolamento térmico. Assim, a solução de cloreto de alumínio é eficiente para conversão em óxido de alumínio, mas de difícil penetração nos microporos das fibras de sisal.

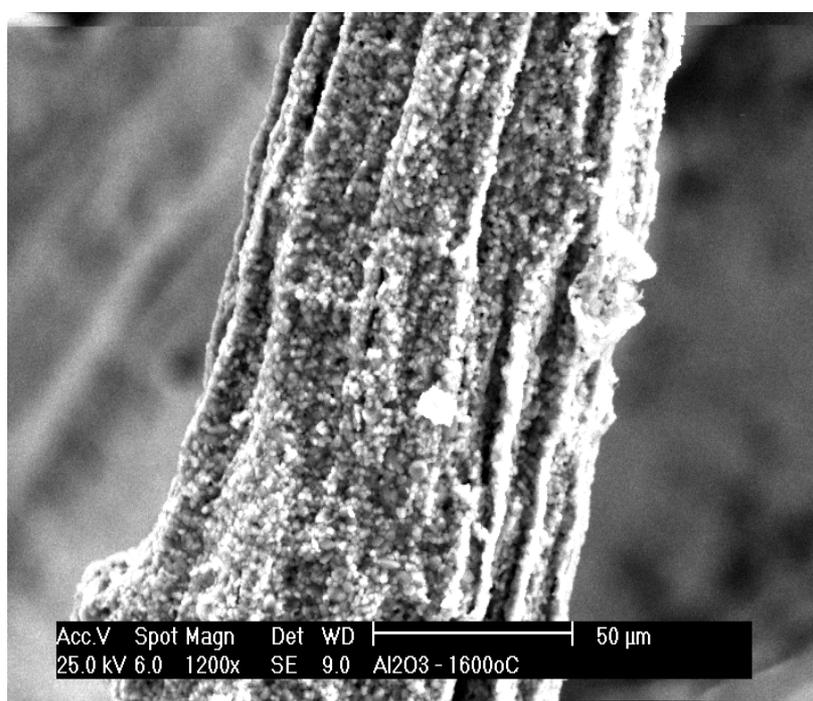


Figura 48 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina sinterizada a 1600 °C.

### **5.2.1. INFILTRAÇÃO COM ALUMINA-SOL**

O processo realizado para infiltração com alumina-sol foi o mesmo desenvolvido para a infiltração com solução saturada de cloreto de alumínio. Fibras de sisal e, posteriormente, fibras de sisal pirolisadas foram infiltradas a vácuo (pressão de  $10^{-3}$  Pa) com alumina-sol. Depois de obtida a alumina-sol a partir de isopropóxido de alumínio, observou-se que a solução era aparentemente mais viscosa que a solução de cloreto de alumínio. Assim, a mesma dificuldade encontrada com a infiltração da solução de cloreto

## ***Resultados e Discussões***

de alumínio nas células das fibras de sisal pirolisada (Figura 40) foi encontrada com alumina-sol. Não foi necessário avaliar a temperatura de queima, assumindo-se que a sinterização seria efetiva acima de 1500°C.

O ganho de massa que as fibras de sisal pirolisadas apresentaram após serem infiltradas três vezes com alumina-sol foi de 65 % e a perda de massa que estas sofreram após a oxidação a 1600 °C foi de 75 %, havendo a conversão das fibras sisal pirolisadas em óxido de alumínio. Esses valores foram obtidos através da análise gravimétrica, indicando que houve infiltração nas fibras. No entanto, a infiltração não foi homogênea, pois a perda de massa após a oxidação foi grande e não existiu reprodução da microestrutura do material de partida como mostra a Figura 50.

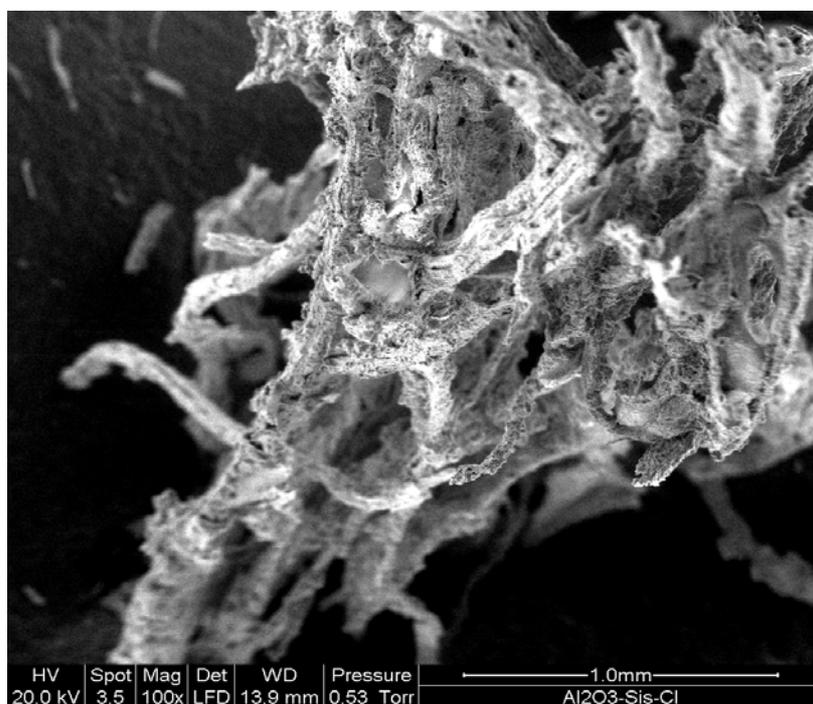


Figura 50 – Microscopia eletrônica de varredura das fibras de alumina obtidas através das infiltrações com alumina-sol.

Apesar das fibras de alumina, obtidas a partir das fibras de sisal pirolisadas pelo processo de infiltração alumina-sol, não apresentarem resultados satisfatórios em relação à reprodução da morfologia do material de partida, pode-se afirmar que existiu a conversão destas em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comprovada através do difratograma de Raios x da Figura 51.

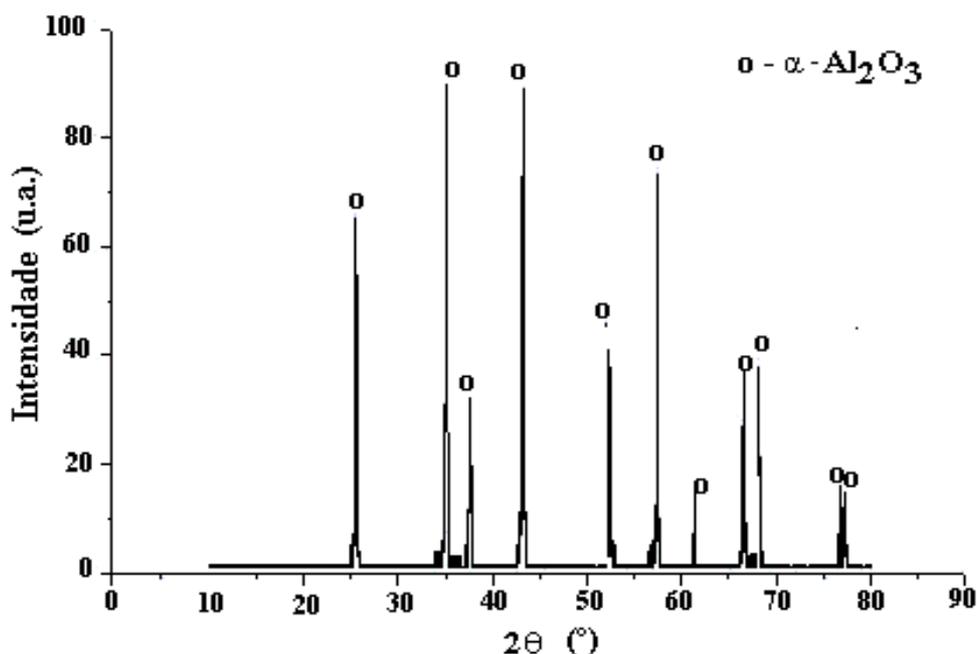


Figura 51 – Difração de Raios x das fibras de alumina obtidas a partir das infiltrações alumina-sol.

### **5.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS CONVERTIDAS PELO PROCESSO DE INFILTRAÇÃO DE GAS DE ALUMÍNIO**

Antes de iniciar a infiltração com alumínio gasoso, as amostras de sisal foram pirolisadas de maneira semelhante aos processos anteriores, ou seja, a 800 °C durante 1 h em atmosfera de nitrogênio para a decomposição dos biopolímeros presente nas fibras de sisal (celulose, hemicelulose, lignina). Durante a pirólise, utilizou-se uma velocidade de aquecimento relativamente baixa (3 °C/min) para evitar danos às paredes celulares, causados pela rápida liberação dos gases resultantes da degradação das cadeias orgânicas. Após a pirólise, obteve-se um material que reconstituiu a microestrutura da matéria-prima, mudando sua composição química, originando carbono, o material de partida para esse processo de infiltração. Na Figura 52, pode-se observar a morfologia interna da fibra de sisal (a) e a microestrutura interna da fibra de sisal pirolisada (b). Na fibra pirolisada,

## Resultados e Discussões

caracterizada pela decomposição dos biopolímeros, é possível observa-se com maior clareza a presença de células, reproduzindo basicamente a mesma morfologia da fibra de sisal.

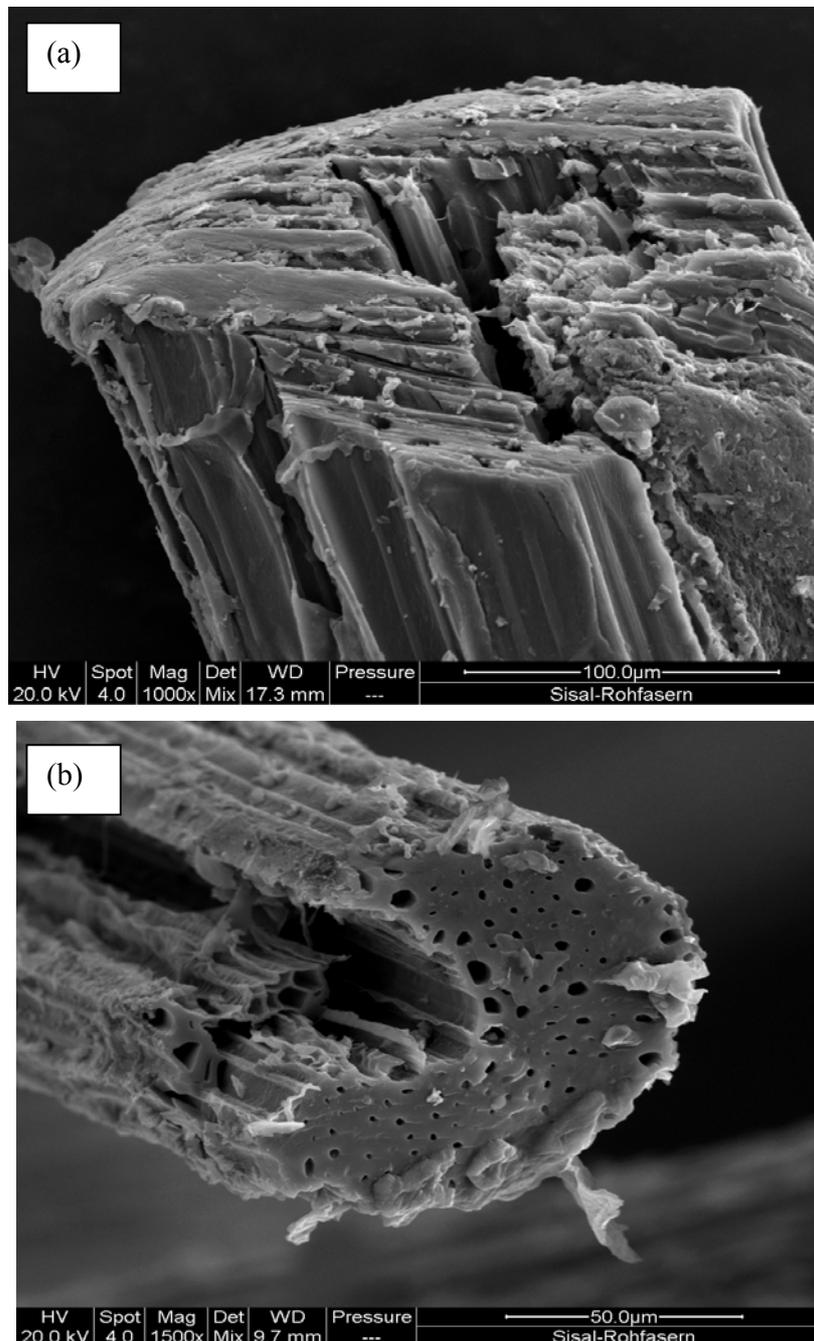


Figura 52 – Microscopia eletrônica de varredura da morfologia interna da (a) fibra de sisal e (b) fibra de sisal pirolisada.

## Resultados e Discussões

A Figura 53 mostra um gráfico com valores de variação de massa em função da temperatura de infiltração. Pode-se observar que a melhor temperatura foi entre 1500 °C e 1600 °C, com o aumento de massa de aproximadamente 55 %, enquanto para as amostras que foram infiltradas a 1200 °C e 1300 °C quase não apresentaram ganho de massa; para as infiltrações a 1400 °C o ganho de massa foi de aproximadamente 30 %. A margem de erro de aproximadamente 7 % atribui-se à degradação da celulose, à porcentagem de oxigênio no argônio e à perda de fibras durante o manuseio.

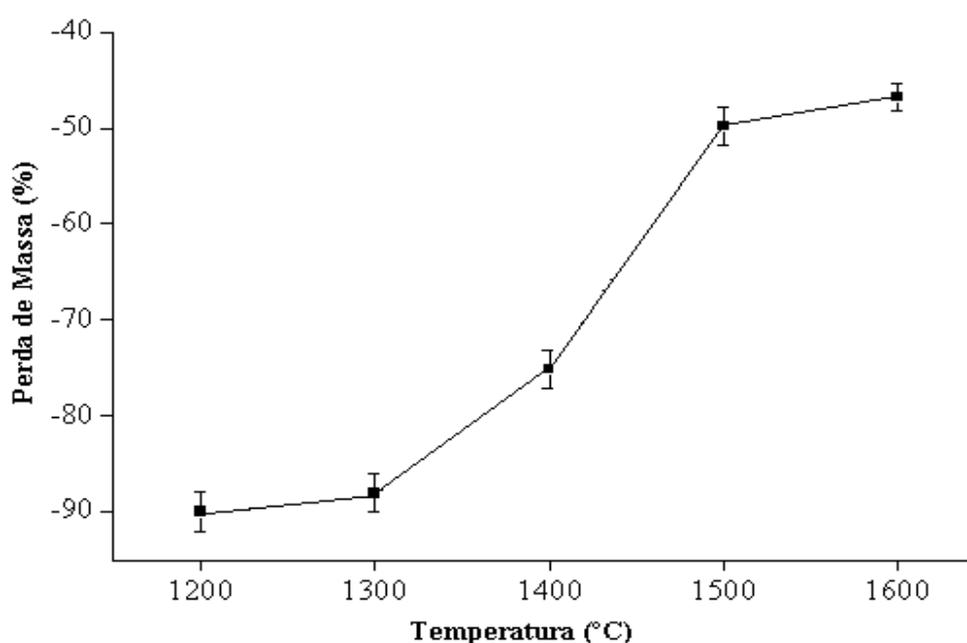


Figura 53 – Gráfico da variação de massa em função da temperatura de infiltração.

As amostras das fibras de carbetto de alumínio foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera oxidante a variação de massa e analisada foi após a obtenção do produto final, as amostras infiltradas a 1200 °C e 1300 °C apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 90 %, o que justifica o pouco ganho de massa nas infiltrações com alumínio gasoso. As amostras infiltradas a 1400 °C apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 50 % e as amostras infiltradas a 1500 °C e 1600 °C foram as que apresentaram menor perda de massa de aproximadamente 25 %. Essa perda de massa corresponde ao carbono que não reagiu na infiltração com alumínio gasoso e que em atmosfera oxidante é liberado em forma de CO/CO<sub>2</sub>.

## Resultados e Discussões

O material intermediário do processo, carbeto de alumínio ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ), obtido após a infiltração com Al-gas a  $1600^\circ\text{C}$ , foi analisado através da difração de Raios x, comprovando a reação entre o carbono e o alumínio gasoso e formação do carbeto de alumínio, como mostra o difratograma da Figura 54.

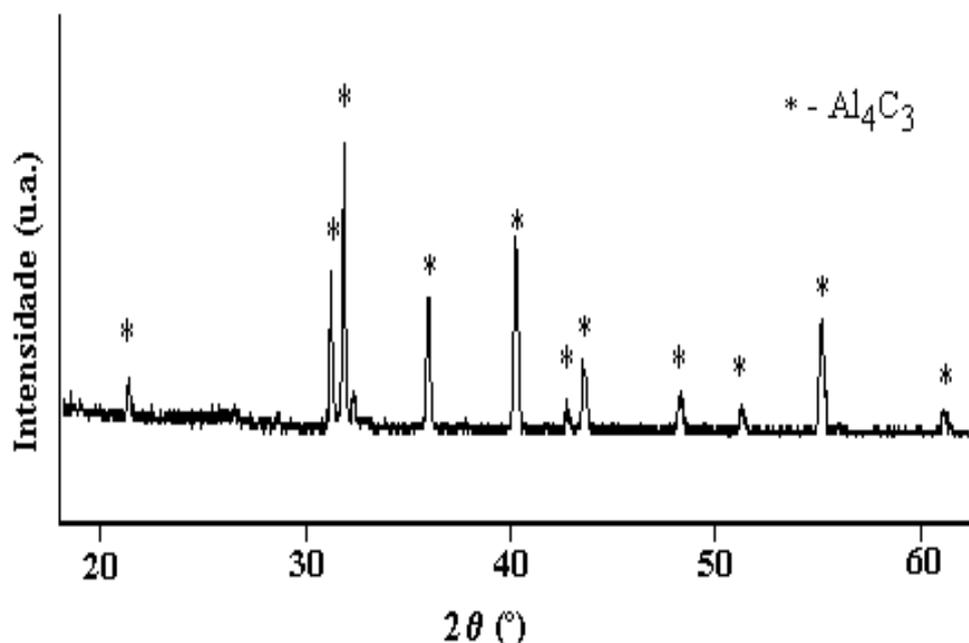


Figura 54 – Difração de Raios x das fibras de carbeto de alumínio.

As amostras de carbeto de alumínio obtidas a temperatura de  $1400^\circ\text{C}$ ,  $1500^\circ\text{C}$  e  $1600^\circ\text{C}$  foram as que apresentaram melhores resultados após as infiltrações de alumínio gasoso nas fibras pirolisadas, como foi mostrado na Figura 53. Estas foram submetidas à análise termogravimétrica ao ar, com razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , convertendo assim as amostras de carbeto de alumínio em alumina. A oxidação iniciou-se a  $590^\circ\text{C}$ - $600^\circ\text{C}$  e finalizou-se aproximadamente em  $700^\circ\text{C}$ . Acima de  $750^\circ\text{C}$  a fim da perda de massa foi observada para todas as amostras, como mostra a Figura 55. A perda de massa apresentada pelas fibras infiltradas a  $1400^\circ\text{C}$  foi de aproximadamente 75 % e para as fibras infiltradas em temperaturas entre  $1500^\circ\text{C}$  e  $1600^\circ\text{C}$  foi de aproximadamente 50 %. A perda de massa corresponde ao carbono que não reagiu na infiltração com alumínio gasoso e que em atmosfera oxidante é liberado em forma de  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Comprova-se através dos

## Resultados e Discussões

dados obtidos, que a melhor temperatura para infiltração de alumínio gasoso, neste trabalho, foi de 1600 °C.

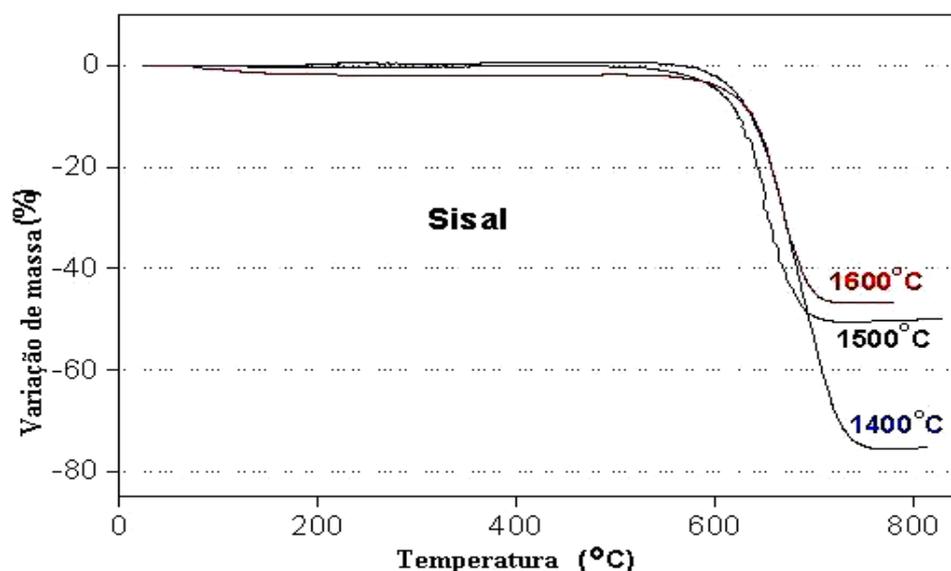


Figura 55 – Análise termogravimétrica das fibras de carvão de alumínio obtidas após infiltração com Al-gás em diferentes temperaturas.

As fibras de carvão de alumínio não possuem estabilidade química em ambientes úmidos, transformando-se rapidamente em hidróxido de alumínio, que se expande com o passar do tempo. Conseqüentemente, as propriedades mecânicas do sistema são significativamente afetadas, limitando o potencial de aplicação dessas fibras. Depois de convertidas em fibras de carvão de alumínio, estas não passaram mais do que 24h para serem oxidadas. A temperatura de infiltração foi de 1600 °C, temperatura que melhor se adequou ao trabalho. Após obtidas as fibras de alumina biomórfica, estas foram analisadas por difração de Raios x para comprovar a conversão total do carvão de alumínio em alumina. A Figura 56 apresenta a formação de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pequenos picos de óxidos de cálcio ( $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ) foram identificados na amostra devido uma quantidade de impurezas de Ca originalmente presente nas fibras de sisal e o difratograma da Figura 57 mostra a análise de Raios x do carvão de alumínio comparada com a de alumina.

*Resultados e Discussões*

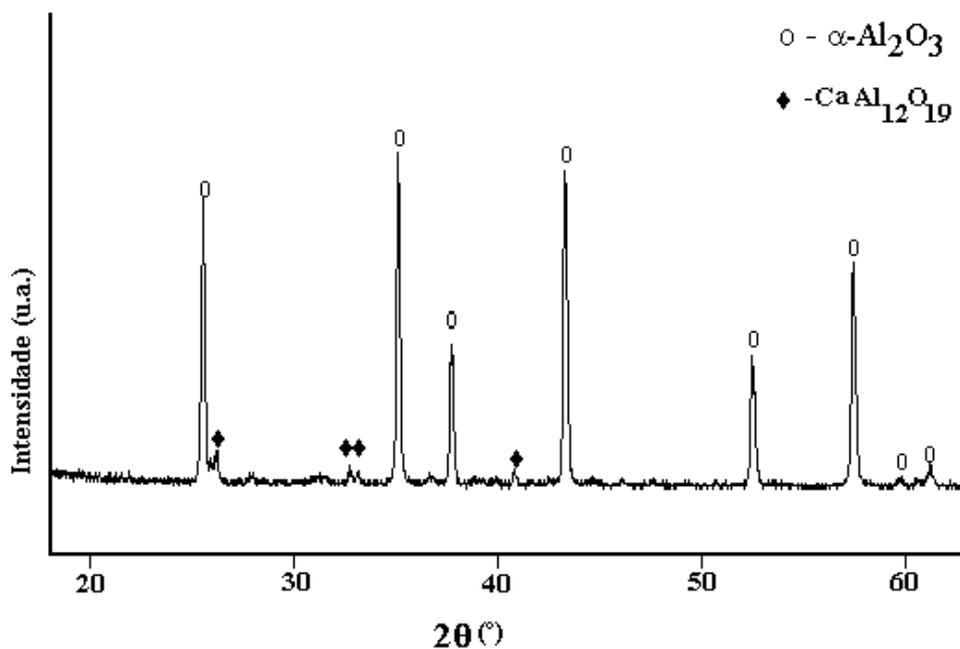


Figura 56 – Difração de Raios x das fibras de  $\alpha$ -alumina obtidas a partir das fibras de sisal.

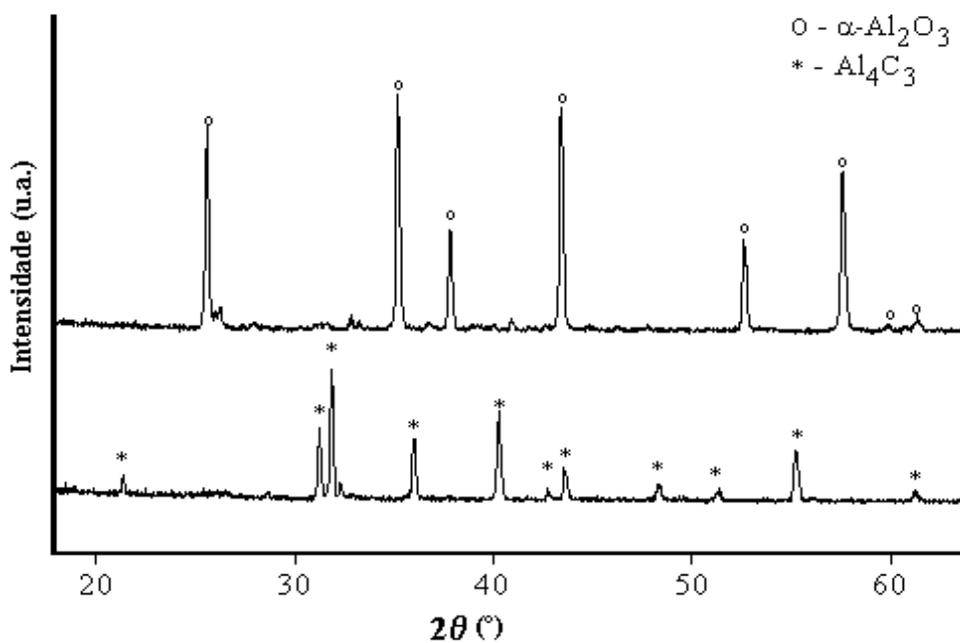


Figura 57 – Difração de Raios x das fibras de carbeto de alumínio e  $\alpha$ -alumina.

## *Resultados e Discussões*

A Figura 58 apresenta através da microscopia óptica a reprodução morfológica das fibras de alumina biomórfica.

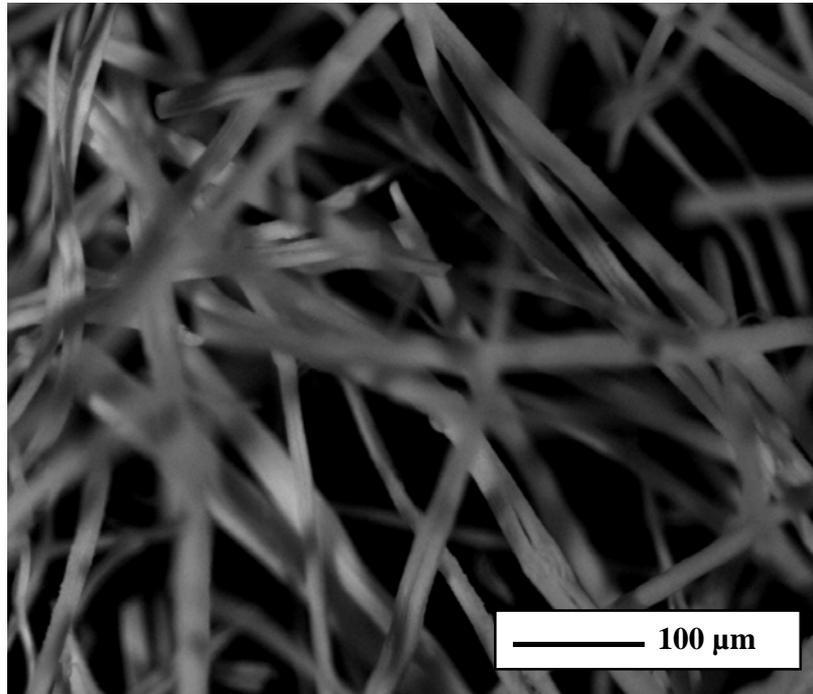


Figura 58 – Imagem óptica das fibras de alumina biomórfica.

Através da microscopia eletrônica de varredura (Figura 59 a 62), foi possível comparar a morfologia externa e interna das fibras de alumina com as do material de partida, ou seja, com as fibras de sisal pirolisadas, comprovando a reprodução quase completa da microestrutura e formação de fibras de alumina.

## *Resultados e Discussões*

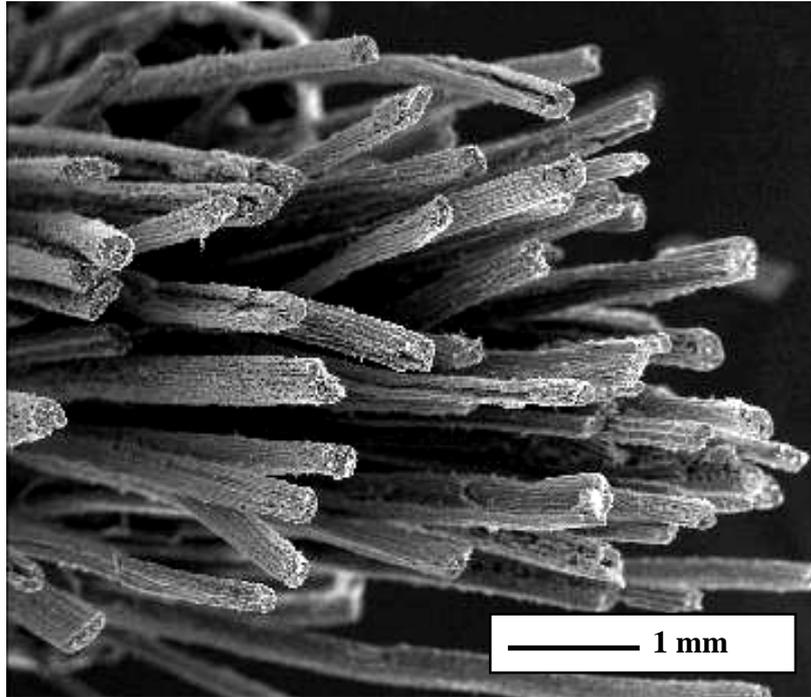


Figura 59 – Microscopia eletrônica de varredura das fibras de alumina biomórfica.

A Figura 60 apresenta a micrografia das fibras de alumina. Na área destacada da Figura pode-se observar um corte axial da fibra, não observada nos processos anteriores de infiltração, ou seja, infiltração com sal de alumínio e infiltração com alumina-sol. Neste caso, houve a reprodução das células, ou seja, dos pequenos vasos condutores existentes nas fibras do material de partida, como mostra as micrografias das Figuras 61 (células com diâmetros de 5  $\mu\text{m}$ ) e 62. Pode-se afirmar que o processo realizado por infiltração de alumínio gasoso é eficiente também para materiais com células pequenas.

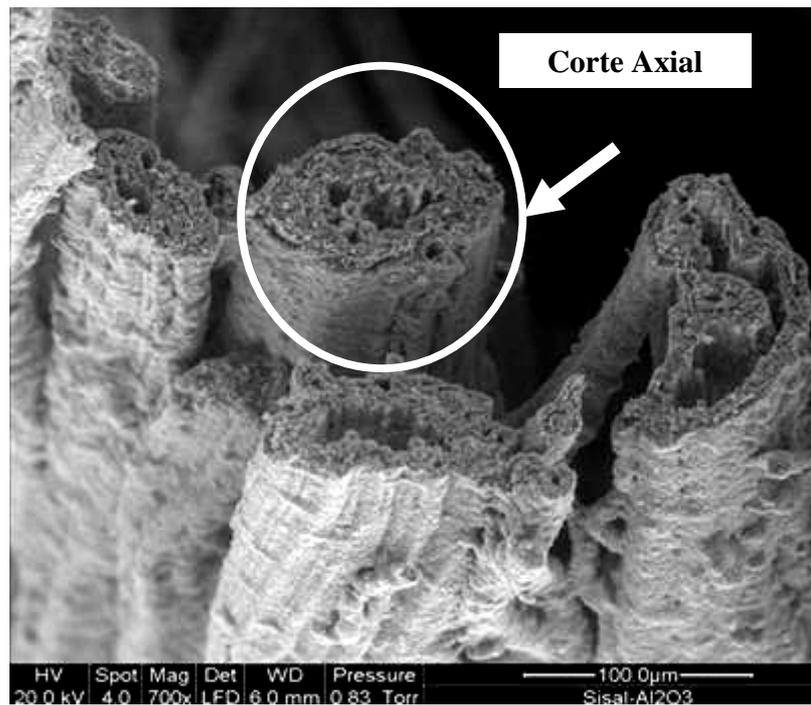


Figura 60 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina biomórfica, destacando o corte axial da fibra.

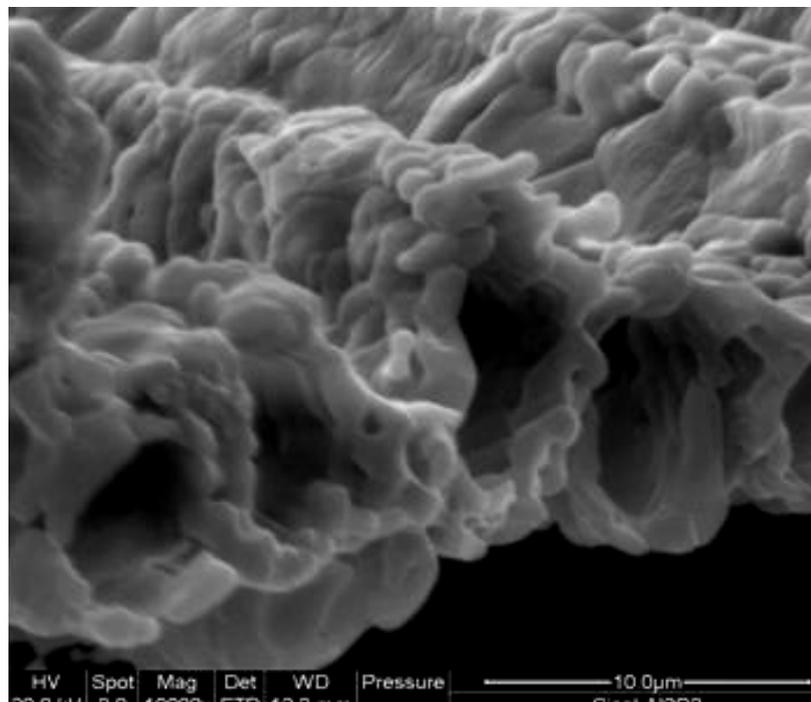


Figura 61 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina biomórfica, destacando a reprodução das células.

## *Resultados e Discussões*

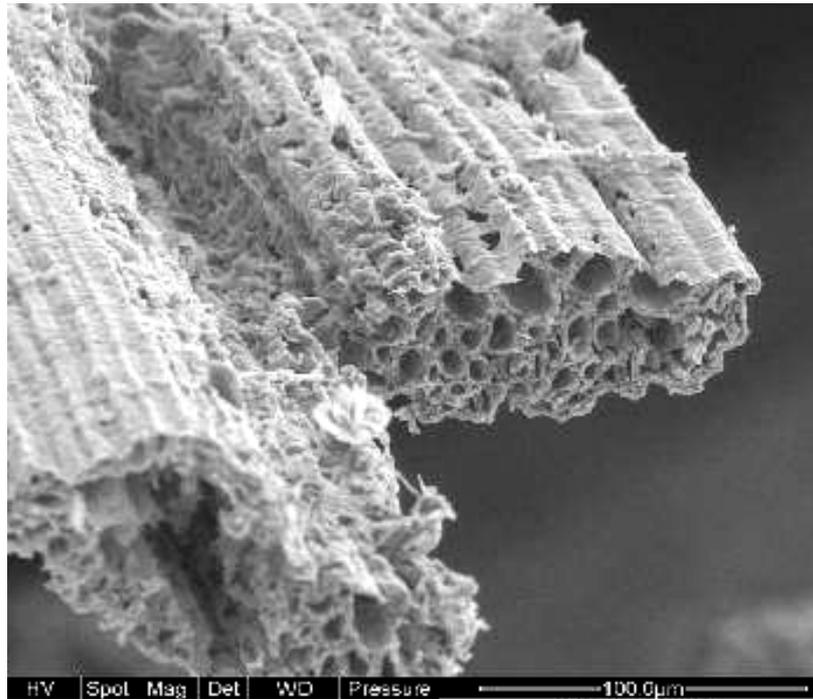


Figura 62 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de alumina biomórfica, destacando a reprodução das células.

A fotografia digital exibida na Figura 63 apresenta uma visão geral das fibras de sisal, pirolisadas e das fibras de alumina resultantes da conversão por alumínio gasoso.



Figura 63 – Imagem digital das fibras de (a) sisal, (b) sisal pirolisado e (c) alumina.

### **5.3.1 – OBTENÇÃO DE $Al_2O_3$ -BIOMÓRFICA A PARTIR DE OUTROS MATERIAIS LIGNINOCELULÓSICOS**

O processo de infiltração com alumínio gasoso foi utilizado para obtenção de outras cerâmicas biomórficas utilizando como material de partida outros materiais lignocelulósicos (ratam, pinheiro). Em todos os casos, as amostras foram totalmente convertidas em alumina biomórfica e a reprodução da morfologia foi realizada com sucesso.

As Figuras 64 e 65 apresentam as micrografias do ratam e do pinheiro, ambos pirolisados, evidenciando suas características morfológicas. Na Figura 64, pode-se observar grandes vasos (200-300  $\mu m$ ), característicos do meta-xilema, como também médios vasos (aproximadamente 90  $\mu m$ ), característicos do floema.

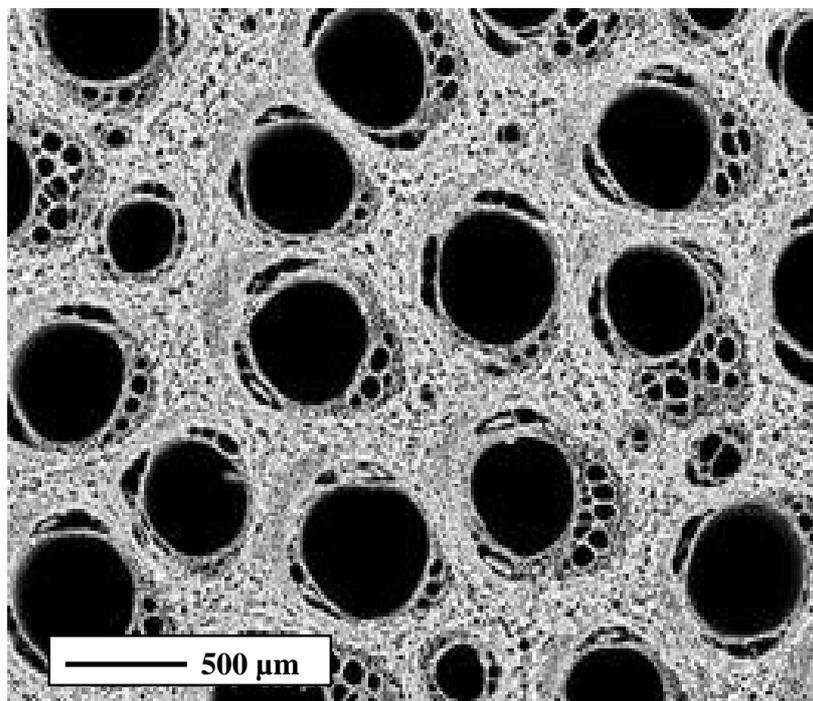


Figura 64 – Microscopia eletrônica de varredura do ratam pirolisado.

## *Resultados e Discussões*

O pinheiro é caracterizado por anéis sazonais (Figura 65), pode-se observar na figura, o lado esquerdo a presença de uma região composta por células adultas e no lado direito por uma região composta por células jovens.

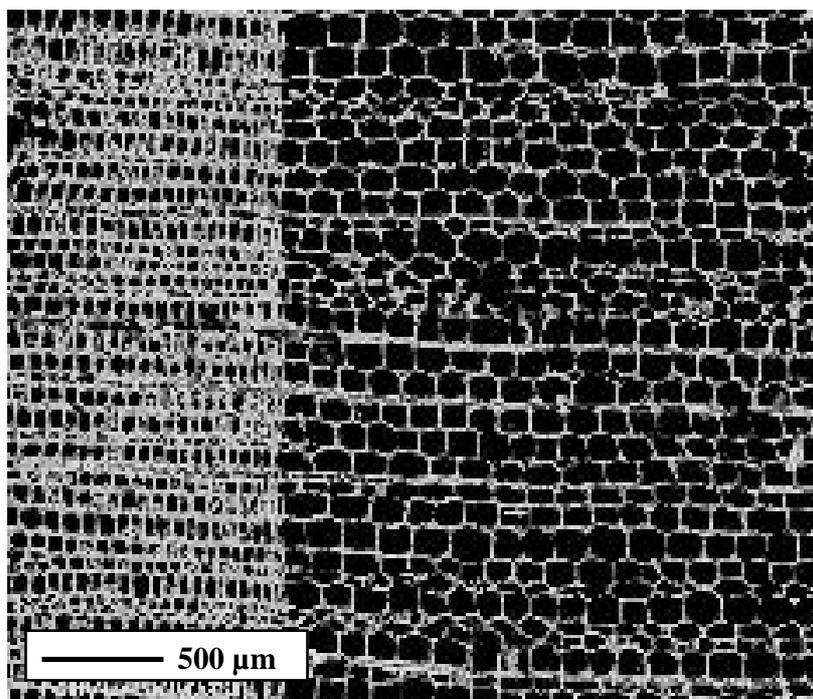


Figura 65 – Microscopia eletrônica de varredura do pinheiro pirolisado.

A Figura 66 mostra a curva termogravimétrica do carbetos de alumínio biomórfico derivado do ratam e pinheiro durante a oxidação em ar. A análise foi realizada até 800 °C para se determinar a quantidade de carbono não reativo após o processo. Acima de 900 °C, o carbetos de alumínio oxida e forma alumina, resultando em perda de massa. O carbetos de alumínio derivado do ratam perdeu aproximadamente 23 % e o carbetos de alumínio derivado do pinheiro perdeu 35 %. A presença de largos vasos no ratam se comparado com o grau de porosidade do pinheiro como (Figuras 64 e 65), implica em um grau de infiltração maior no ratam do que na estrutura do pinheiro. A Tabela 12 apresenta propriedades físicas dos carbetos de alumínio derivados de ratam e pinheiro, e das aluminas biomórficas derivadas destes carbetos após a oxidação, comprovando assim a existência de uma porosidade maior para o ratam.

## Resultados e Discussões

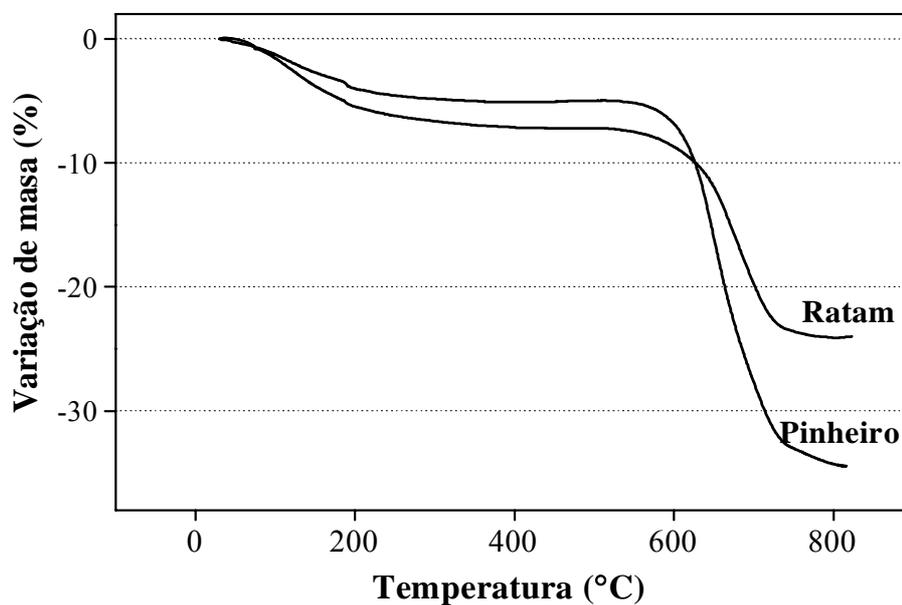


Figura 66 – Análise termogravimétrica do carбето de alumínio biomórfico derivado do ratam e pinheiro durante a oxidação.

Tabela 12 – Propriedades físicas dos materiais pirolisados e alumina derivadas do ratam e pinheiro.

	Ratam Pirolisado	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ratam	Pinheiro Pirolisado	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pinheiro
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,23	0,55	0,34	0,49
Porosidade (Vol%)	83	89	76	87

As amostras de carбето de alumínio de ratam e pinheiro foram oxidadas a 1600 °C e convertidas a  $\alpha$ -alumina como mostra o difratograma de Raios x (Figura 67). Suas microestruturas foram analisadas através do microscópio eletrônico comprovando a reprodução completa do material de partida.

## Resultados e Discussões

A Figura 68 apresenta micrografias da alumina biomórfica derivada do ratam (cortes axiais), todas características morfológicas do ratam pirolisado foi mantido após a oxidação do  $\text{Al}_4\text{C}_3$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; na Figura “a”, grandes vasos (200-330  $\mu\text{m}$ ), característicos do meta-xilema foram reproduzidos, como também, na Figura “b”, a reprodução dos médios vasos (aproximadamente 90  $\mu\text{m}$ ) característicos do floema pode ser observada. A Figura 69 apresenta micrografias da alumina biomórfica derivada do pinheiro (cortes axiais), toda característica morfológica do pinheiro pirolisado foi mantida após a oxidação do  $\text{Al}_4\text{C}_3$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; na Figura “a”, observa-se a reprodução dos anéis sazonais, na Figura “b”, pode-se observar claramente a transição das células jovens (lado direito), para as células adultas (lado esquerdo).

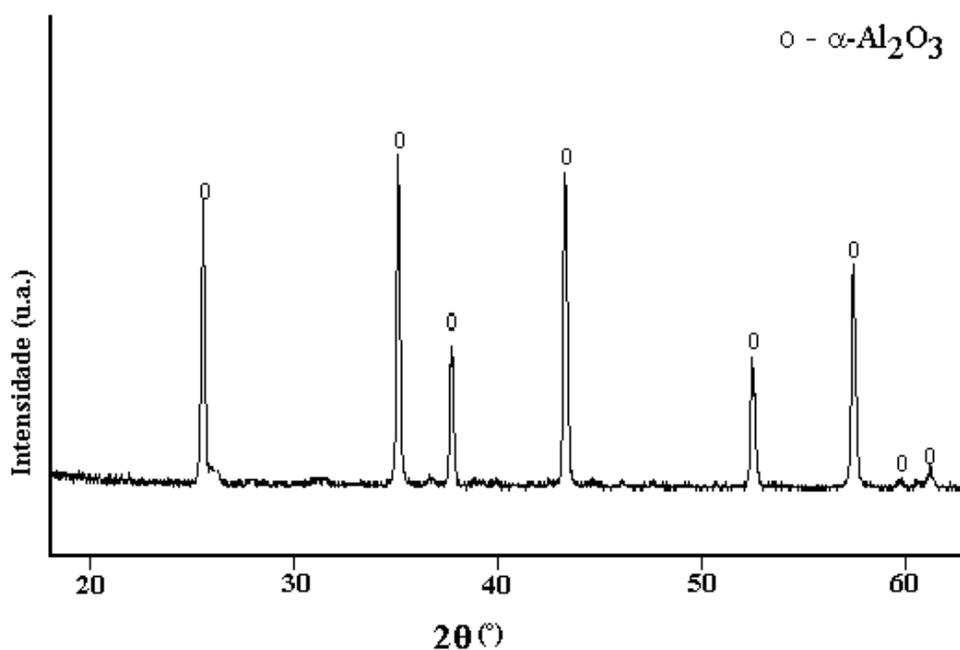


Figura 67 – Difração de Raios x das aluminas biomórficas derivadas do ratam e pinheiro.

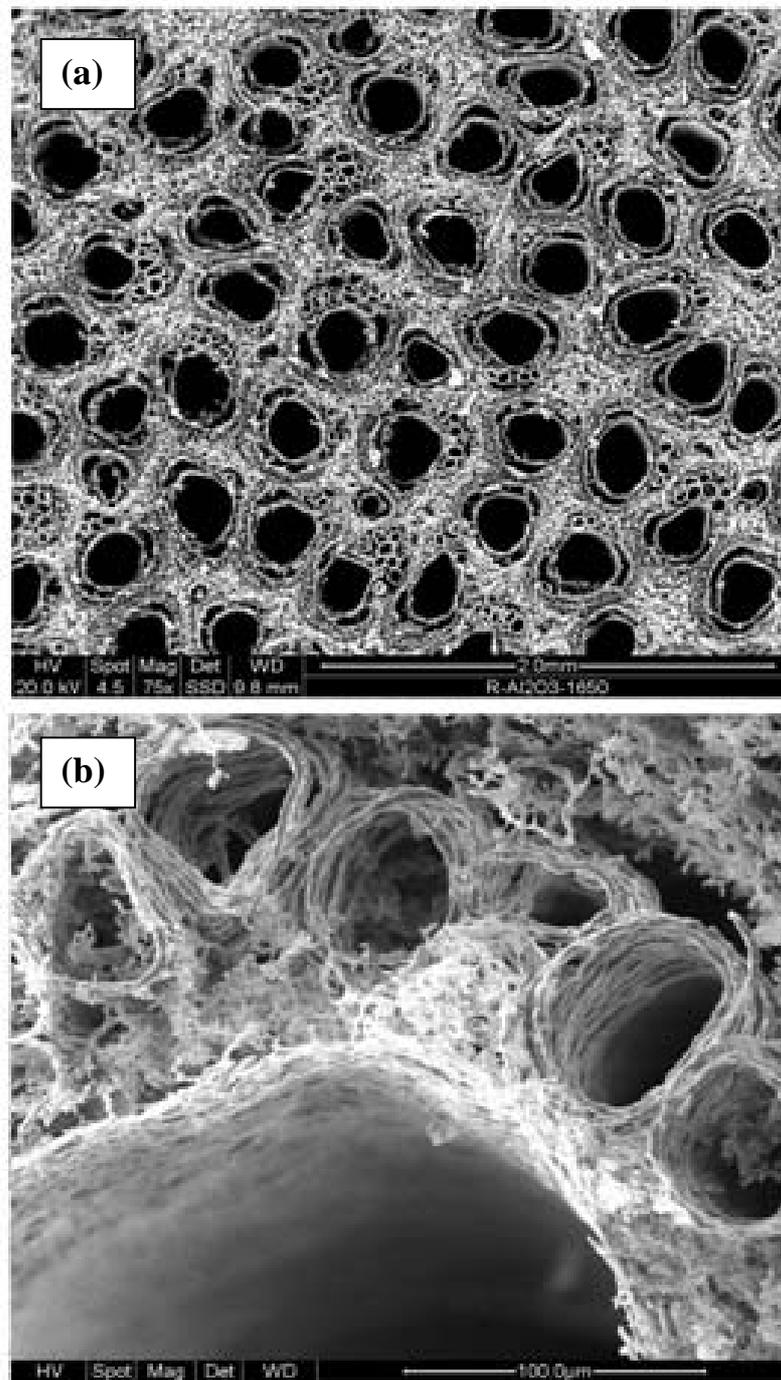


Figura 68 – Microscopia eletrônica de varredura da alumina biomórfica derivada do ratam.

*Resultados e Discussões*

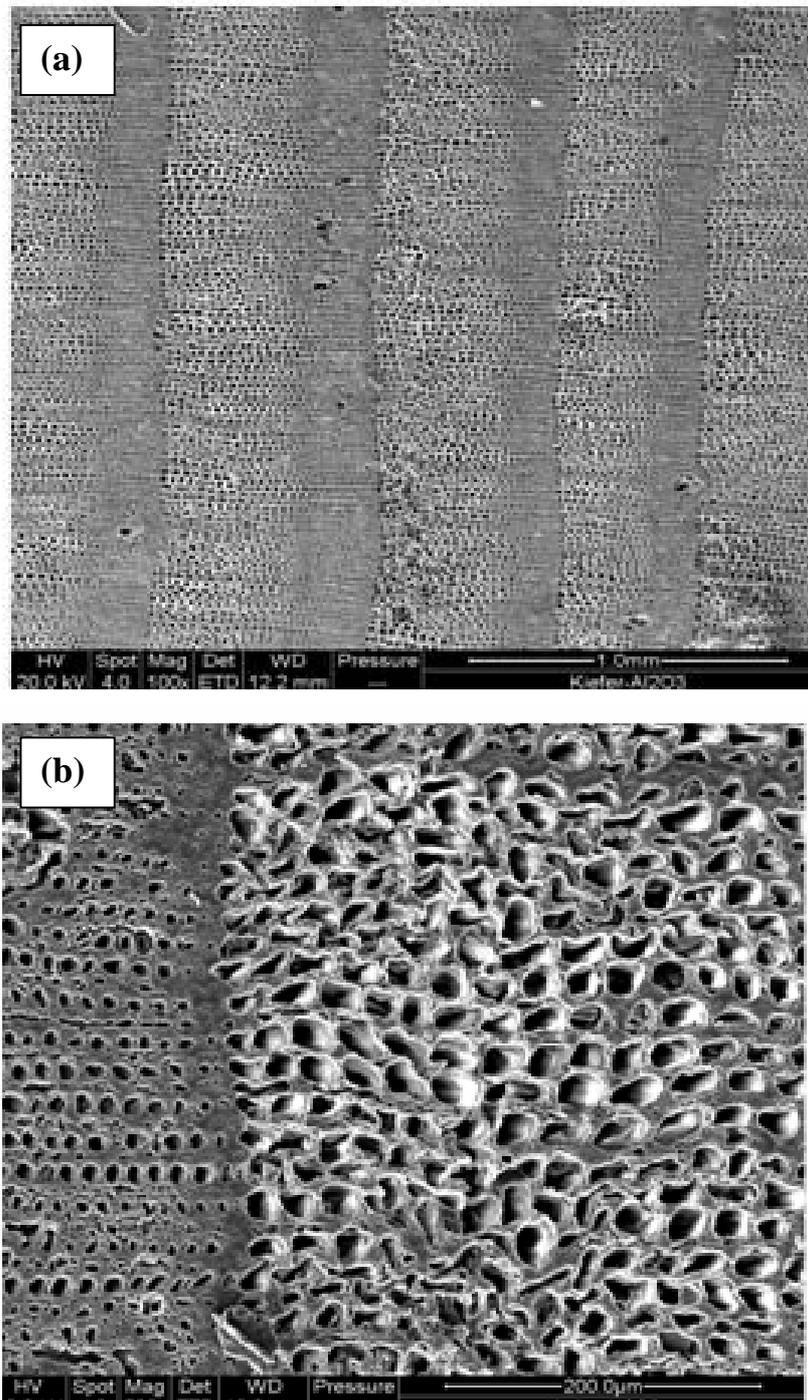


Figura 69 – Microscopia eletrônica de varredura da alumina biomórfica derivada do pinheiro.

## *Resultados e Discussões*

Através de imagens digitais mostradas nas Figuras 70 e 71, pode-se observar a reprodução macroestrutural do ratam e do pinheiro em cerâmicas biomórficas de alumina.

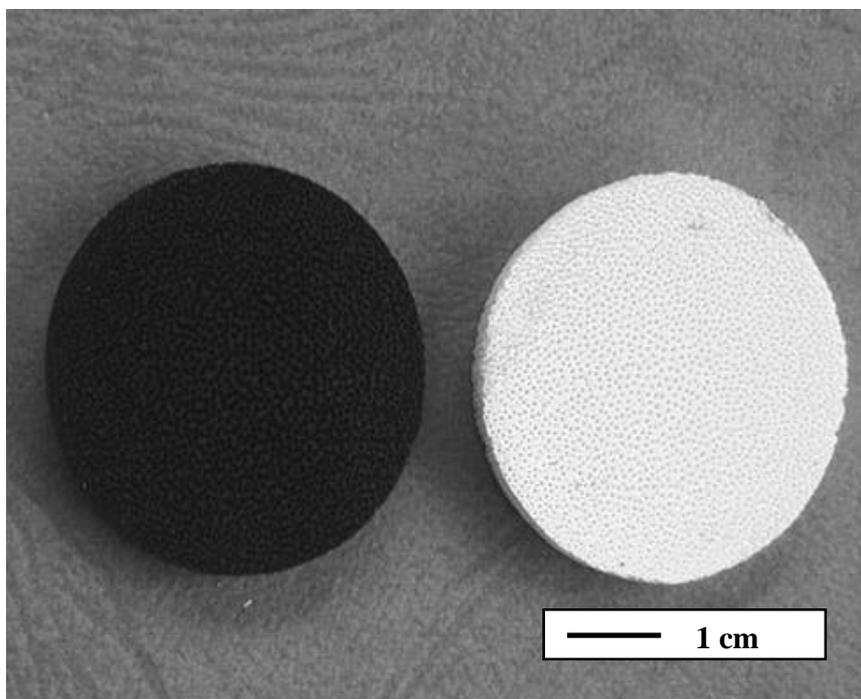


Figura 70 – Imagem digital do ratam pirolisado e do ratam convertido em  $\alpha$  - alumina.

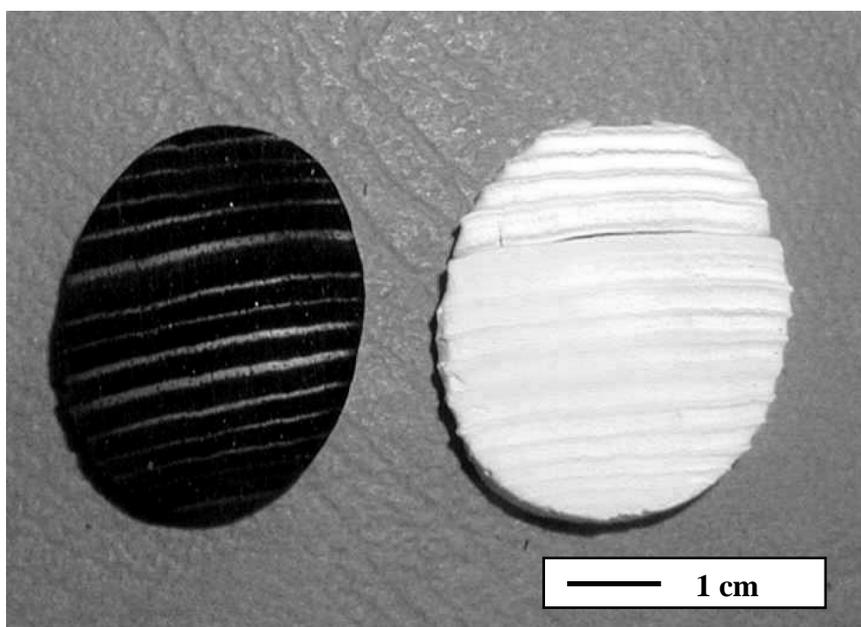


Figura 71 – Imagem digital do pinheiro pirolisado e do pinheiro convertido em  $\alpha$  - alumina.

## 6 – CONCLUSÕES

1. Obteve-se, com sucesso, a conversão das fibras de sisal em fibras de alumina biomórfica, conservando a morfologia da matéria-prima.
2. O pré-tratamento do sisal com solução de NaOH a 0,2 M foi adequado para limpeza e desobstrução do sisal para posterior infiltração.
3. Foi possível pirolisar fibras de sisal a 800 °C obtendo a conversão total em fibras de carbono.
4. As fibras de alumina obtidas a partir das fibras pirolisadas de carbono e infiltradas com sal de alumínio ( $Al_2Cl_6$ ), apresentaram um grau de reprodução superficial razoável da morfologia das fibras de sisal.
5. As infiltrações por meio do processo sol-gel foram insuficientes para melhorar a reprodução da morfologia externa e interna das fibras de sisal.
6. As fibras de sisal pirolisadas foram infiltradas com alumínio gasoso e convertidas em carбето de alumínio. A temperatura de infiltração que apresentou melhor resultado para as infiltrações com alumínio gasoso foi entre 1500 °C e 1600 °C.
7. As fibras de carбето de alumínio, após oxidação, foram convertidas em fibras de alumina, através da biomodelagem por transformação, reproduzindo a morfologia externa e interna da fibra de sisal pirolisada.
8. As fibras de alumina obtidas a partir do processo Al-gás apresentaram melhor resistência ao manuseio quando comparada com as fibras obtidas pelos outros métodos de infiltração.
9. Todas as fibras de alumina produzidas apresentaram como fase majoritária  $\alpha-Al_2O_3$ , garantindo bom potencial de aplicação para uma ampla variedade de usos.

10. A conversão do ratam e pinheiro (materiais ligninocelulósicos) em alumina biomórfica, através da infiltração com alumínio gasoso foi realizada com sucesso.

## PERSPECTIVA PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Conversão de mantas e pré-formados de sisal e alumina biomórfica. Na figuras 72 e 73 pode-se observar sisal in natura convertido em carbono.

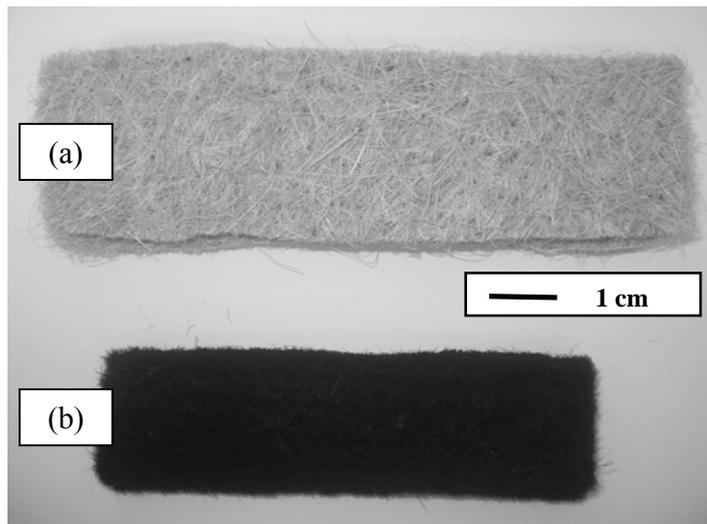


Figura 72 – Imagens digitais das fibras de sisal em forma de (a) manta e (b) depois de pirolisada.

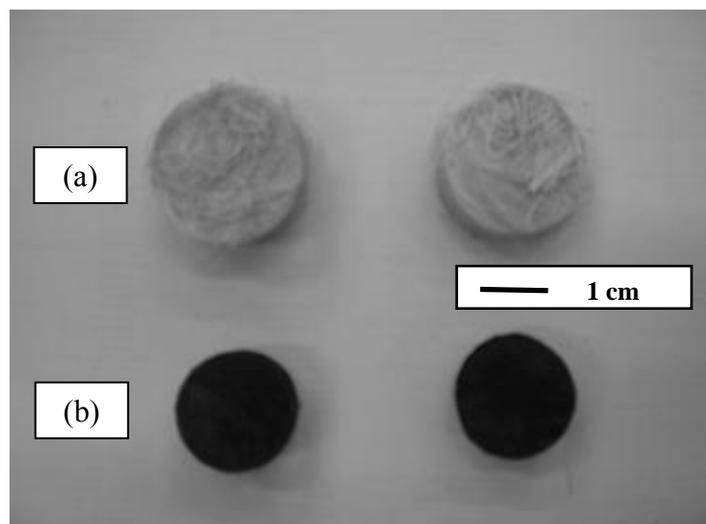


Figura 73 –Imagens digitais das fibras de sisal em forma de (a) pastilha e (b) depois de pirolisada.

2. A biodiversidade de estruturas naturais oferece uma grande variedade de micro-morfologia e distribuição de poros, que pode ser utilizada para a síntese de cerâmicas avançadas.

- a) Utilizar outros materiais ligninocelulósicos para obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -biomórfica;
- b) Pesquisar matérias-primas de funções econômicas regionais como foram as fibras de sisal neste trabalho.
- c) Obter tipos diferentes de óxidos biomórficos a partir de uma variedade maior de materiais ligninocelulósicos.

- AMICO S.C., COSTA T.H.S., CARRERA L.C., SANTANA W., GALVÃO D.A.; *Caracterização de fibras de sisal da região nordeste do Brasil*. Universidade Federal do Paraná. Departamento de Eng. Mecânica, 2002.
- ANDRADE Jr., T.E.; Martinelli, A.E.; MELO, D.M.A.; NASCIMENTO, R.M.; RAMBO, C.R.; SIEBER, H; GREIL, P.; *Infiltração de sal de alumínio em fibras de sisal para obtenção de fibras de alumina*. Cerâmica, 51, p.37-41 (2005).
- ANTAL, M.J., Jr. and VARHEGYI, G., *Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge*, Review, Ind. Eng. Chem. Res, 34, p.703 (1995).
- BACON, R. and TANG, M.M., *Carbonation of cellulose fibers II – Physical property study*, Carbon, V.2, p.221 (1964).
- BAHIA. Secretaria de Agricultura, Irrigação e Reforma Agrária. Coordenação de Economia Rural. *O Sisal na Bahia*. Salvador, 41p., 1991.
- BILBAO, R.; MURILLO, M.B.; MILLERA, A.; ARAUZO, J. And CALEYA, J.M., *Thermal decomposition of a wood particle. Temperature profiles on the solid surface*, Thermochim, Acta, 197, p.431 (1992).
- BRINKER, B. and SCHERER, G., *Sol-gel science: The physical and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, San Diego (1990), p.2-11.
- BYRNE, C.E and NAGLE, D.C., *Carbonization of wood for advanced materials applications*, Carbon, V.35, N.2, p.259 (1997).
- CALUNDANN, G., JAFFE, M, JONES, R.S., YOON, H.; *Fiber reinforcements for composites materials*: Bunsed A.R.(Ed), 1988.
- CALVERT, P.; *Biomimetic ceramic and composites*, Mat. Res. Soc. Bull., 17, p.36 (1992).
- CAO, J; RAMBO, C.R.; SIEBER, H.; *Preparation of pouros Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ceramics by biotemplating of wood* , J. Puros Mater., 11(2004) 163-172.
- CARASCHI, J.C.; *Análise térmica de diferentes fibras naturais* .Dep.de Recursos Naturais, FCA-UNESP, Campus Botucatu, 2000.

CARNELLI, A.L.; MADELLA, M. and THEURILLAT, J.P., *Biogenic silica production in selected alpine plant species and plant communities*, Annals of Botany, 87, p.425, 2001.

CNPA/EMBRAPA. *Cultivo do sisal no Nordeste*. Campina Grande: [s.n], 1997.

CONAB - Companhia nacional de abastecimento.

COSTA, R. *Compósitos poliéster-juta: efeitos de modificações químicas no reforço e na matriz poliéster*. 1997. Dissertação (mestrado em Eng. Mecânica)-Programa de Pós-Graduação em Eng. Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.

DING, X. J., ZHANG, J. Z., WANG, R. D., FENG, C. D., *Formation of porous alumina with oriented pores*. J. Europ. Ceram. Soc. 22 (2002) 411.

DÖRRE, E., HÜBNER, H., *Alumina: Processing, Properties, and Applications*. Springer, Berlin, Germany, 1984.

DUCHOW, K.J. and GRHARDT, R.A., *Dielectric characterization of wood and wood infiltrated with ceramic precursors*, Mat. Sci. Eng., C4, p.125 (1996).

ESAU, K. *Anatomia das plantas com sementes*. São Paulo-SP: Editora Edgard Blucher Ltda, 1976.

FELDE, B.; MEHNER, A.; HOFFMANN, F. and MAYR, P., *Microstructure of alumina coatings deposited by sol-gel process*, Submitted to Proc. Of the 6<sup>th</sup> European Conference on Advanced Materials and processes, München, Germany, 20.10.1999.

FENGEL, D., WEGENER, G.; *Wood chemistry, ultrastructure, reactions-walter de gruyter*. Berlin, 1984.

FONSECA, V.M.; *Estudo comparativo das propriedades mecânicas em compósitos poliéster/sisal quimicamente tratado*. Dissertação de Mestrado. PPGEM, UFRN.

GLASSER, W.A.; *Chemical products from lignocellulosics*, Mat. Res. Soc. Bull., N.19, p.46 (1994).

GREIL, P.; *Biomorphous ceramics from lignocellulosics*, J. Eur. Ceram. Soc., 21 (2001), 105-118.

GREIL, P.; LIFKA, T. and KAINDL, A., *Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I. Processing and microstructure*, J. Eur. Ceram. Soc., Vol.18, 14, p.1961 (1998).

HAIGLER, C.H., *The functions and biogenesis of native cellulose*, Cellulose chemistry and its applications, p.30, Ellis Horwood, England, 1985.

HARIDAS, M.M. and BELLARE, J.R., *Gellability zone for aluminium akoxides*, Ceramics Int., 25, p.613 (1999).

HERAKOVITCH, C.T. *Mechanics of fibrous composites*. New York: John Wiley e Sons Inc., 1998, P.4-8.

HIMMERFARD, D.; *Encyclopédia of polymer and technology*, John Willy e Sons Inc.; V.G. p.619 – 712, [1993]: Fiber Vegetable.

JAIN, S.; KUMAR, R. and JINDAL, U.C., *Mechanical behaviour of bamboo and bamboo composite*, J. Mat. Sci., 27, p.4598, 1992.

JENNINGS, J.S. and MACMILLAN, N.H., *A tough nut to crack*, J. Mat. Sci., 32, p.1517 (1985).

KAYA, C.; TRUSTY, A. and PONTON, C.B., *Preparation of heterocoagulated colloidal suspensions for fabrication of ceramic matrix composites by electrophoretic filtration deposition*, British Ceram. Trans., V.97, N.2, p.48 (1998).

KIM, J.C., JUN, H.K., HUH, J.S., LEE, D.D., *Tin oxide-based methane gas sensor promoted by alumina-supported Pd catalyst*, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 45 (3) (1997) 271.

KRISHNARAO, R.V.; MAHAJAN, Y.R. and KUMAR, T.J., *J. Europ. Cer. Soc.*18, p.147 (1998).

KULKARNI, A.G. et al. *Mechanical behavior of coir fibres under tensile load*. Journal of materials science, 16, 905-914, 1981.

LEAL, E., SILVA, G.B., COSTA. I.C., SILVA, L.G., PEREIRA, M., QUEIROGA, O.M., MIRANDA, O.V.; *Sistema agroindustrial do sisal na Paraíba*. Campina Grande: Universidade Federal da Paraíba, 41p., 1997.

LEO, R.F. and BARGHOON, E.S., *Silicification of wood*, Botanical museum leaflets, Havard University, 25, p.1 (1976).

- LI, S.H.; DE WIJN, J.R.; DE GROOT, K.; ZENG, Q.Y. and ZHOU, B.L., *Reformed bamboo/glass fabric/aluminium composite as na ecomaterial*. J. Mat. Sci., 33, p.2147 (1998).
- LI, Y., MAI, Y., YE, L., *Sisal fibre and its composites: a review of recent developments*, Composites Science and Technology 60 (2000) 2037-2055.
- LIDE, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76<sup>th</sup> Edition, CRC Press (1995).
- LIESE, W., *Bamboos – Biology, Silvics, Properties, Utilization*, GTZ, N.180, Germany 1985.
- MAIA, J.N. *Industria da celulose - pasta e papel*, Processos tecnológicos, ISCTE, Lisboa, 2001
- MANN, S.; WEBB, J. and WILLIAMS, R.P., *Biom mineralization – Chemical and biochemical perspectives*, VCH, Weinheim, Germany, 1989.
- MANUAL DE MILLUS, *Processo de Produção Áreas Nylon/Têxtil*; De Millus S.A.,1999.
- MARK, J.E. and CALVERT, P.D., *Biomimetic, hybrid and in situ composites*, Mat. Sci. And Eng., C1 (1994) 159-73.
- MARQUES, N. *O sisal na Bahia*. Salvador: [s.n.], 1978, 67p.
- MARTINELLI, J.R. and RAMBO, C.R., *Determinação da razão atômica-molecular C/SiO<sub>2</sub> em função dos parâmetros de pirólise da palha de arroz*, Cerâmica, 42 [275], p.237 (1996).
- MATTHEWS, F.L., RAWLINGS, R.D.; *Composite materials: engineering and science* .1º Ed. New York, 1993.
- McCANN, M.C.; ROBERTS, K.; WILSON, R.H.; GIDLEY, M.J.; GIBEAUT, D.M.; KIM, J. and CARPITA, N.C., *Old and new ways to probe plant cell-wall architecture*, Can. J. Bot., V.73 (suppl.1), p.S103,(1995).
- MEDINA, J.C.; *Plantas fibrosas da floral mundial*, Instituto agrônômico, Campinas, 1959.
- MENDES, T.M.F. *Propriedades de resistência à tração e ao impacto de compósitos poliéster/sisal – Um estudo comparativo*.1992. Dissertação (Mestrado) – Centro de tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- MUKHERJEE, P.S., SATYANARAYANA, K.G.; *Structure and properties of some vegetable fibres*. Journal of Materials Science. 19 (1984), 3925 – 3934.
- NIENHIUS, C. and BARTHLOTT, W., *Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces*, Annals of botany, 79, p.667 (1997).

- NIU, Z.W., LI, D., YANG, Z.Z., *Porous membrane templated synthesis of polymer pillared layer*, Chinese J. Polym. Sci., 21 (3) (2003) 381.
- NUTT, S.R., *Microstructure and growth model for rice-hull-derived SiC whiskers*, J. Am. Ceram. Soc., 71 [3], p.149 (1988).
- OTA, T.; ICHIYAMA, H.; HIKICHI, Y. and AKAHANE, H., *Production of ceramic wood by mimicking fossil wood*, J. of Korean Cer. Soc., V.7., p.21 (1997).
- OTA, T.; IMAEDA, M.; TAKASE, H.; KOBAYASHI, M.; KINOSHITA, N.; HIRASHITA, T.; MIYAZAKI, H. and HIKICHI, Y., *Porous titania ceramic prepared by mimicking silicified wood*, J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000) 1521.
- OTA, T.; TAKAHASHI, M.; HIBI, T.; OZAWA, M.; SUZUKI, S.; HIKICHI, Y. and SUZUKI, H., *Biomimetic process of producing SiC wood*, J. Am. Ceram. Soc., 78[12], p.3409 (1995).
- PARK, J. K., LUKAS, J. P., *Moisture effect on SiC<sub>p</sub>/6061 Al MMC: dissolution of interfacial Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>*. Script. Mater., 37 (4) (1997) 511.
- PATEL, C.K.N., US patent 4358467 (1982).
- PATEL, M. and PADHI, B.K., *Production of titania fibres through jute substrates*, J. Mat. Sci. Lett., 12, p. 1234 (1993).
- PATEL, M. and PADHI, B.K., *Production of alumina fibre through jute fibre substrate*, J. Mat. Sci., 25, p.1335 (1990).
- PATEL, M., PADHI, B.K.; *Titanea fibres through jute fibre substrates*. Journal of Materials Science Letters.12 (1993), 1234 – 1235.
- PENG, H. X., FRAN, Z., EVANS, J. R. G. and BUSFIELD, J. J. C., *Microstructure of ceramic foams*. J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 807.
- PRATA, F. da C. *Principais culturas do nordeste*. Mossoró: ESAM, 1983.251p.(coleção mossoroense, 5).
- RAMBO, C.R.; MARTINELLI, J.R. and BRESSIANE, A.H.A., *Sinthesis of cristobalite and SiC from rice husck by microwave heating*, Mater. Sci. Forum, 299-3, p. 63 (1999).

RAMBO, C.R.; SIEBER, H., *Novel Synthetic Route to Biomorphic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics*. Advanced Materials, V.17, Issue 8, P.1088-1091 (2005).

RAMBO, C.R.; *Síntese e caracterização de cerâmicas biomórficas*. IPEN, São Paulo-SP, 2001.

RENY, O. *Cultivo do Sisal no Nordeste*. [s.l]: EMBRAPA/CNPA,1996

RHODIA; *Histórico das Fibras têxteis*, Centro de desenvolvimento têxtil, 2000, Rhodia S.A.

ROWELL, R.M.; SANADI, R.A.; CAULFIELD, F.D.; JACOBSON, E.R.; *Utilization of natural fibers in plastic composites problems and opportunities*. In: LEÃO, A.L.; CARVALHO, F.X.; FROLLINI, E.; *Lignocellulosic-plastics composites*. São Carlos: USP, 1996. p.1259-1262.

SADOV, F.; KORCHAGIN,M.; MATETSKY, A. *Chemical technology of fibrous materials*. Moscou: Mir Publishers, 1978.

SANGEETA, D., *Inorganic materials chemistry desk reference*, CRC Press, New York, p.2 (1997).

SCALLAN, C.H., *The structure of the cell wall of wood – A consequence of anisotropic inter-microfibrillar bonding*, Wood Science, V.6, N.3, p.266, 1974.

SCHULTZ, A.R., *Botânica Sistemática*, Ed. Globo, 3ªed., p.427, Porto Alegre, RS, 1968.

SCIENCE RESEARCH DEVELOPMENT (1994)

SELVAN, A.; NAIR, N.G. and SINGH, P., Mat.Sci. Let. 17, p.57 (1998).

SEPULVEDA, P., BINNER, J. G. P., *Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic*. J. Eur. Ceram. Soc., 19 (1999) 2059.

SERRA, A.R.de M.; SILVA,S.F.da.*Cultura do Sisal*. Rio de Janeiro: S/A. 1952.

SHARIKAYA, M. and AKSAY, L.A., *An introduction to biomimetes: A structural viewpoint*, Microstructure of materials, Krihnan, K.M. ed., San Francisco Press Inc., 1993.

SHEPPARD, L. M.,*Porous ceramics: processing and application*.Ceram. Trans.,31(1993) 3.

SHIN, Y; LIU, J.; CHANG, J.H.; NIE, Z. and EXARHOS, G.J., *Hierarchically ordered ceramics trough surfactant-templated sol-gel mineralization of biological cellular structures*, Adv. Mater., V.13, N.10, p.728 (2001).

- SIEBER, H.; HOFFMANN, C.; KAIND, A. and GREIL, P., *Biomorphic cellular ceramics*, Advan. Eng. Mater., 2, p.105 (2000).
- SILVA, D.D.da. *Agricultura do sisal*. Cruz das Almas: [s.n.],1996b.22p. Palestra apresentada no seminário nacional do agronegócio do sisal em 18 e 19.01.96
- SILVA, D.D.da. *Agricultura do sisal*. In: Seminário nacional do agronegócio do sisal, 1996, João Pessoa. Memória...Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, 1996a, p.19-35.
- SILVA, L.C.F.; MENDES, J.U.L.; LADCHUMANANAADANSIVAM, R. *Análise das propriedades mecânicas e térmicas de tijolos solo-cimento com e sem adição do pó da fibra de coco*. 1999. Dissertação (Mestrado em Eng. Mecânica), Programa de pós-graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- SILVA, O.R.R.F., BELTRÃO, N.E.M.; *O agronegócio do sisal no Brasil*, Brasília: EMBRAPA-SPI; Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, 1999.
- SIMON, C; REDESEN, R.; GRONDAL, H.; HUSTOFT, A.G. and TANGSTAD, E.J., *Synthesis and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by sol-gel*, J. Mater. Sci., 30, p.5554 (1995).
- TOLEDO, F.R.D. *Reforços naturais – estrutura e propriedades mecânicas*. 1993. Curso de Pós-Graduação – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- TROTMAN, E.R. *Dyeing and chemical technology of textile fibres*. 5<sup>a</sup> ed. London: 1975.
- UHL, N.W. and DRANSFIELD, J., *General palmarum, a classification of palms based on the work of H.E. Moore Jr. Bailei*, Hortorium and International palm Society, Kansas,1987.
- VOGLI, E.; *Biomorphous SiC-Ceramics through gas-phase siliconizing*.The technical faculty of the University Erlangen-Nuernberg, Erlangen-Germany, 2003.
- VOGLI, E.; MUKERJI, J.; HOFFMANN, C; KLADNY, R.; SIEBER, H. and GREIL, P., *Conversion of oak to silicon carbide ceramic by gas-phase reaction with silicon monoxide*, J. Am. Ceram. Soc., 84, N.6, p.1236 (2001).
- WEBER, K., TOMANDL, G., *Porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ceramics with uniform capillaries, ceramic forum international*, cfi/Ber. DKG 75/8 (1998) 22-24.
- WOYANSKY, J. S., SCOTT, C.E., MINNEAR, W. P., *Processing of porous ceramics*. Am. Ceram. Soc. Bull., 71 (11) (1992) 1674.

ZENG, Q., *Aluminium based composites reinforced with alumina coated carbon fibers*, Mater. Sci. Tech., V.14, p.1266 (1998).

ZHANG, G. J., YANG, J. F., OHJI, T., *Fabrication of porous ceramics with unidirectionally aligned continuous pores*. J. Am. Ceram. Soc. 84 (6) (2001) 1395.

ZHOU, B.L., *The biomimetic study of composite materials*, JOM, 57 (1994)

ZOLLFRANK, C.; KLADNY, R; MOTZ, G.; SIEBER, H. and GREIL, P., *submitted to Proc. Of the 103<sup>rd</sup> Annual Meeting of the American Ceramic Society, Symposium E2: Innovative Processing and Synthesis of ceramics, Glasses and Composites*, Indianapolis, IN/USA, April 22-25.2001.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)