

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas
baseadas em lignina, tanino e glioxal
reforçadas com fibras naturais

Elaine Cristina Ramires

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Doutor
em Ciências (Físico-Química)

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Elisabete Frollini

São Carlos
2010

*Aos meus pais, Nilton e Joana,
e meu irmão, João Carlos,
por serem tudo na minha vida
e por mostrarem ao mundo
o verdadeiro significado das palavras
amor e família*

Agradecimentos

A Deus, por tudo;

À minha orientadora Pr^a Dr^a Elisabete Frollini, pela efetiva orientação, dedicação, confiança e oportunidade de desenvolver este trabalho;

Ao meu noivo André, pelo amor, carinho, atenção e dedicação. Pelos momentos divertidos e inesquecíveis. Por acompanhar meu trabalho e estar comigo em todos os momentos, não importando a distância;

À minha avó Doraci e minha tia Neusa pelo amor, carinho e por sempre estarem ao meu lado e me incentivarem desde o início da minha caminhada;

À minha irmã-cunhada Fernanda, por ser parte da minha família, pelo imenso amor, carinho e incentivo sempre;

Ao meu tio Nilson e todos os meus tios, tias, primos e primas, pelo carinho e incentivo;

À minha afilhada Isabela e sua pequena irmã Isadora, por encherem de alegria a minha vida;

À minha amiga Andréa Júlia pela amizade, carinho e apoio;

À minha amiga Cristina, companheira desde o início do trabalho e aos meus queridos amigos do Grupo de Físico-Química Orgânica: Bianca, Fernando, Daniele, Jorge, Talita, Érika, Bruno, Daiane e Rômulo;

Ao professor Alain Castellan pela orientação, apoio e oportunidade de realização do estágio na *Université de Bordeaux I*;

Ao professor Christian Gardrat e principalmente ao Jackson pela intensa colaboração e amizade durante a realização do estágio na *Université de Bordeaux I*;

À Adeline e especialmente à Dani (Daniella) pela amizade e por estarem ao meu lado durante todo o tempo feliz em Bordeaux;

Aos técnicos do grupo, Márcia e Luiz, pela atenção e pelas análises de SEC e análises térmicas e ao Luisão pela ajuda no laboratório no início do trabalho;

Aos companheiros do Grupo de Físico-Química Orgânica que seguiram novos caminhos e deixaram saudade: Ilce, Maurício, Marcinha, Jackson, Franciéli, Vilmar, Juliana, Alexandre, Rejane e Wanderson;

A todos meus amigos do IQSC, de São Carlos, de Bordeaux e de São João da Boa Vista;

Às funcionárias da Pós-graduação Silvia e Andréia, por toda assistência;

Ao Romano pela amizade, atenção e auxílio nas prestações de conta, e também a Silvia, Vanessa e João pela colaboração;

Aos funcionários das oficinas mecânica e eletrônica: Ednelson, Alex, Élvio, Milton e Toninho, pelo trabalho que resultou em suporte fundamental para realização dos experimentos;

Aos técnicos do CAQI: Sylvana, Carlinhos, Márcio, Mauro, Thiago e Paulo pela atenção e pelas análises de RMN, MEV e IV.

Ao Prof. Dr. Elias Hage Junior. (DEMa - UFSCar) por permitir a realização dos ensaios de impacto;

Às bibliotecárias Eliana e Lia (Clelia) pela revisão das referências bibliográficas;

Ao Instituto de Química de São Carlos, pelo apoio institucional e infraestrutura;

À Dedini, Tanac, Lwarcel e Valdequímica, pelo gentil fornecimento da lignina, tanino, fibras de sisal, celulose isolada de sisal e celulose microcristalina;

À FAPESP, à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo

O presente estudo visou o desenvolvimento de biocompósitos a partir de matrizes poliméricas e reforços, com a maior proporção possível de componentes oriundos de fontes naturais. As resinas fenólicas são amplamente conhecidas e utilizadas devido à suas excelentes propriedades como estabilidade térmica e dimensional, resistência à chama e resistência química, porém, a matéria-prima utilizada na preparação desta resina (basicamente fenol e formaldeído) é obtida de fonte não-renovável. Assim, a substituição desses reagentes por equivalentes naturais corresponde a uma alternativa que vem ao encontro das preocupações atuais relacionadas com o meio ambiente, assim como pode ser vantajosa do ponto de vista econômico. Visando o aproveitamento de tanino e lignina, foi considerado o uso destas macromoléculas de origem vegetal como substitutas do fenol na preparação de resinas fenólicas do tipo resol: lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído), lignina-formaldeído e taninofenólica. Além disso, o glioxal, um aldeído que pode ser obtido de fontes naturais, foi utilizado em substituição ao formaldeído em resinas glioxal-fenol do tipo resol e novolaca. As resinas preparadas foram caracterizadas usando espectroscopia na região de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C RMN), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Estas resinas foram posteriormente utilizadas na preparação de termorrígidos, caracterizados por cromatografia gasosa inversa (IGC), e compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal, com celulose isolada de sisal e celulose microcristalina, sendo os reforços caracterizados quanto à composição, cristalinidade, resistência à tração, IV, microscopia eletrônica de varredura (MEV), IGC, TG e DSC. Assim, compósitos com elevada proporção de materiais provenientes de fontes renováveis foram obtidos. Os compósitos foram caracterizados por várias técnicas, tais como, ensaio resistência ao impacto Izod, MEV, ensaio de absorção de água, análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), além de TG e DSC. Os resultados obtidos indicaram que a lignina e o tanino podem substituir com sucesso o fenol na preparação das matrizes fenólicas, sem que ocorra prejuízo para a resistência ao impacto, que corresponde a uma propriedade muito importante para compósitos. A absorção de água aumentou quando tanino e lignina estavam presentes na matriz, porém a variação observada não foi muito significativa, não inviabilizando o uso dos materiais obtidos em ambiente exposto à umidade. A utilização da fibra lignocelulósica de sisal e de celulose como agentes de reforço nas matrizes resultou na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos, aumentando a resistência ao impacto e a rigidez dos mesmos, relativamente ao termorrígido. Os compósitos reforçados com fibra lignocelulósica de sisal foram os que apresentaram maiores valores de resistência ao impacto, provavelmente devido ao comprimento destas fibras, o que contribui para a distribuição eficiente de tensões ao longo da matriz. Além disso, os resultados mostraram que a celulose de sisal e a microcristalina também podem ser consideradas como um bom material de reforço, pois apesar de não terem aumentado a resistência ao impacto de

forma tão significativa, os compósitos reforçados com estes materiais absorveram menor quantidade de água, com relação àqueles reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal. Entre os compósitos de matriz taninofenólica o reforçado com 50% de fibra de sisal foi o que apresentou a maior resistência ao impacto (416 J m^{-1}), elevada rigidez e o menor módulo de perda, confirmando a boa interação na interface fibra/matriz deste compósito. O compósito lignofenólico reforçado com 30% de fibra lignocelulósica de sisal apresentou excelentes propriedades, como elevada resistência ao impacto (459 J m^{-1}). Os parâmetros obtidos via IGC indicaram que as interações entre a matriz lignofenólica e a fibra de sisal devem ocorrer principalmente através de interações favoráveis entre os sítios ácidos e os sítios básicos destes materiais, possibilitando o estabelecimento de ligações hidrogênio na interface fibra/matriz. Adicionalmente, a presença de estruturas típicas de lignina na resina e nas fibras deve intensificar a afinidade entre ambas aumentando a “molhabilidade” da fibra durante a etapa de impregnação, intensificando a adesão fibra/matriz. As boas propriedades do compósito de matriz lignofenólica incentivaram o desenvolvimento de uma matriz em que o fenol foi totalmente substituído pela lignina, a matriz lignina-formaldeído. O compósito de matriz lignina-formaldeído reforçado com 40% de fibra de sisal foi o que apresentou a maior resistência ao impacto (512 J m^{-1}) entre todos os compósitos preparados no presente estudo, sendo o mais indicado no caso de aplicações em que a resistência ao impacto seja um fator determinante. As imagens de MEV deste compósito revelaram uma excelente interação na interface fibra/matriz. Adicionalmente, o compósito de matriz lignina-formaldeído reforçado com 70% de fibra de sisal foi o compósito preparado com maior proporção de matérias-primas de fontes renováveis. Este compósito apresentou elevada resistência ao impacto (406 J m^{-1}) e absorção de água comparável ao dos compósitos reforçados com menores proporções de fibras. Os compósitos reforçados com celulose de sisal e celulose microcristalina foram os que apresentaram o maior módulo de armazenamento e, portanto, maior rigidez, como consequência de a celulose ser um material de alta cristalinidade que pode agir como entrecruzador físico, aumentando a rigidez dos materiais. Os compósitos de matriz glioxal-fenol novolaca foram os compósitos que apresentaram a menor absorção de água, muito inferior à apresentada pelo compósito de matriz fenólica que é tradicionalmente usado. O compósito glioxal-fenol novolaca reforçado com celulose microcristalina apresentou absorção de água comparável à do termorrígido fenólico, com a vantagem de ser preparado com elevada proporção de materiais provenientes de fontes renováveis. No geral os compósitos, que foram preparados com elevada proporção de materiais obtidos de fontes renováveis, apresentaram excelentes propriedades, comparáveis ou até superiores aos materiais produzidos com matérias-primas provenientes de fontes não-renováveis. Estes compósitos apresentam potencial para diversas aplicações, como em partes internas de automóveis e aeronaves.

Abstract

The present study aimed at developing biocomposites combining polymeric matrices and reinforcement agents, employing the highest possible proportion of materials obtained from natural sources. Phenolic resins are widely known and used due to their excellent properties, such as dimensional and thermal stability, flame resistance and chemical resistance. However, raw materials used in the production of phenolic resins, namely phenol and formaldehyde, are obtained on a large-scale from non-renewable sources. Hence, the replacement of these reagents by equivalent ones obtained from non-fossil sources is interesting from both the environmental and economical perspectives. In this study, lignin and tannin, two macromolecules obtained from natural sources, were employed as substitutes of phenol in the preparation of resol-type phenolic resins: lignophenolic (lignin-phenol-formaldehyde), lignin-formaldehyde and tannin-phenolic. Also, the glyoxal, an aldehyde that can be obtained from natural sources, was used as a substitute for the formaldehyde in the preparation of resol and novolac-type glyoxal-phenol resin. The resulting resins were analyzed using infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C NMR), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and size exclusion chromatography (SEC). These resins were later used in the preparation of thermosets and composites reinforced with natural materials: lignocellulosic sisal fiber, cellulose isolated from sisal and microcrystalline cellulose. As a result, new composites with high proportion of materials obtained from renewable sources were developed. These composites were analyzed by Izod impact strength test, SEM, water absorption test, dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA), TG and DSC. Thermosets were analyzed by all the tests applied to composites and also inverse gas chromatography (IGC). Reinforcements were analyzed by X ray diffraction, tensile strength test, scanning electron microscopy (MEV), IGC, IV, TG and DSC. Results indicated that lignin and tannin can successfully replace the phenol in the preparation of phenolic thermoset matrices, resulting in materials with equivalent properties, especially that of the impact strength, which represents an important property for a composite. The use of lignocellulosic sisal fiber and the celluloses as a reinforcement agent in the matrices resulted in composites with improved mechanical properties compared to the thermosets, including higher impact strength and higher stiffness. The composites reinforced with lignocellulosic sisal fibers presented the highest values of impact strength, probably due to the length of these fibers, which contributes to an efficient distribution of the tension along the matrix. Results also revealed that sisal and microcrystalline celluloses are good reinforcement agents. Although they led to a relatively lower impact strength increase, the composites reinforced with these celluloses absorbed less water than those reinforced with lignocellulosic sisal fibers. Among the composites of tannin-phenolic matrix, the composite reinforced with 50% of lignocellulosic sisal fibers presented the highest impact strength, the lowest loss modulus,

and yet a high stiffness, confirming its good interaction in the fiber/matrix interface. The lignophenolic composite reinforced with 30% of lignocellulosic sisal fiber presented excellent properties such as a high impact strength. The parameters obtained by IGC indicated that the interactions between the lignophenolic matrix and the sisal fiber occur mainly by means of favorable interactions between the acid sites and basic sites of these materials. These interactions allow the establishment of hydrogen bonds in the fiber/matrix interface. In addition, the presence of typical structures of lignin in both resin and fibers improves the affinity between these two components, increasing the “wettability” of the fibers during the impregnation step and, consequently, increasing the fiber/matrix adhesion. The good properties of the lignophenolic composite encouraged the development of a matrix in which the phenol was totally replaced by lignin: the lignin-formaldehyde matrix. The lignin-formaldehyde composite reinforced with 40% of sisal fiber presented the highest impact strength compared to all other composites prepared in this study. Hence, this composite is the most suitable for applications where the impact strength is a crucial factor. The SEM images of this composite revealed an excellent interaction in the fiber/matrix interface. In addition, the lignin-formaldehyde composite reinforced with 70% of sisal fibers, which is the composite prepared with the highest proportion of natural materials, also presented excellent properties, such as high impact strength and low water absorption equivalent to that of composites reinforced with smaller proportion of fibers. The composites reinforced with sisal and microcrystalline cellulose presented the highest storage moduli and, therefore, the highest stiffness. This occurs mainly because cellulose is a material of high-crystallinity that can act as a physical cross-linker, increasing the stiffness of the materials. The composites of novolac glyoxal-phenol matrix presented the lowest water absorption. Actually, much lower than that of phenolic (phenol-formaldehyde) composite that is worldwide used. The novolac glyoxal-phenol composite reinforced with microcrystalline cellulose presented water absorption comparable to that of phenolic thermoset, with the advantage of having high proportion of materials from renewable sources in its composition. In summary, the composites prepared with high proportions of materials obtained from renewable sources, presented excellent properties, comparable or superior to those of materials derived from non-renewable sources. Results indicate that these new composites are feasible and interesting alternatives for a range of applications, including the manufacturing of automobile and aircraft internal parts.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Atualmente, o desenvolvimento de compósitos baseados em constituintes de origem natural é considerado primordial, tanto pela potencial aplicação tecnológica destes, que podem ser considerados como biocompósitos¹, como pela diminuição dos impactos ambientais resultantes da aplicação destes materiais (HABIBI *et al.*, 2008; RAMIRES *et al.*, 2010). Materiais tradicionalmente utilizados já não apresentam todas as propriedades necessárias para determinadas aplicações, como no setor aeronáutico que necessita de materiais que sejam leves e ao mesmo tempo resistentes (WANG; WEI; ZHAO, 2005). As combinações e as faixas de propriedades dos materiais foram, e ainda estão sendo ampliadas através do desenvolvimento de compósitos (CALLISTER JUNIOR, 2002). Além disso, o uso de biocompósitos leva à diminuição da dependência de materiais obtidos a partir de fontes fósseis, e ainda à possível redução do acúmulo de material não-biodegradável nos aterros sanitários (CAO *et al.*, 2008; MARIANI *et al.*, 2009).

O presente estudo está inserido em um amplo projeto que visa a valorização das fibras vegetais, assim como da lignina e da celulose que podem ser obtidas a partir dessas fibras, e do tanino e glioxal também obtidos a partir de fontes renováveis (RAZERA, FROLLINI, 2004; TRINDADE, *et al.*, 2004; RAMOS; FROLLINI; HEINZE, 2005; PAIVA, FROLLINI, 2006; ASS; BELGACEM; FROLLINI, 2006; FROLLINI *et al.*, 2008; RAMIRES; FROLLINI, 2008; RAMIRES *et al.*, 2009, 2010; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2009).

No presente trabalho a lignina, o tanino e o glioxal foram utilizados como reagentes na preparação de matrizes, enquanto a fibra lignocelulósica de sisal, a celulose extraída de sisal e a celulose microcristalina foram utilizadas como reforço, obtendo-se assim biocompósitos com elevada proporção de matéria-prima obtida de fonte renovável.

Na área de compósitos reforçados com fibras de origem natural, pode-se considerar que a maior parte dos trabalhos aborda a preparação e caracterização de compósitos de matriz termoplástica. Comparativamente, poucos trabalhos têm sido desenvolvidos considerando matrizes termorrígidas (apesar da extensa aplicação das mesmas) e, dentre estes, um número menor se refere à matriz termorrígida fenólica, que é a **considerada no presente trabalho**.

¹ Biocompósitos: materiais constituídos por fases de origem natural (FOWLER *et al.*, 2006). Termos similares são atualmente usados também para outros biopolímeros, tendo o significado de “bio-based plastic” ou “renewable based plastic” [disponível em <http://www.ecoproducts.com>].

1.2 Compósitos

Os compósitos representam um caso de particular importância na classe dos materiais de engenharia, correspondendo a materiais heterogêneos, com pelo menos duas fases distintas. Uma das fases é descontínua, chamada de reforço, responsável por fornecer a principal resistência ao esforço. A outra fase é contínua, chamada de matriz, correspondendo ao meio de transferência desse esforço (MANO, 1991; HERAKOVICH, 1998; NAPOLITANO *et al.*, 2004). Assim, as propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas pelas propriedades dos seus constituintes, pelas suas distribuições e pela interação existente entre eles. A finalidade da combinação do reforço e da matriz é promover características específicas para o material resultante, para cada tipo de aplicação desejada (PAIVA; FROLLINI, 2002). Os compósitos são produzidos de forma a obter combinações de propriedades como resistência ao impacto, tenacidade, baixa densidade, dureza, condução, resistência à altas temperaturas e corrosão (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005; LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO JUNIOR, 2007). Pode-se considerar que as futuras aplicações dos compósitos serão limitadas exclusivamente pela criatividade individual e pelos interesses das sociedades em explorar a área (TRINDADE *et al.*, 2005).

Os compósitos podem ser classificados segundo a forma física e a distribuição do material utilizado como agente de reforço em duas categorias distintas: particulados (reforçados com partículas) e fibrosos (reforçados por fibras longas ou curtas). Estas categorias se subdividem conforme apresentado na Figura 1.

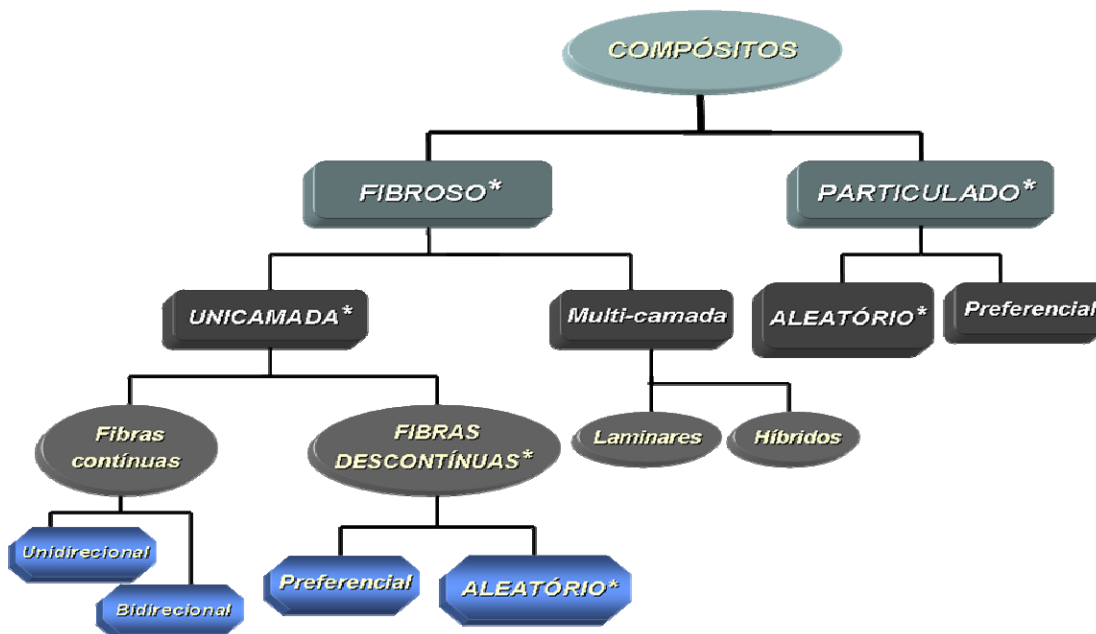


Figura 1 - Sistema de classificação de compósitos (MATTHEWS; RAWLINGS, 1994).

*considerado no presente trabalho.

Os reforços particulados, também denominados cargas, possuem dimensões que são aproximadamente as mesmas em todas as direções, e podem reforçar compósitos com diferentes geometrias. O uso de reforços particulados pode, em alguns casos, não resultar em mudança significativa nas propriedades do material final, quando comparado à matriz sem reforço. Neste caso, o material particulado atua mais como um enchimento, com a finalidade de diminuir o custo de produção do compósito, do que como um material de reforço. Por outro lado, os materiais particulados apresentam grande área superficial o que pode melhorar muito a interação entre o reforço e a matriz (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

Os reforços fibrosos são caracterizados pelo comprimento e muitas vezes pelo diâmetro da secção transversal da fibra. A razão entre estas grandezas (comprimento/diâmetro) é chamada razão de aspecto, sendo muitas vezes considerada na classificação desses compósitos. Materiais de camada única e reforçados por fibras longas, com altos valores de razão de aspecto, podem ser chamados de compósitos de fibras contínuas e, para fibras curtas, com baixos valores de razão de aspecto, têm-se os chamados compósitos de fibras descontínuas (SILVA, 2006). A utilização de reforços fibrosos geralmente promove um aumento significativo na resistência mecânica e na rigidez das matrizes.

Os compósitos reforçados com materiais fibrosos normalmente são preparados a partir de fibras de alto módulo de elasticidade e alta resistência mecânica, embutidas ou ligadas à matriz. Em geral, as fibras são os principais membros de solicitação mecânica, enquanto as vizinhanças da matriz as mantêm na localização e direção desejada, agindo como um transportador de carga e protegendo as fibras de danos ambientais, decorrentes, por exemplo, de altas temperaturas e umidade. Desta forma, fibras e matriz conservam suas identidades química e física e, ainda, produzem uma combinação de propriedades que não podem ser conseguidas por um dos componentes agindo individualmente (MALLICK, 2007).

Quanto as matrizes utilizadas nestes compósitos, elas podem ser de três tipos: cerâmicas, metálicas ou poliméricas. As matrizes poliméricas são subdivididas em termorrígida, termoplástica e borracha. As matrizes poliméricas são uma das mais utilizadas devido à sua versatilidade de formulação, e facilidade de processamento.

Compósitos de matriz polimérica termorrígida do tipo fenólica foram preparados no presente estudo. Os tipos de reforços utilizados foram: fibroso, para os compósitos preparados com fibra de sisal e, particulado e fibroso, para os compósitos preparados com celulosas. Estes reforços foram distribuídos aleatoriamente na matriz (Figura 1).

1.3 Compósitos de Matriz Polimérica

Materiais poliméricos são considerados indispensáveis à vida moderna, porém, devido ao desenvolvimento de novas tecnologias é cada vez mais difícil encontrar um polímero que satisfaça plenamente todas as necessidades para determinada aplicação, seja por questões de propriedades mecânicas, características, formas de obtenção ou custo. Por isso, os polímeros são cada vez mais utilizados como matrizes no desenvolvimento de compósitos.

O processamento de um compósito de matriz polimérica não envolve necessariamente altas pressões e não requer altas temperaturas, sendo simples e de baixo custo, quando comparado a matrizes cerâmicas e metálicas. Por estas razões, os compósitos com matrizes poliméricas desenvolveram-se rapidamente e logo foram aceitos para diversas aplicações, desde a indústria automotiva, naval e aeroespacial, passando por aplicações militares, construção civil e mesmo na confecção de materiais esportivos (MOTHÉ; ARAÚJO, 2004; GEORGOPOULOS *et al.*, 2005; MANFREDI *et al.*, 2006; ROUISON; SAIN; COUTURIER, 2006; NICOLAI; BOTTARO; CUNHA LINS, 2008).

Compósitos de matriz polimérica podem ser entendidos como a combinação de dois ou mais materiais, por exemplo, um reforço ou carga que são envolvidos por uma matriz polimérica (LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO JUNIOR, 2007). Quando fibras são utilizadas como material de reforço em polímeros o compósito obtido apresenta grandes mudanças em suas propriedades, como melhoria nas propriedades mecânicas, rigidez, entre outras (CHAWLA, 1998; LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO JUNIOR, 2007).

Embora os compósitos de matriz termorrígida ocupem um importante lugar no mercado, a maioria dos trabalhos científicos está relacionado a compósitos de matriz termoplástica (ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; ASHORI; NOURBAKHS, 2009; BOURMAUD; BALEY, 2009). Comparativamente poucos trabalhos têm sido feitos usando matrizes termorrígidas e entre estas um número ainda menor está relacionado a matrizes termorrígidas fenólicas, apesar de sua ampla aplicação (TRINDADE *et al.*, 2008; RAMIRES; FROLLINI, 2008; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2009, MEGIATTO JUNIOR; RAMIRES; FROLLINI, 2010). No entanto, para os compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas, considerando os compósitos de matriz termoplástica, a estabilidade térmica das fibras usadas como reforço limita a temperatura de processamento em torno de 200°C (SOLEIMANI *et al.*, 2008; ASHORI, 2008), o que por sua vez restringe a escolha dos polímeros termoplásticos principalmente às poliolefinas. Poliamidas, poliéster e policarbonatos requerem temperatura de processamento superior a 230°C (MU; WEI; FENG, 2009).

Se por um lado a temperatura de processamento limitada favorece as olefinas, sua característica apolar leva a uma fraca adesão na interface fibra/matriz, devido à presença de grupos polares na superfície das fibras lignocelulósicas (MU; WEI; FENG, 2009). As matrizes termorrígidas fenólicas apresentam vantagens com relação às termoplásticas, uma vez que temperaturas de processamento inferior a 200°C são normalmente apropriadas e, além disso, as fenólicas apresentam grupos polares similares àqueles da superfície das fibras lignocelulósicas (RAMIRES; CASTELLAN; FROLLINI, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2008).

A adesão é geralmente mais forte em compósitos com matrizes preparadas a partir de polímeros polares, uma vez que estas podem formar ligações hidrogênio com os grupos hidroxila da superfície das fibras. As ligações hidrogênio nas matrizes fenólicas podem envolver seus grupos polares e os grupos hidroxila das fibras, melhorando muito a interface fibra/matriz e conseqüentemente melhorando as propriedades dos compósitos obtidos (MU; WEI; FENG, 2009).

1.4 Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas podem ser consideradas como um dos primeiros produtos poliméricos produzido comercialmente e utilizado pela indústria (PEÑA *et al.*, 2006b; IYIM, 2007; KU *et al.*, 2008). O primeiro produto comercialmente viável a partir de resinas fenólicas foi desenvolvido por Leo Hendrik Baekeland e foi chamado de baquelite, a qual correspondia a uma mistura de resina fenólica, agente de entrecruzamento, madeira ou fibras minerais, moldada sob temperatura e pressão. As peças moldadas com esse material apresentaram alta resistência à temperatura (KNOP; PILATO, 1985).

Após aproximadamente um século, as resinas fenólicas são ainda usadas em várias aplicações, tais como adesivos laminados, materiais de isolamento térmico, pós de moldagem, recobrimento de superfícies, impregnantes e compósitos (MA *et al.*, 2005; IYIM, 2007; ZÁRATE; ARANGUREN; REBOREDO, 2008; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2009). Isto ocorre devido às suas excelentes propriedades como estabilidade dimensional, resistência a vários solventes, estabilidade térmica e sua atuação como retardante de chama (RICHARDSON; ZHANG, 2000; GHOSH; KISKAN; YAGCI, 2007; IYIM, 2007; RAJULU; DEVI, 2007; KU *et al.*, 2008; RAMIRES *et al.*, 2010). Comparada a outros materiais poliméricos, as resinas fenólicas são as mais difíceis de incendiar, liberam menor quantidade de fumaça e gases tóxicos e geram a mais elevada quantidade de carbono como resíduo, o que retarda ainda mais a queima (ZÁRATE; ARANGUREN; REBOREDO, 2008).

As resinas fenólicas são obtidas pela reação de polimerização por etapas de aldeídos com fenóis, sendo o formaldeído e o fenol os reagentes normalmente empregados (KU *et al.*, 2008). Devem ser consideradas três seqüências de reação na obtenção de resinas fenólicas: adição do formaldeído ao fenol, crescimento da cadeia ou formação do pré-polímero (resinas) e, finalmente, o entrecruzamento ou reação de cura. A velocidade da reação entre o fenol e o formaldeído em pH 1 a 4 é proporcional a concentração do íon hidrônio, acima do pH 5 a reação é proporcional a concentração do íon hidroxila. Assim, dependendo do pH dois tipos de pré-polímeros podem ser obtidos. As resinas fenólicas do tipo novolacas são obtidas pela reação com excesso de fenol em meio ácido, enquanto as do tipo resol são obtidas pela reação com excesso de formaldeído em meio básico (KNOP; PILATO, 1985), conforme detalhado posteriormente.

1.4.1 Resina fenólica do tipo novolaca obtida em meio ácido

As resinas fenólicas do tipo novolaca podem ser obtidas de duas maneiras: em meio de acidez moderada (pH entre 4 e 6) e usando catalisadores do tipo acetatos de metais bivalentes (Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, Cu, Co e Ni), ou meio fortemente ácido (pH entre 1 e 4).

As novolacas obtidas em meio de acidez moderada resultam num produto com alto número de ligações *orto-orto*. Estas resinas são conhecidas como “*high-ortho novolaks*” e a acessibilidade das posições *para* livres proporcionam uma maior velocidade de cura dessa resina (KNOP; PILATO, 1985).

As novolacas obtidas em meio fortemente ácido são sintetizadas através da reação de um excesso molar de fenol com formaldeído (1 mol de fenol para 0,75-0,85 mol de formaldeído). Os catalisadores mais frequentemente usados são o ácido oxálico, ácido sulfúrico e ácido *p*-tolueno sulfônico. Os produtos da condensação são lineares ou ligeiramente ramificados, ligados através de pontes metilênicas. À temperatura ambiente, se apresentam como sólido quebradiço, sendo solúveis e fusíveis, isto é, termoplásticas. A cura somente ocorre após a adição de um agente de entrecruzamento, correspondente a um fornecedor de formaldeído, como é o caso do hexametileno tetramina (HMTA) (KNOP; PILATO, 1985; PEÑA *et al.*, 2006b; IYIM, 2007; KU *et al.*, 2008). Como o HMTA precisa ser adicionado à novolaca para que ocorra o entrecruzamento, esta é chamada de resina de dois estágios. A temperatura necessária para que ocorra o entrecruzamento da novolaca após a adição do HMTA normalmente se insere no intervalo entre 120 e 180°C (KU *et al.*, 2008).

A reação entre fenol e formaldeído em meio fortemente ácido pode ser considerada como uma substituição eletrofílica no anel aromático. A primeira etapa da reação corresponde

à protonação do metileno glicol, gerado pela reação do formaldeído com água (Figura 2). Em seguida, o metileno glicol protonado se adiciona às posições *orto* e *para* do fenol, com eliminação de água (Figura 3a) (ARAÚJO, 2000). Em meio fortemente ácido, se tem os carbocátions benzílicos em equilíbrio com os álcoois benzílicos correspondentes (Figura 3b).

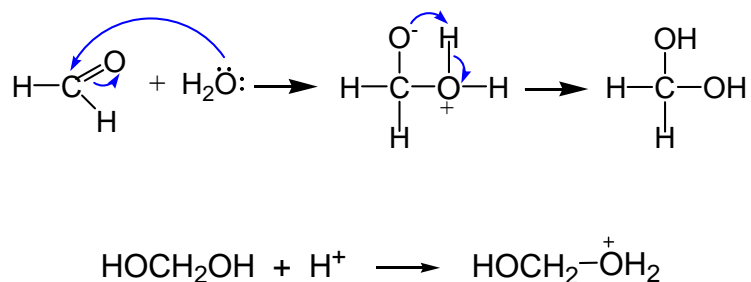


Figura 2 - Formação do metileno glicol a partir de formaldeído.

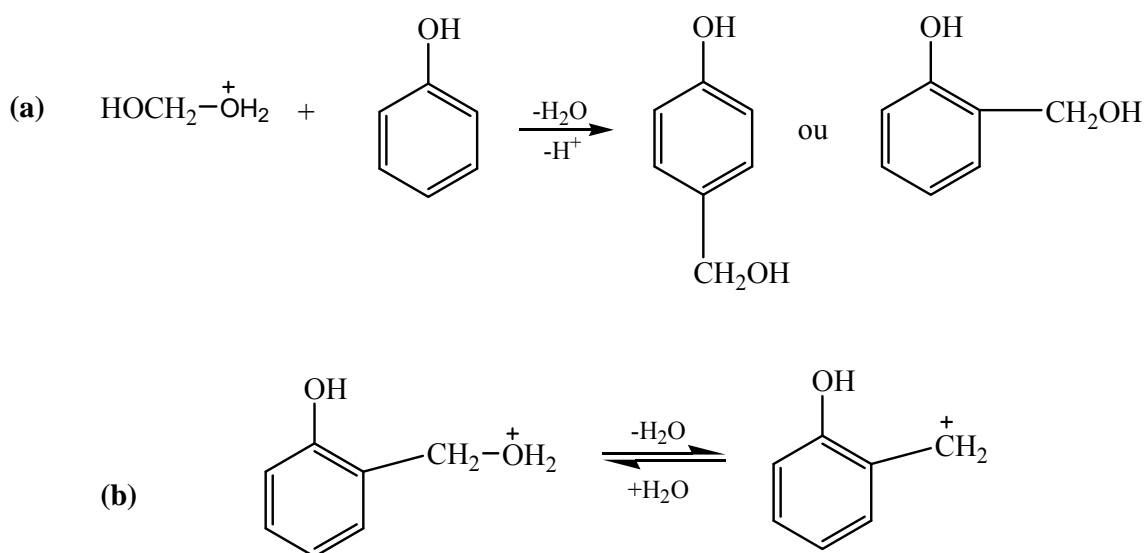


Figura 3 - (a) Adição do metileno glicol protonado ao fenol; (b) Equilíbrio entre carbocátion benzílico e álcool benzílico.

Finalmente, o metilol-fenol protonado reage com as posições *orto* e *para* livres do fenol, para formar bisfenóis ligados por pontes metilênicas (Figura 4). A substituição pelo grupo hidroximetila (metilol) e a formação de pontes metilênicas envolvem preferencialmente a posição *para*.

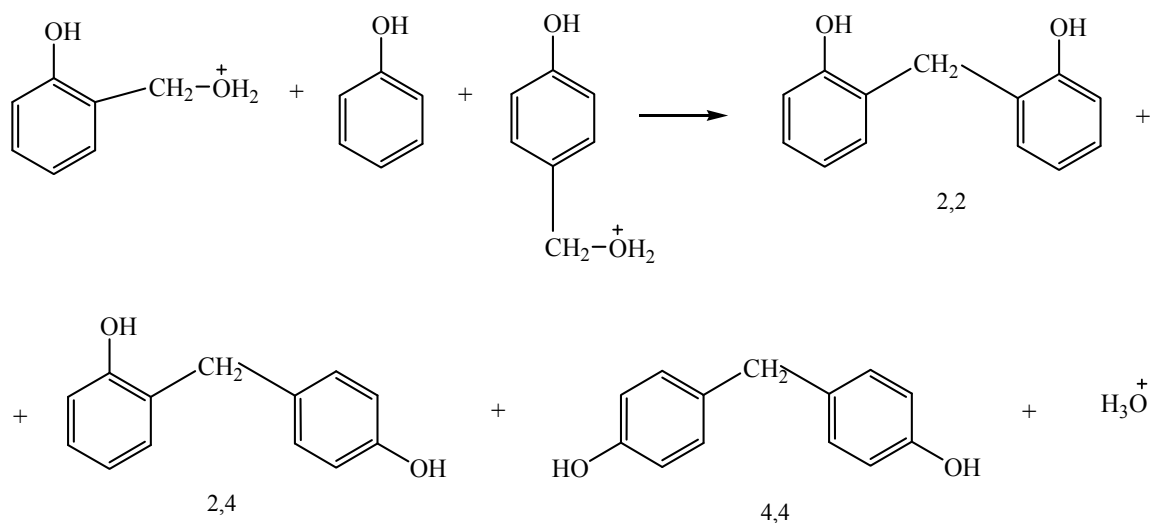


Figura 4 - Mecanismo de condensação de resinas fenólicas novolaca.

A resina novolaca obtida corresponde a um termoplástico. Para que ocorra a cura da novolaca torna-se necessária a adição de um agente de entrecruzamento, como é o caso do hexametilenotetramina (HMTA). O HMTA é uma molécula complexa que sob aquecimento decompõem-se em formaldeído e amônia, sendo por isso uma fonte de formaldeído para a cura da resina novolaca. A adição do HMTA à novolaca possibilita então o estabelecimento de pontes metilênicas entre as cadeias da resina, formando o termorrígido, que apresenta nitrogênio em sua estrutura (KU *et al.*, 2008) (Figura 5).

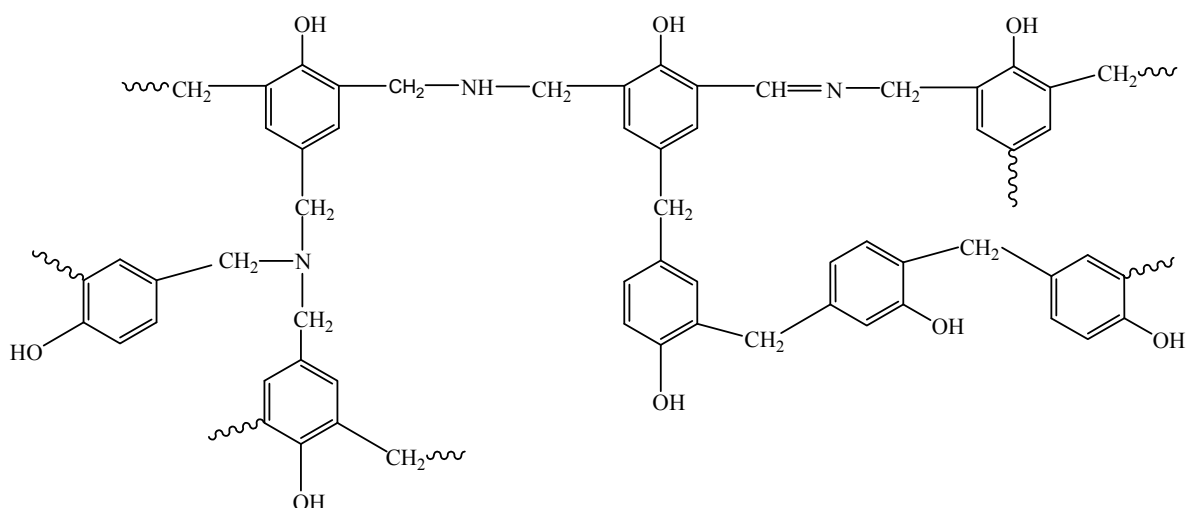


Figura 5 - Estrutura do polímero entrecruzado com a adição de HMTA (ARAÚJO, 2000).

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos em que as resinas fenólicas novolaca são utilizadas para a produção de compósitos. Medeiros *et al.* (2005) avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos de matriz fenólica novolaca reforçado com tecidos híbridos tramados de juta e algodão. Os resultados mostraram que as propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas pela direção em que é realizado o teste e o diâmetro do feixe de fibra utilizado. Os melhores resultados foram obtidos para os compósitos testados ao longo da direção dos feixes de juta.

Das, Pal e Chakraborty (2006) e Das e Chakraborty (2007) prepararam compósitos de matriz novolaca reforçados com tiras de bambu sem tratamento e tratadas com solução de hidróxido de sódio (mercerização). Os resultados demonstraram que a mercerização das tiras de bambu levaram à diminuição da resistência ao impacto. Entretanto, outras propriedades como resistência a tensão, módulo elástico, tenacidade e módulo de flexão aumentaram com o aumento da concentração da solução do álcali usado no tratamento das fibras, sendo os melhores resultados alcançados para os compósitos com as fibras tratadas com soluções de concentração entre 16 e 20%.

No presente trabalho, resinas fenólicas do tipo novolaca foram sintetizadas e utilizadas na preparação de compósitos reforçados com fibra de sisal e celulose microcristalina. As propriedades dos compósitos obtidos com esta resina foram comparadas com as dos compósitos preparados utilizando a resina obtida em meio básico (fenólica do tipo resol).

1.4.2 Resina fenólica do tipo resol

A resina do tipo resol é obtida pela reação em meio alcalino de fenol com excesso de formaldeído. A proporção molar geralmente utilizada está entre 1:1,2 e 1:3,0 de fenol:formaldeído, gerando em água e na temperatura ambiente oligômeros, com massa molar média entre 600 e 1000 g.mol⁻¹. A resina resol apresenta grande quantidade de grupos hidroximetila (metilóis) reativos, é estável à temperatura ambiente, mas pode ser transformada em um polímero tridimensional, entrecruzado, insolúvel e infusível, somente com a aplicação de aquecimento. Como o entrecruzamento pode ser obtido através de simples aquecimento, a resol é chamada de resina de único estágio (KNOP; PILATO, 1985; IYIM, 2007; KU *et al.*, 2008). Alternativamente, a resina fenólica resol pode ser curada em temperatura ambiente através da adição de um catalisador ácido, geralmente o ácido sulfônico (KU *et al.*, 2008).

Na etapa inicial da síntese da resina fenólica do tipo resol, o fenol é transformado no ânion fenolato, sob a ação do catalisador KOH. O ânion fenolato é estabilizado pela “deslocalização” da carga, sendo que as maiores densidades de carga encontram-se sobre os carbonos nas posições *orto* e *para* do anel fenólico (Figura 6a). Em seguida o ânion fenolato reage com o formaldeído (o qual reage na forma de metileno glicol, já que uma solução aquosa do formaldeído é usada), formando *orto*-hidroximetilfenóis e *para*-hidroximetilfenóis (Figura 6b). A introdução dos grupos hidroximetila ocorre nas posições *orto* e *para*, pois estas posições são ativadas para o ataque eletrofílico devido à “deslocalização” de elétrons.

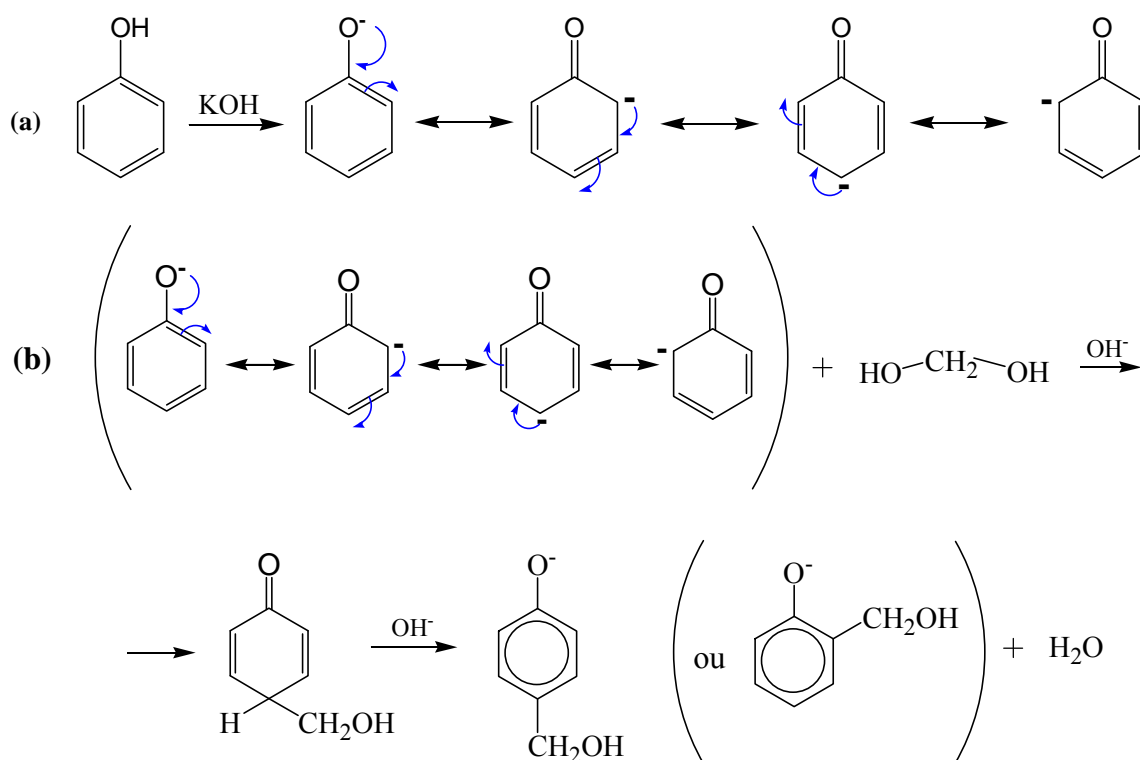


Figura 6 – (a) Formação do ânion fenolato; (b) Reação entre o ânion fenolato e o formaldeído produzindo hidroximetilfenóis.

Os hidroximetilfenóis ou “metilóis” resultantes são mais reativos com o formaldeído (metileno glicol) que o fenol original, devido à ativação do anel frente a um ataque eletrofílico, em decorrência do efeito eletrônico doador de elétrons do grupo hidroximetila para o anel aromático (-CH₂- ligado ao anel doa elétrons por efeito indutivo e por hiperconjugação). Assim, rapidamente pode ocorrer outra substituição com a formação de derivados dimetilol e trimetilol (SAUNDERS, 1988):

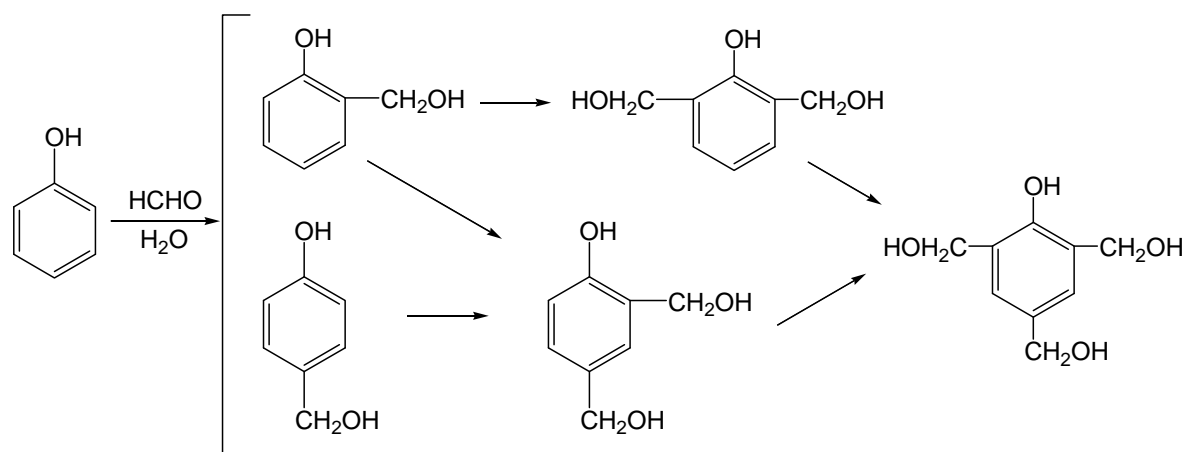


Figura 7 - Formação de derivados dimetilol e trimetilol.

Os hidroximetilfenóis são relativamente estáveis em meio alcalino, porém podem ocorrer reações de autocondensação, gerando fenóis dinucleares e polinucleares ligados entre si, geralmente, por pontes metilênicas. Água e formaldeído são os subprodutos da reação (SAUNDERS, 1988) (Figura 8).

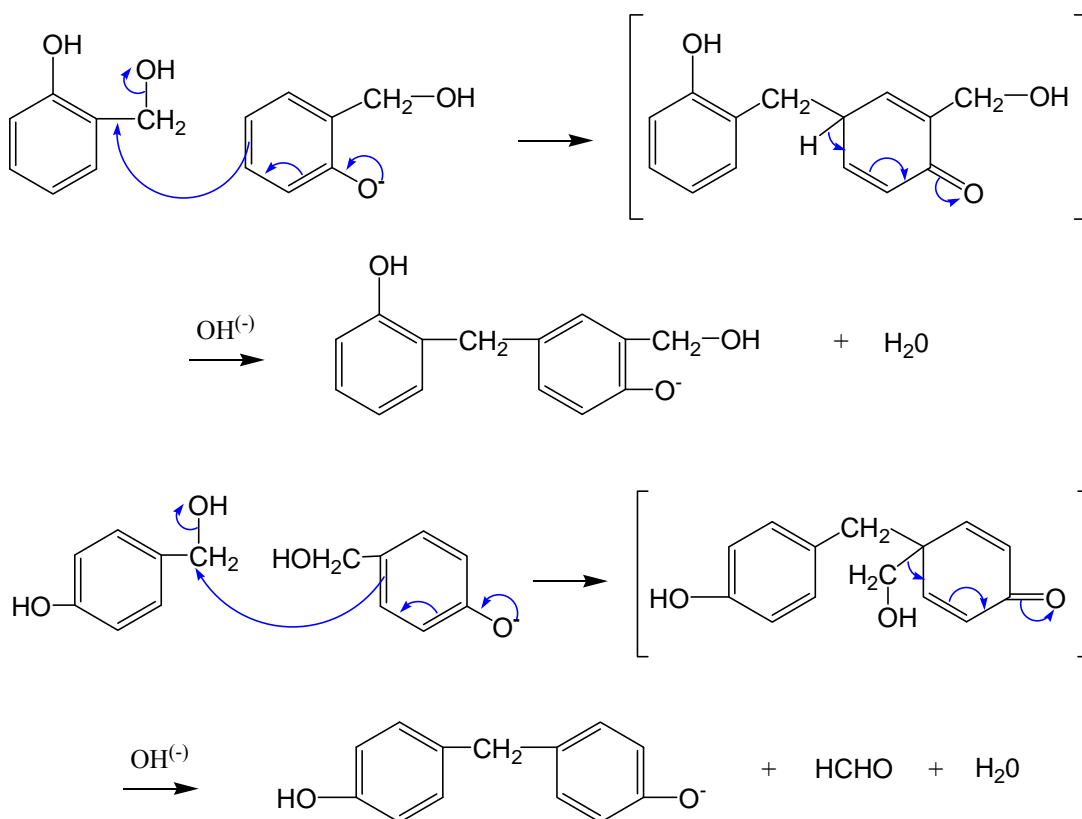


Figura 8 - Reações de autocondensação dos hidroximetilfenóis (SAUNDERS, 1998).

A formação de fenóis dinucleares podem ser repetidas, formando fenóis trinucleares e assim por diante. Assim, o produto obtido pela reação de fenol e formaldeído, sob catálise básica, é uma mistura complexa de fenóis mono e polinucleares, na qual os núcleos fenólicos estão ligados, geralmente, por pontes metilênicas.

Após a evaporação da água (solvente e/ou gerada como subproduto da reação de auto-condensação), sob pressão reduzida, obtém-se a resina fenólica. Essa resina pode sofrer reação de cura ou entrecruzamento com a aplicação de aquecimento, não sendo necessária a adição de um agente de entrecruzamento para transformá-la em um termorrígido (Figura 9). Resumidamente, pode-se propor que na cura térmica o carbono eletrofílico dos grupos hidroximetila livres, interage com o anel aromático de uma cadeia vizinha, provocando o entrecruzamento através de uma reação do tipo substituição eletrofílica em anel aromático (Figura 9). Como após o entrecruzamento o produto obtido é insolúvel, torna-se difícil a investigação a respeito de todos os tipos de reações que realmente ocorrem.

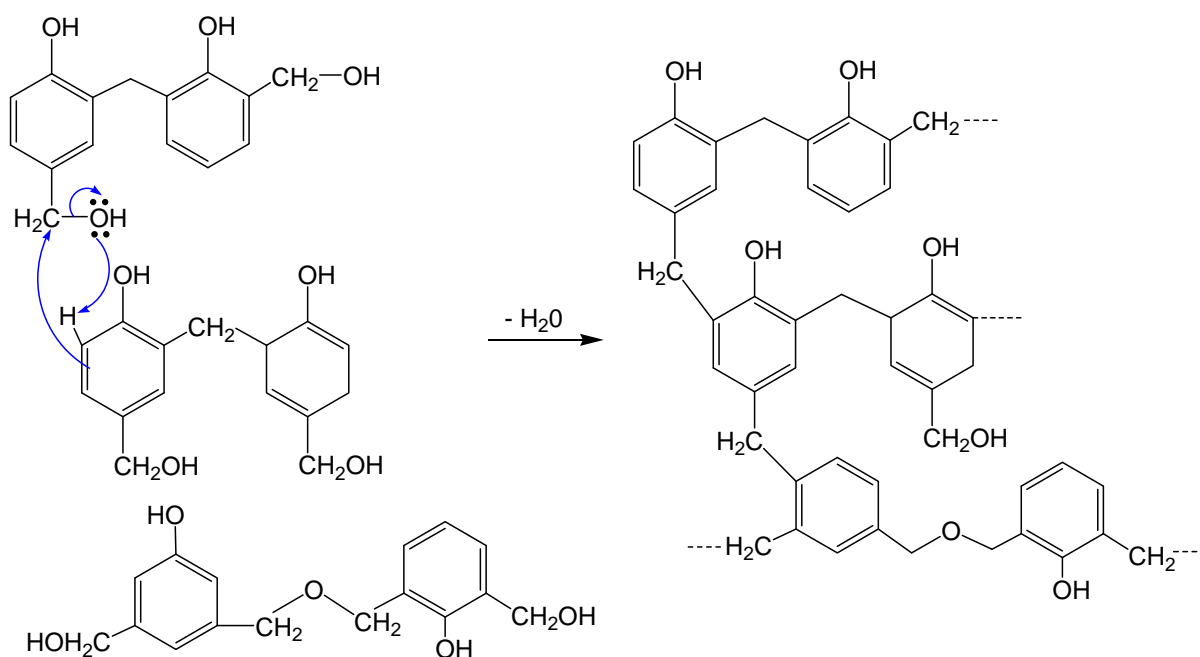


Figura 9 - Reações de entrecruzamento da resina fenólica.

As excelentes propriedades macroscópicas apresentadas pelos termorrígidos fenólicos são resultantes da estrutura química tridimensional altamente entrecruzada destes materiais. Porém, a alta densidade de entrecruzamento após a cura, resulta em baixa resistência à fratura, tornando os termorrígidos fenólicos mais frágeis quando comparadas a muitos outros plásticos, o que impede a aplicação destes em alguns casos (ACHARY, RAMASWAMY, 1998; MA *et al.*, 2005). Assim, para melhorar a resistência ao impacto, torna-se necessário o

reforço destas matrizes, o que resulta em compósitos (SREEKALA; KUMARAN; THOMAS, 2000; TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002; SWAMY *et al.*, 2004).

Na literatura podem ser encontrados trabalhos sobre o uso de matriz fenólica do tipo resol para a produção de compósitos. Zárate, Aranguren e Reboredo (2008) avaliaram a estabilidade térmica dos compósitos resol reforçados com fibras vegetais de sisal, algodão e bagaço de cana-de-açúcar. Os resultados demonstraram que a decomposição térmica do termorrígido fenólico resol ocorreu em maior temperatura que das fibras e dos respectivos compósitos, ou seja, a adição das fibras reduziu a resistência térmica do termorrígido fenólico.

Rajulu e Devi (2007) utilizaram casca de abóbora (tratadas e não tratadas com solução 2% de NaOH) e híbrido de casca de abóbora com fibra de vidro como reforço das matrizes fenólicas, obtendo compósitos com maior resistência à tensão, módulo e alongação.

Megiatto Junior *et al.* (2009) preparam compósitos de matriz termorrígida fenólica do tipo resol reforçada com fibras de sisal e avaliaram o efeito da pressão utilizada na etapa de entrecruzamento nas propriedades dos compósitos obtidos. Os resultados revelaram que maiores valores de pressão usadas no ponto de gelificação da matriz diminuíram a presença de vazios, que são gerados pela liberação de água na etapa de entrecruzamento.

Paiva e Frollini (2006) preparam compósitos de matriz termorrígida fenólica do tipo resol reforçados com fibras de sisal e também compósitos nos quais o fenol da matriz foi parcialmente substituído por lignina (matriz lignofenólica). As fibras de sisal utilizadas nos compósitos foram modificadas por mercerização (com NaOH 10%), esterificação (com anidrido succinico) e tratamento com ar ionizado (corrente de 5 mA). As imagens de microscopia eletrônica de varredura demonstraram que os compósitos preparados com as fibras de sisal mercerizadas e esterificadas apresentaram uma melhor adesão na interface fibra/matriz. As análises de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial demonstraram estabilidade térmica similar das matrizes fenólicas e lignofenólicas. O uso da fibra de sisal limitou o processamento e uso do compósito à temperatura de 200°C, pois acima dessa temperatura ocorreu a decomposição térmica da fibra. Com a análise térmica dinâmico-mecânica os autores observaram que a adição das fibras de sisal deslocava a transição vítrea (T_g) dos termorrígidos para temperaturas mais altas. Ainda, observaram que a interação fibra/matriz foi mais intensa quando a matriz lignofenólica foi usada, pois a T_g dos compósitos lignofenólicos foi deslocada para temperaturas superiores às dos compósitos de matriz fenólica.

No presente trabalho, resinas fenólicas do tipo resol foram sintetizadas, caracterizadas e utilizadas na preparação de compósitos reforçados com fibra lignocelulósica de sisal, celulose extraída de sisal e celulose microcristalina.

1.5 Substituição das matérias-primas obtidas de fontes fósseis na produção de resinas do tipo fenólica

A matéria-prima utilizada na produção das resinas fenólicas (basicamente fenol e formaldeído) é obtida em larga escala de fontes não renováveis. Assim, a substituição desses reagentes por equivalentes originados de fontes não fósseis é uma alternativa interessante, tanto do ponto de vista econômico como ambiental (PAIVA; FROLLINI, 2006; HOAREAU *et al.*, 2006; MOSIEWICKI *et al.*, 2007; RAMIRES; FROLLINI, 2007; FROLLINI *et al.*, 2008). Além disso, a substituição do formaldeído por outros aldeídos obtidos de fontes naturais pode também eliminar a possível emissão de formaldeído durante o uso das resinas fenólicas (EL MANSOURI; PIZZI; SALVADO, 2007; RAMIRES; CASTELLAN; FROLLINI, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2008; RAMIRES *et al.*, 2009, 2010).

Oliveira *et al.* (2008) utilizaram furfural, que pode ser obtido da biomassa, como substituto do formaldeído na preparação de compósitos furfural-fenol reforçados com fibras de sisal. Os resultados das análises térmicas (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial) e as imagens de microscopia eletrônica de varredura indicaram que os compósitos apresentaram excelente adesão entre as fibras e a resina. Os resultados de resistência ao impacto demonstraram que condições mais brandas (reação a 70°C por 1h) foram melhores para a preparação dos termorrígidos. Em termos gerais, os autores conseguiram preparar compósitos com boas propriedades usando uma elevada proporção de materiais obtidos da biomassa, sem utilizar formaldeído.

Neste presente estudo, o tanino e a lignina, duas macromoléculas de origem natural, foram utilizados como substitutos parcial e/ou total do fenol, e o glioxal, também obtido de fontes naturais, foi utilizado como substituto total do formaldeído na preparação de resinas fenólicas.

1.5.1 Lignina

A protolignina presente nos vegetais é uma macromolécula tridimensional, altamente ramificada, não cristalina, sendo o segundo material natural mais abundante, depois da celulose (KHAN; ASHRAF, 2007; LIU *et al.*, 2008). Ela é biodegradável e não se tem registro de seu acúmulo no sistema ecológico (RAZERA, 2006). A lignina é encontrada nas paredes celulares das plantas atuando como suporte (confere rigidez à parede celular). A insolubilidade em água da lignina nativa (protolignina) exerce uma importante atuação no transporte interno de água e nutrientes (D'ALMEIDA, 2001).

A lignina apresenta em sua estrutura grupos aromáticos e alifáticos, com vários anéis fenilpropânicos substituídos, ligados através de diferentes tipos de ligações, como do tipo éter ou carbono-carbono (FENGEL; WEGENER, 1989; ROWELL; HAN, 2000). A grande variedade de grupos funcionais presentes na lignina funcionam como centros ativos para interações químicas e biológicas (EL-MANSOURI; SALVADO, 2007; KHAN; ASHRAF, 2007). As principais unidades presentes na lignina correspondem a guaiacila, siringila e *para*-hidroxifenila (Figura 10), que diferem entre si pela presença de grupos *orto*-metil como substituintes no anel aromático (DOHERTY *et al.*, 2007). No entanto, a estrutura específica da lignina varia com a espécie a partir da qual ela é obtida, pois cada espécie produz uma lignina rica em um tipo de unidade (guaiacila, siringila e *para*-hidroxifenila), e algumas vezes é afetada pelo método utilizado para extração (LIU *et al.*, 2008). A Figura 11 apresenta um modelo estrutural de lignina de folhosa proposta por Nimz em 1974 (FENGEL; WEGENER, 1989).

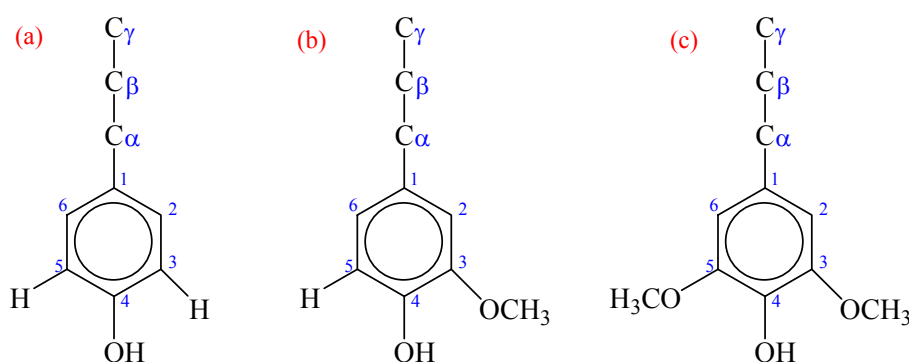


Figura 10 - Unidades presentes na lignina: (a) *para*-hidroxifenila, (b) guaiacila e (c) siringila (FENGEL; WEGENER, 1989).

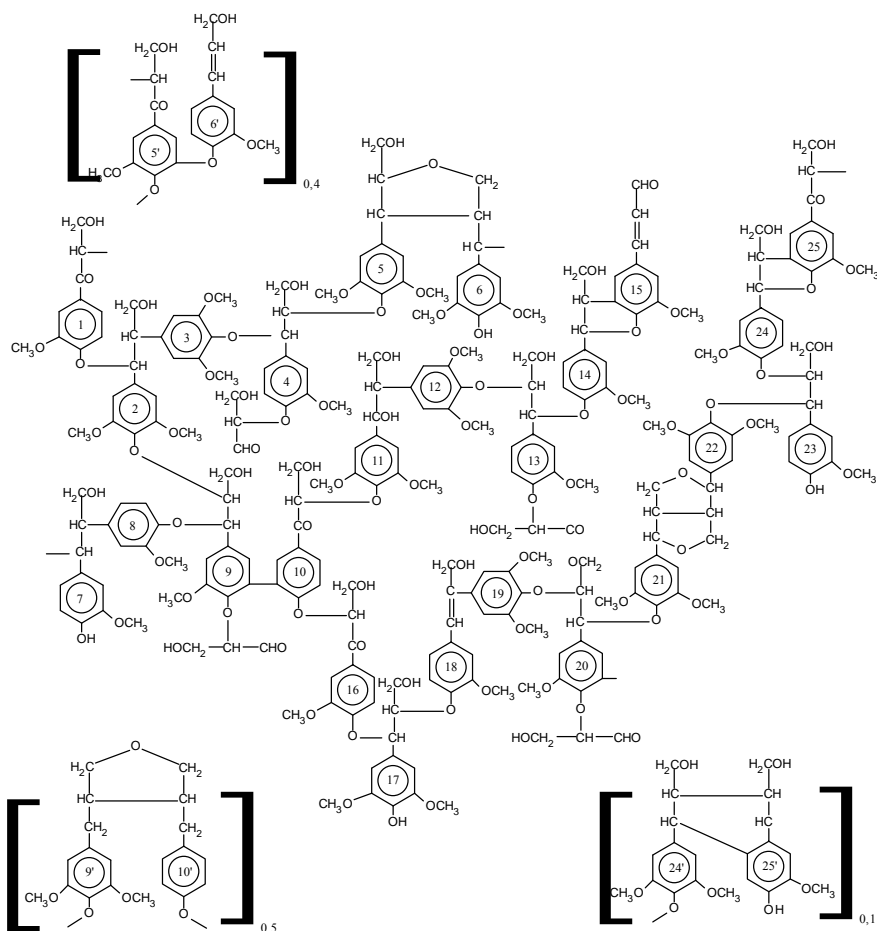


Figura 11 - Modelo estrutural da lignina de folhosa (FENGEL; WEGENER, 1989).

O grande potencial das ligninas não é satisfatoriamente aproveitado. Quase toda lignina é queimada para geração de energia (KLEINERT; BARTH, 2008; STEWART, 2008). Somente uma quantidade limitada é utilizada em aplicações como adesivos, biomateriais, bioinseticidas, biestabilizantes, combustível e adubo (LORA; GLASSER, 2002).

A lignina pode ser utilizada como substituta do fenol em resinas fenólicas porque em sua estrutura estão presentes anéis aromáticos do tipo fenólico (Figura 10), que podem reagir com o formaldeído (SARKAR; ADHIKARI, 2001; PAIVA; FROLLINI, 2006; DOHERTY *et al.*, 2007; PÉREZ *et al.*, 2009). Como as resinas fenólicas são obtidas de matéria-prima derivada de fontes não renováveis (fenol e formaldeído) a substituição do fenol pela lignina, uma macromolécula natural, consiste numa alternativa interessante tanto do ponto de vista ambiental como econômico (PAIVA; FROLLINI, 2006; RAMIRES; FROLLINI, 2008).

Dentre as tentativas de utilização de lignina como substituta do fenol, pode-se destacar a área de adesivos como uma das pioneiras (VÁZQUEZ *et al.*, 1997; DANIELSON; SIMONSEN, 1998). Khan e Ashraf (2007) avaliaram as propriedades térmicas da resina

lignina-fenol-formaldeído utilizada como adesivo para madeira. Os autores observaram que o uso de 10 a 50% em massa de lignina em substituição ao fenol resultou num adesivo com maior resistência adesiva e com maior resistência ao cisalhamento, quando comparada à resina fenol-formaldeído. A estabilidade térmica apresentada pelas resinas lignina-fenol-formaldeído diferem dependendo da fonte de lignina. Khan e Ashraf (2007) observaram que dentre as resinas que eles prepararam a resina produzida com lignina extraída do bagaço foi a mais estável e a produzida com lignina extraída da casca de eucalipto foi a menos estável.

Um menor número de registros são encontrados para a utilização da lignina como substituta do fenol em resinas utilizadas para a obtenção de compósitos. Hoareau *et al.* (2006) prepararam compósitos usando resina lignina-fenol-formaldeído e fibras de bagaço de cana-de-açúcar como reforço. Os autores utilizaram lignina extraída da cana-de-açúcar pelo processo organossolve para substituir o fenol na proporção de 40 a 100%. Eles observaram que o processo de cura era determinante para as propriedades de resistência ao impacto e de absorção de água dos compósitos.

As ligninas obtidas como rejeitos nos processos de polpação da madeira (lignina alcalina ou lignossulfonatos) possuem anéis fenólicos que apresentam baixa reatividade frente ao formaldeído. No entanto, a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar possui um maior número de centros ativos frente ao formaldeído, por conter maior proporção de anéis aromáticos do tipo *para*-hidroxifenila (Figura 10), em relação à lignina extraída da madeira. Nestes anéis as posições *orto* (com relação à hidroxila) estão desimpedidas para o ataque de eletrófilos, fazendo com que estes anéis aromáticos sejam mais reativos (CAMPANA-FILHO; FROLLINI; CURVELO, 1997; HOAREAU *et al.*, 2006). Além disso, a lignina extraída pelo processo organossolve apresenta propriedades térmicas superiores quando comparado às ligninas extraídas pelos processos kraft ou sulfítico (DOHERTY *et al.*, 2007; PARK; DOHERTY; HALLEY, 2008).

Um dos mecanismos propostos para a reação da lignina na obtenção da resina lignofenólica e lignina-formaldeído consiste primeiramente na hidroximetilação da lignina, ou seja, o formaldeído reage com a lignina nas posições *orto* disponíveis no anel aromático (Figura 12). Após esta etapa, ocorre a condensação da lignina hidroximetilada com o fenol ou com outras moléculas de lignina. Na resina lignina-formaldeído a lignina hidroximetilada reage com outras moléculas de lignina.

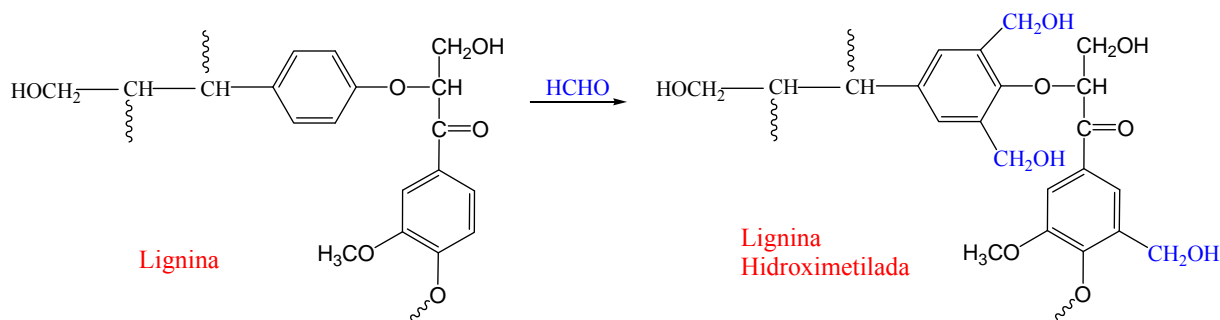


Figura 12 - Representação esquemática da hidroximetilação dos anéis fenólicos presentes na macromolécula de lignina.

No presente trabalho, a lignina, extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo organossolve, foi caracterizada e usada como substituta parcial ou total do fenol na preparação das matrizes lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído) e lignina-formaldeído, respectivamente. Estas resinas foram preparadas em meio básico, sendo, portanto, resinas fenólicas do tipo resol. Estas resinas foram posteriormente utilizadas como matriz na preparação de compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas de sisal, celulose extraída de sisal e celulose microcristalina.

1.5.2 Tanino

Os taninos são produtos naturais presentes em diversas famílias de plantas, e até mesmo em algas e fungos. Nas plantas podem ser encontrados em tecidos como casca, madeira e frutos. São considerados polifenóis devido a grande quantidade de anéis fenólicos presentes em sua estrutura (BISANDA; OGOLA; TESH, 2003; MOSIEWICKI *et al.*, 2007).

Taninos são tradicionalmente usados na indústria de curtimento do couro. O tanino interage via fortes ligações hidrogênio com proteínas, principalmente com o colágeno, tornando-as insolúveis, melhorando a estabilidade dimensional do material, além de menos suscetível a ataques biológicos (PIZZI *et al.*, 2004; MADHAN; MURALIDHARAN; JAYAKUMAR, 2002).

Os taninos são classificados quanto à sua estrutura química e suas propriedades em dois grupos: taninos hidrolisáveis ou pirogálicos e taninos condensados ou catequínicos. Os taninos hidrolisáveis normalmente têm anéis do tipo D-glicose no centro da estrutura, sendo que as hidroxilas destas unidades de açúcar são parcial ou totalmente esterificadas, tendo anéis fenólicos ligados às carboxilas (Figura 13). A presença dessas ligações do tipo éster torna estes taninos sensíveis a reações de hidrólise, pela ação de ácidos minerais diluídos, álcalis e certas enzimas (PEÑA *et al.*, 2006a).

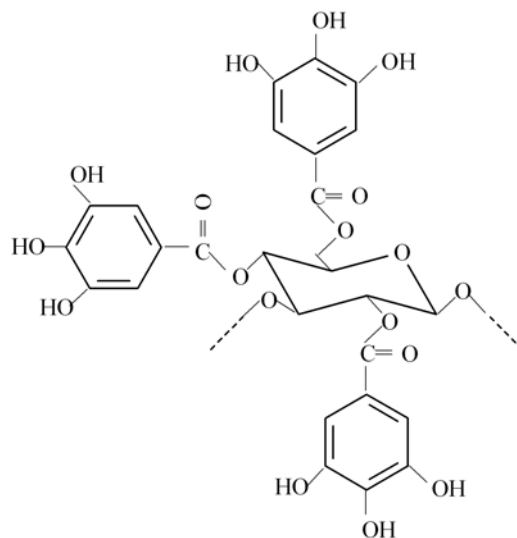


Figura 13 - Representação de parte da estrutura química de taninos hidrolisáveis.

Os taninos condensados correspondem a unidades flavonóides com vários graus de condensação (Figura 14) (NDAZI *et al.*, 2006; PEÑA *et al.*, 2006a). Estes taninos não têm ligações éster como ocorre com o tipo hidrolisável, sendo as ligações que interconectam anéis do tipo carbono-carbono (Figura 14), o que faz com que estes taninos não sejam hidrolisáveis, como ocorre com o outro tipo.

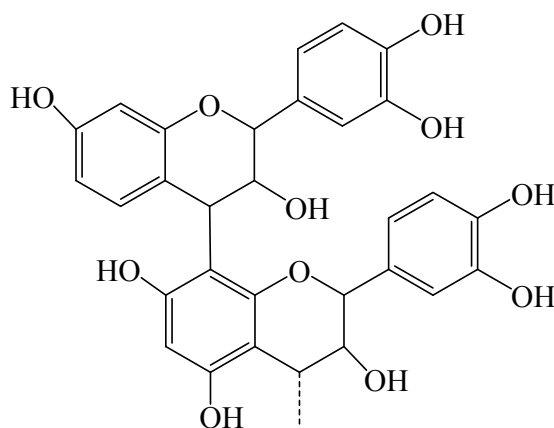


Figura 14 - Representação de parte da estrutura química de taninos condensados.

Devido à grande quantidade de anéis fenólicos presentes em sua estrutura, o tanino pode ser utilizado como substituto do fenol na produção de resinas fenólicas. Peña *et al.* (2006a e 2006b) prepararam resinas fenólicas modificadas com 14% de tanino extraído de mimosa (condensado) e com até 40% de tanino extraído de castanheira (hidrolisável). A presença de grupos ésteres no tanino de castanheira resultou num mecanismo de reação diferente do

apresentado pela resina modificada com tanino de mimosa e pela resina novolaca não modificada. A cinética da cura e a estrutura final também foram diferentes. A avaliação das reações de cura após a adição do hexametilenotetramina indicou que a cura é favorecida para as resinas modificadas comparada à resina novolaca não modificada.

O tanino condensado (Figura 14) é o mais indicado para produção de resinas fenólicas, pois a presença de anéis fenólicos di-substituídos na sua estrutura faz com que estes anéis sejam ativados frente ao ataque de um eletrófilo, como o formaldeído, devido ao efeito doador de elétrons das hidroxilas (BISANDA; OGOLA; TESH, 2003; LI *et al.*, 2004; VÁZQUEZ; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ; ANTORRENA, 2006). Além disso, estes taninos não são facilmente hidrolisados, como acontece com os taninos hidrolisáveis (BISANDA; OGOLA; TESH, 2003; VÁZQUEZ; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ; ANTORRENA, 2006).

Um dos mecanismos propostos para a reação do tanino condensado na obtenção da resina taninofenólica consiste primeiramente na hidroximetilação do tanino (Figura 15). Após esta etapa, ocorre a condensação do tanino hidroximetilado com o fenol ou com outras moléculas de tanino.

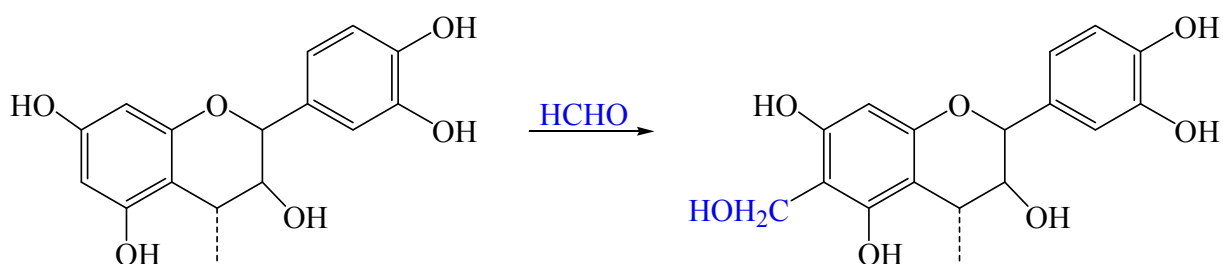


Figura 15 - Representação esquemática da reação do tanino com o formaldeído.

Na literatura são encontrados alguns exemplos da utilização de tanino em compósitos. Ndazi e colaboradores [2006] prepararam compósitos de matriz de tanino-uréia-formaldeído e reforço de casca de arroz, mas os resultados não foram tão bons quanto o esperado. Porém, os autores observaram que a simples modificação física do reforço (como moer) melhora e interação na interface fibra/matriz, resultando em compósitos com melhores propriedades mecânicas.

Frollini *et al.* (2008) utilizaram tanino como substituto parcial do fenol na preparação de compósitos reforçados com casca da árvore Acácia Negra (desfibradas e pulverizadas). O tanino utilizado como substituto do fenol também foi extraído da casca da Acácia Negra, pois esta árvore é rica em tanino. Os compósitos obtidos apresentaram baixa absorção de água e elevado módulo de armazenamento, devido à boa adesão na interface fibra/matriz. Com as

imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a difusão da matriz para o interior das fibras. As boas propriedades apresentadas pelos compósitos foram consequência da grande compatibilidade entre fibra e matriz, que ocorreu devido a ambos componentes possuírem tanino em sua composição.

No presente trabalho, o tanino do tipo condensado, extraído da casca da árvore Mimosa (Acácia Negra), foi caracterizado e usado na preparação de matrizes termorrígidas fenólicas do tipo resol. Estas matrizes foram utilizadas na preparação de compósitos reforçados com fibras de sisal, celulose extraída de sisal e celulose microcristalina.

1.5.3 Glioxal

O glioxal (OHC-CHO) é um dialdeído que pode ser obtido de diversas fontes naturais, como a partir da oxidação de lipídeos, ou como sub-produto de processos biológicos (HIRAYAMA *et al.*, 1984). O glioxal monomérico é pouco estável e polimeriza rapidamente sob influência de traços de água, formando o hidrato de glioxal polimérico. De fato, o glioxal é utilizado apenas na forma de solução aquosa relativamente concentrada. Ele se dissolve em água formando hidratos pouco voláteis e mais ou menos polimerizados. A evaporação desta solução conduz a uma massa sólida branca: o “poliglioxal”. Este sólido não pode ser fundido, se decompõem abaixo de 150°C e se carboniza em torno de 200°C. O poliglioxal se dissolve lentamente em água e reage em solução aquosa como solução de monômeros. O poliglioxal anidro se despolimeriza pelo aquecimento regenerando o glioxal gasoso (GUETTÉ; MATTIODA; MÉTIVIER, 1982).

Os dois grupos carbonila adjacentes conferem ao glioxal uma grande reatividade que o faz muito útil, por exemplo, como agente de reticulação (entrecruzamento) na química de polímeros (MATTIODA; MÉTIVIER; GUETTÉ, 1982; TERAMOTO *et al.*, 2001; YANG *et al.*, 2005). O glioxal não é tóxico e também não é volátil, sendo estas as principais vantagens da utilização do glioxal quando comparado ao formaldeído (MATTIODA; MÉTIVIER; GUETTÉ, 1982; AMARAL-LABAT *et al.*, 2008; LEI; PIZZI; DU, 2008). Os inconvenientes ligados ao emprego do formaldeído, aos quais os utilizadores são cada vez mais sensíveis, fortalecem o desenvolvimento de pesquisas visando sua substituição sempre que possível.

Na literatura, é possível encontrar diversos trabalhos em que o glioxal é utilizado em substituição ao formaldeído, porém isto ocorre visando sempre a produção de adesivos. Amaral-Labat *et al.* (2008) prepararam adesivos para placas de madeira a base de glioxal e

farinha de soja. As resinas adesivas obtidas apresentaram resultado satisfatório. Os adesivos com 70% em massa de produtos naturais puderam ser usados em muito menor proporção com relação às lascas de madeira, e o tempo de compressão necessário para obtenção das placas de madeira diminuiu o suficiente para ser interessante para a aplicação destas na indústria.

El Mansouri, Pizzi e Salvado (2007) utilizaram lignina e glicolal para preparar adesivos para madeira. O uso deste adesivo resultou em ligações internas muito resistentes nos painéis obtidos, os quais apresentaram qualificação suficiente para atender as especificações internacionais para painéis de uso externo. O adesivo também demonstrou reatividade suficiente para produzir painéis sob pressão em tempos comparáveis aos adesivos comerciais baseados em formaldeído.

Lei, Pizzi e Du (2008) prepararam adesivos primeiramente reagindo lignina e glicolal, seguido da adição de tanino como fortificante. Os adesivos obtidos apresentaram um conteúdo total de 80% de material natural. O uso deste adesivo resultou em ligações internas resistentes nos painéis obtidos, atendendo as especificações internacionais para painéis usados em aplicações interiores.

No presente trabalho, o glicolal foi utilizado como substituto total do formaldeído na preparação de resinas glicolal-fenol obtidas tanto em meio básico como em meio ácido, ou seja, resinas fenólicas do tipo resol e novolaca, respectivamente. Estas resinas foram posteriormente utilizadas como matriz na preparação de compósitos reforçados com fibras de sisal e celulose microcristalina. Até onde se tem conhecimento, é a primeira vez que o glicolal é utilizado com esta meta, visando a produção de compósitos, e não de adesivo.

1.6 Compósitos Reforçados com Fibras Naturais

No início do século XX, devido principalmente ao desenvolvimento da indústria química, houve um expressivo aumento na produção e aplicação de polímeros sintéticos e das chamadas fibras avançadas, como as fibras de carbono, de vidro e aramida. As fibras e os polímeros naturais foram substituídos pelos sintéticos, que apresentavam alto desempenho e baixo custo de produção. O uso de fibras e polímeros naturais ficou restrito, principalmente, a indústria têxtil e de papel (TRINDADE, 2005). No entanto, atualmente o uso desses polímeros e fibras sintéticas, tem sido reavaliado, devido a crescente preocupação da sociedade com o meio ambiente. Estes materiais sintéticos são majoritariamente produzidos a partir de reagentes provenientes de fontes fósseis, ou seja, de matéria-prima não renovável,

além de normalmente apresentarem baixa velocidade de degradação no meio ambiente. Além disso, algumas destas fibras podem causar problemas à saúde dos trabalhadores, como irritações na pele e no sistema respiratório. Ainda, estas fibras são abrasivas, causando desgaste nos equipamentos durante seu processamento. Esses fatores são os principais responsáveis pelo elevado custo de produção dessas fibras, visto que são necessários investimentos em acessórios e treinamento de segurança, além de freqüente manutenção dos equipamentos. Assim, pesquisas vêm sendo realizadas visando o desenvolvimento de compósitos baseados em matéria-prima oriunda de fontes naturais (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000; LI; HU; YU, 2008; TRINDADE *et al.*, 2008; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2008; ASHORI; NOURBAKHS; 2009; RAMIRES *et al.*, 2010).

Neste cenário, o uso das fibras lignocelulósicas em substituição às fibras sintéticas e/ou de baixa biodegradabilidade ganha destaque, sendo também uma alternativa econômica, pois podem ser obtidas de subprodutos agrícolas, e de baixo impacto ambiental, pois são biodegradáveis (HARISH *et al.*, 2009; RAMIRES *et al.*, 2010; BOURMAUD; BAILEY, 2009; LI; HU; YU, 2008; GEORGOPOULOS, *et al.*, 2005; ALEMDAR; SAIN, 2008; BAX; MÜSSIG, 2008). Estas fibras são leves (baixa densidade), abundantes, têm baixo custo, não representam perigo à saúde e, finalmente, a aplicação das mesmas providencia uma solução para o acúmulo de algumas no meio ambiente, pois novas aplicações são encontradas para matéria-prima excedente (MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2007a, 2009; LAI; MARIATTI, 2008; TAKAGI; ASANO, 2008; EL-TAYEB, 2008; ANUAR *et al.*, 2008; BESSADOK *et al.*, 2009; MULINARI *et al.*, 2009; YAO *et al.*, 2008).

As fibras naturais não são abrasivas para os equipamentos de mistura e moldagem, o que contribui significativamente para a redução dos custos de produção. Além disso, são consideradas neutras com relação à produção de gás carbônico, isto é, a quantidade de gás carbônico que absorvem na fotossíntese é devolvido para a atmosfera quando são decompostas ou queimadas. As fibras naturais apresentam ainda resistência elétrica elevada e a estrutura celular oca confere boas propriedades de isolamento acústico. Ainda, a disponibilidade em quase toda parte do mundo corresponde a uma vantagem adicional destas fibras (BEHZAD, SAIN, 2007; JOHN, THOMAS, 2008; ASHORI, 2008; HABIBI *et al.*, 2008).

Devido a todas essas vantagens, os compósitos reforçados com fibras naturais têm sido usados numa gama crescente de produtos, incluindo materiais para a indústria aeroespacial, automotiva e de construção (ALEMDAR; SAIN, 2008; ASHORI, 2008). O uso de fibras naturais é particularmente atrativo para aplicações na indústria automobilística devido ao seu

baixo custo e baixa densidade, o que diminui o peso dos automóveis, representando economia de combustíveis (HEMAIS, 2003; JOSHI *et al.*, 2004). Os compósitos com fibras lignocelulósicas são usados em painéis laterais dos automóveis, assentos, encosto de cabeça e console central (XUE *et al.*, 2009; MULINARI *et al.*, 2009). Indústrias como Volkswagen e Mercedes têm investido em pesquisa com compósitos de fibras naturais. A Volkswagen emprega compósitos reforçados com fibras de curauá no revestimento do teto e na tampa interna do porta-malas do Fox em substituição à fibra de vidro².

Os compósitos reforçados com fibras naturais também oferecem uma oportunidade para aplicações extensivas em campos como bens de consumo, estruturas de habitação de baixo custo, e muitas outras aplicações onde o preço proibitivo dos reforços tradicionalmente usados restringe o uso dos convencionais plásticos reforçados de baixa densidade (HARISH *et al.*, 2009). Em 1973 o prédio de uma escola primária em Bangladesh foi construído utilizando-se compósitos de poliéster reforçados com fibra de juta. Nos anos 80 painéis de construção e telhas feitos de compósitos fenólicos reforçados com bagaço de cana-de-açúcar foram instalados em casas da Jamaica, Gana e Filipinas (MATHUR, 2006).

A utilização de materiais naturais, além de representar um ganho ambiental também favorece aspectos econômicos e sociais, gerando empregos nos setores agrícolas de países subdesenvolvidos e em desenvolvimento. O Brasil, país com vocação agrícola, pode se beneficiar deste desenvolvimento, pois possui um dos maiores potenciais em biomassa do mundo, além de maior extensão territorial com possibilidade de cultivo (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007). A exploração desses recursos, visando o desenvolvimento sustentável e aplicações diversificadas daquelas consideradas atualmente, pode representar uma fonte alternativa de emprego no setor agrícola, além de providenciar uma solução para a poluição do meio ambiente, encontrando novas aplicações para a matéria-prima excedente (FROLLINI, 2002).

Nos últimos anos compósitos reforçados com fibras naturais têm sido desenvolvido utilizando diversos tipos de fibras, tais como juta, coco, cânhamo, cana-de-açúcar, algodão, bambu, sisal, banana, curauá, entre outros (MULINARI *et al.*, 2009; RAMIRES; FROLLINI, 2006, 2008; MEGIATTO JUNIOR, RAMIRES, FROLLINI, 2010; GOMES *et al.*, 2007; TRINDADE *et al.*, 2004, 2005; SHIBATA; CAO; FUKUMOTO, 2008).

Na literatura são encontrados diversos trabalhos utilizando fibras naturais em compósitos. Trindade *et al.* (2004, 2005) preparam compósitos fenólicos com fibras de

² <http://www.vw.com.br/foxporummundomelhor/index.html> (acesso em: 13/11/2009)

bagaço de cana-de-açúcar e fibras de curauá oxidadas com periodato de sódio e dióxido de cloro e posteriormente graftizada com álcool furfurílico. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e as análises térmica dinâmico-mecânicas demonstraram que os tratamentos realizados nas fibras de bagaço de cana-de-açúcar favorecem a interação fibra matriz na interface. A mesma modificação química foi menos efetiva para as fibras de curauá, provavelmente devido a seu menor conteúdo de lignina, uma vez que a reação considerada atinge principalmente a fração de lignina da fibra. Após a oxidação com ClO_2 a resistência à tração das fibras diminuiu, demonstrando que estas foram parcialmente degradadas pelo tratamento químico, o que resultou na diminuição da resistência ao impacto dos compósitos reforçados com as fibras tratadas.

Yao *et al.* (2008) preparam compósitos usando polietileno de alta densidade, virgem e reciclado, reforçados com palha de arroz e fibras de madeira. Os resultados obtidos demonstraram que os compósitos reforçados com palha de arroz apresentaram propriedades mecânicas comparáveis às dos compósitos reforçados com fibras de madeira, tanto para o polietileno virgem como reciclado. O aumento da quantidade de fibras levou ao aumento do módulo de armazenamento e diminuição da resistência à tração e ao impacto.

Gomes *et al.* (2007) desenvolveram compósitos de matriz biodegradável de amido de milho e reforço de fibras de curauá. Os pesquisadores observaram que o prévio tratamento das fibras de curauá com solução alcalina de NaOH 10% resultava em compósitos duas vezes mais resistentes que os compósitos de fibras não tratadas.

Chow, Xing e Li (2007) prepararam compósitos de polipropileno reforçados com fibra de sisal e analisaram o comportamento deste compósito em ensaios de absorção de umidade. Os compósitos foram imersos em água a 90°C por diferentes tempos. Os autores observaram que o módulo e a resistência à tração dos compósitos diminuíram continuamente com o aumento do tempo de imersão em água. Já a resistência ao impacto Izod aumentou inicialmente com o tratamento de imersão. Após alcançar um máximo na resistência ao impacto com o tempo de imersão de 24h a resistência começou a diminuir. Este comportamento diferente entre as propriedades de tração e impacto ocorreu devido à plasticização da interface fibra/matriz e o inchamento das fibras de sisal.

Shibata, Cao e Fukumoto (2008) prepararam compósitos de matriz biodegradável (de amido de milho) reforçados com bambu e cânhamo (*Hibiscus cannabinus*). Os resultados demonstraram que o módulo de flexão aumentou com o aumento da fração volumétrica de fibras nos compósitos até 60% para cânhamo e 72% para bambu, e diminuiu para frações volumétricas maiores. Este decréscimo foi atribuído a insuficiência de resina. O módulo de

flexão nos compósitos feitos com fibras orientadas foi cerca de três vezes maior que para os compósitos com fibras distribuídas aleatoriamente.

A natureza hidrofílica e polar das fibras lignocelulósicas, e o caráter não-polar de muitas matrizes termoplásticas, podem resultar em compósitos com prejuízo nas propriedades, devido à falta de adesão e dificuldade na dispersão das fibras na matriz (JOHN, THOMAS, 2008; LI; HU; YU, 2008; NICOLAI; BOTTARO; CUNHA LINS, 2008). Quando se utiliza resina termorrígida fenólica como matriz, e fibras lignocelulósicas como material de reforço, **como no presente trabalho**, o problema de falta de adesão é minimizado, pois a presença de grupos polares (hidroxilas) na estrutura química da matriz fenólica (Figura 9) facilita a interação com as fibras hidrofílicas, o que representa uma vantagem dessa matriz quando comparada às matrizes termoplásticas hidrofóbicas (TRINDADE *et al.*, 2004; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2007a; RAMIRES; FROLLINI, 2008). **No presente trabalho, matrizes termorrígidas fenólicas foram utilizadas na preparação dos compósitos.**

Entre as diversas fibras lignocelulósicas, a de sisal corresponde a uma das mais utilizadas, devido à sua elevada resistência mecânica e características físicas (RAMIRES *et al.*, 2010; MU; WEI; FENG, 2009; PAIVA, FROLLINI, 2006; CHOW; XING; LI, 2007; MOHANTY; NAYAK, 2007; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2008, 2009).

1.7 Fibras de Sisal

As fibras de sisal são extraídas das folhas da planta de sisal (*Agave sisalana*) (Figura 16). A planta de sisal é originária de Yucatan, no México e seu nome popular provém de uma erva nativa denominada *zizal-xiu*. O sisal é uma planta da classe de *Monocotiledônea*, da espécie *Agave sisalana*. A designação *Agave* provém do grego *agavos* que significa admirável, magnífico, e *sisalana* que significa rigidez (PAIVA, 2001). São conhecidas cerca de 57 espécies de plantas de sisal, que são facilmente cultivadas por apresentar um crescimento rápido (JOHN *et al.*, 2008).



Figura 16 - Planta de sisal ³.

Uma planta de sisal produz de 200 a 250 folhas e cada folha contém de 1000 a 1200 feixes de fibra, os quais são compostos por cerca de 4% de fibra, 0,75% de cutícula, 8% de matéria seca e 87,25% de água (LI; MAI; YE, 2000). As folhas de sisal contêm três tipos de fibras: mecânicas, fita e xilema. As fibras mecânicas são ásperas e são extraídas da periferia da folha, sendo as mais usadas comercialmente. O tecido condutor é a estrutura das fibras fita, sendo responsável pelas propriedades de tensão e flexão. As propriedades das fibras de sisal, tais como rigidez, dureza e resistência dependem do conteúdo de celulose, da idade da planta e das condições em que elas foram plantadas (NICOLAI; BOTTARO; CUNHA LINS, 2008). O corte das folhas de sisal é realizado manualmente, bem rente ao tronco (Figura 17). Em seguida é realizado o desfibramento, no qual as fibras são separadas da polpa, via raspagem mecânica das folhas. A massa verde retirada das folhas, também conhecida como mucilagem, tem várias utilidades, como a produção de adubo verde, porém, esta mucilagem tem potencial para ser usadas para outras aplicações mais nobres, como a produção de medicamentos e gás natural (OLIVEIRA, 2009 - informação verbal)⁴. As fibras de sisal são então lavadas, secas (Figura 18) e enfardadas antes de seguirem para a indústria. As fibras de sisal apresentam coloração creme, comprimento de 1,0 a 2,0 m e diâmetro de aproximadamente 100-300 µm (Figura 19). O Brasil é o maior produtor mundial de sisal, tendo produzido 85 mil toneladas

³ <http://www.arc.agric.za/home.asp?PID=222&ToolID=63&ItemID=1506> (acesso em: 12/11/2009)

⁴ Informação fornecida por Nelilton Ezequias de Oliveira, presidente da APAEB (Associação de Desenvolvimento Sustentável e Solidário da Região Sisaleira), no I Congresso Internacional de Fibras Naturais – Salvador/Bahia, em 2009.

no ano de 2008, o segundo e terceiro lugar são ocupados respectivamente pela África e pela China, com produção de 50 e 43 mil toneladas em 2008⁵, respectivamente.



Figura 17 - Corte das folhas de sisal ⁶.



Figura 18 - Secagem das fibras de sisal ⁷.



Figura 19 - Fibra de sisal.

⁵ <http://www.fao.org/DOCREP/004/Y1873E/y1873e06.htm#bm06> (acesso em 16/11/09)

⁶ <http://www.arc.agric.za/home.asp?PID=222&ToolID=63&ItemID=1506> (acesso em 12/11/2009)

⁷ http://www.apaeb.com.br/folhadaapaeb/273/noticia1806_005.htm (acesso em 13/11/2009)

para-hidroxifenila) (Figura 10). São consideradas como o cimento dos vegetais, pois o alto grau de entrecruzamento que apresentam confere ao vegetal rigidez, alta resistência mecânica e durabilidade. Além disso, impedem o ataque de bactérias, enzimas e agentes oxidantes, que atacariam facilmente os carboidratos do vegetal, degradando-os com relativa facilidade.

As hemiceluloses, também denominadas polioses, são heteropolissacarídeos que estão intimamente associados à celulose na parede celular, fazendo parte de regiões não cristalinas. As cadeias destas macromoléculas são menores que as de celulose, e contêm grupos laterais e ramificações em alguns casos. Em sua composição podem aparecer, condensadas em proporções variadas, unidades de diversos monossacarídeos representados na Figura 21 (FENGEL, WEGENER, 1989).

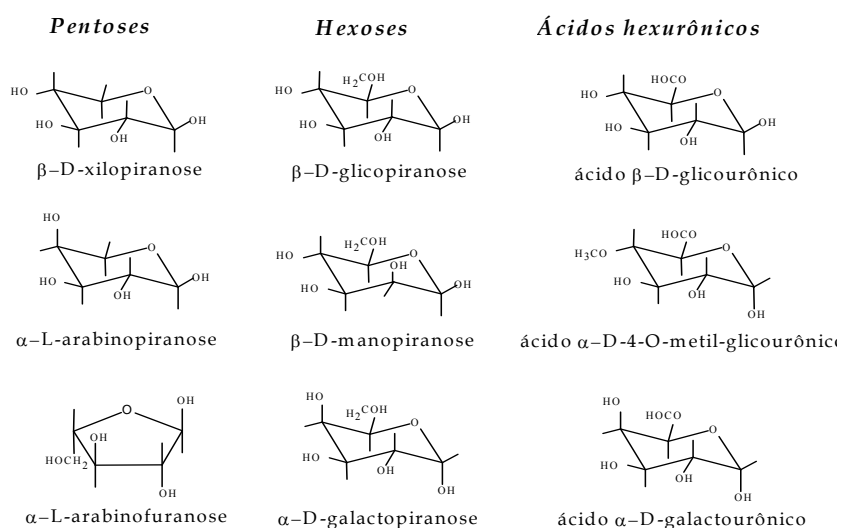


Figura 21 - Representação das estruturas de unidades de monossacarídeos presentes na hemicelulose (FENGEL, WEGENER, 1989).

A celulose é o principal constituinte dos organismos vegetais, embora também seja encontrada em alguns organismos do reino animal. A celulose corresponde a um polissacarídeo de cadeia linear cuja unidade repetitiva é chamada celobiose (FENGEL, WEGENER, 1989) (Figura 22).

Megiatto Junior *et al.* (2007b) isolaram e caracterizaram a hemicelulose e a lignina da fibra de sisal. Na caracterização da hemicelulose, o açúcar livre encontrado em maior proporção foi a xilose, sugerindo a presença de alto teor de xilana na estrutura da hemicelulose. Também foram encontradas quantidades consideráveis de galactose e menor quantidade de arabinose, glucose e manose. As caracterizações da lignina demonstraram que a lignina da fibra de sisal é do tipo GS (guaiacila-siringila), com quantidade de unidades

siringila consideravelmente maior do que de guaiacila. Neste trabalho, os autores também realizaram modificações na fibra de sisal visando melhorar sua compatibilidade com as matrizes poliméricas fenólicas. A modificação correspondeu primeiramente à oxidação com dióxido de cloro, o qual reage principalmente com as unidades guaiacila e siringila da lignina, gerando *orto* e *para*-quinonas e derivados mucônicos, seguido pela reação com álcool furfurílico e poliálcool furfurílico, que podem ser obtidos de fontes renováveis. Após o tratamento com álcool e poliálcool furfurílico as fibras apresentaram uma fina camada polimérica na superfície. Esta camada polimérica diminuiu a higroscopicidade intrínseca das fibras de sisal e aumentou as interações entre as fibras modificadas e a matriz polimérica.

Devido à presença dos grupos polares nos componentes majoritários da fibra de sisal (celulose, hemicelulose e lignina), principalmente grupos hidroxilas, esta fibra, como toda fibra lignocelulósica apresenta caráter hidrofílico.

Estudos utilizando compósitos reforçados com fibras sisal demonstram que estas fibras apresentam potencial para serem usadas tanto como reforço em termoplásticos como em termorrígidos (MU; WEI; FENG, 2009; BOURMAUD; BALEY, 2009; MOHANTY; NAYAK, 2007; LI; HU; YU, 2008; TOWO; ANSELL, 2008; MEGIATTO JUNIOR *et al.*, 2007a; RAMIRES *et al.* 2010). Embora os termoplásticos tenham a vantagem de possibilidade de reciclagem, os termorrígidos podem apresentar uma melhoria mais significativa nas propriedades mecânicas quando comparado aos termoplásticos nos biocompósitos produzidos (MU; WEI; FENG, 2009).

Antich *et al.* (2006) estudaram o efeito da variação na proporção em massa de fibras curtas de sisal sobre as características da deformação e fratura de compósitos obtidos com matriz de poliestireno de alto impacto. Os autores observaram que o aumento na proporção de fibras acarretava um aumento da rigidez do compósitos, enquanto que a resistência à tração e a deformação na quebra decresceram. Estes resultados foram atribuídos a fraca adesão entre a fibra e a matriz.

Mohanty e Nayak (2007) utilizaram fibra de sisal como reforço de matriz de polipropileno. Os autores observaram que a adição de anidrido maléico como agente de acoplamento melhorou a interação entre a fibra e a matriz, aumentando a viscosidade do compósito no estado fundido. Observaram ainda que o módulo de armazenamento do compósito com anidrido maléico era maior, o que representa o aumento da rigidez desse material.

Alvarez e Vázquez (2006) estudaram o efeito de diferentes tratamentos químicos realizados nas fibras de sisal sobre as propriedades de compósitos preparados a partir de

matriz polimérica a base de amido. Neste trabalho as fibras de sisal foram acetiladas usando anidrido acético como reagente. Segundo os autores, os compósitos contendo fibras acetiladas apresentou menor absorção de água e maior resistência ao impacto em relação aos compósitos contendo fibras modificadas. As fibras de sisal também foram submetidas a tratamento com solução de NaOH 5% durante 2 dias. De acordo com os resultados obtidos, estes compósitos contendo fibras tratadas com solução alcalina apresentaram o melhor desempenho nos testes de resistência a flexão em comparação com os demais compósitos. Entretanto, o tratamento alcalino não alterou de forma significativa o desempenho dos compósitos no teste de absorção de água.

Megiatto Junior, Ramires e Frollini (2010) prepararam compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal utilizando polibutadieno hidroximetilado líquido (HTPB) como modificador de impacto. Os resultados demonstraram que um substancial aumento na resistência ao impacto do termorrígido (não reforçado) foi atingido com a adição de 10% de HTPB. Nos compósitos, o efeito de aumento da resistência somente foi observado com a adição de 2,5% de HTPB, acima desta proporção observou-se a formação de agregados localizados principalmente na interface fibra/matriz, sugerindo que o HTPB poderia ser usado como agente de acoplamento entre as fibras de sisal e a matriz fenólica. As imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito preparado com fibras de sisal pré-impregnadas com HTPB demonstraram a formação de uma fina camada de HTPB sobre a superfície das fibras. Esta camada polimérica melhorou a compatibilidade entre fibra e matriz na interface, resultando em material com menor capacidade de absorção de água e sem perdas na resistência ao impacto.

No presente trabalho, as fibras de sisal foram utilizadas como reforço nos compósitos de matriz termorrígida fenólica, lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído), lignina-formaldeído, taninofenólica (tanino-fenol-formaldeído) e glioxal-fenol (resol e novolaca).

1.8 Celulose

A celulose é o material de origem vegetal mais abundante na Terra, sendo responsável pela rigidez da parede celular das plantas. É um homopolissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D-glicose, unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4), dando origem a um polímero linear (Figura 22). A ligação glicosídica ocorre pela condensação de duas unidades de β -D-glicose, com a eliminação de uma molécula de água, entre as hidroxilas dos

carbonos 1 e 4. A unidade repetitiva é chamada celobiose (Figura 22) (FENGEL, WEGENER, 1989; ASS, 2004).

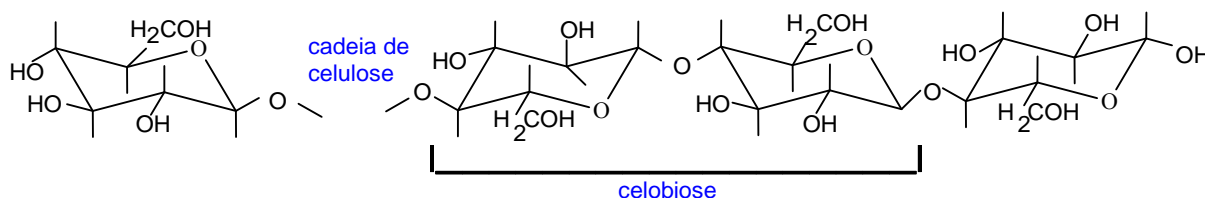


Figura 22 - Representação das unidades presentes na cadeia de celulose.

Os grupos hidroxilas das cadeias de celulose podem formar ligações hidrogênio intramoleculares, entre grupos hidroxilas da mesma cadeia, e intermoleculares, entre grupos hidroxilas de cadeias adjacentes. As interações intramoleculares conferem rigidez às cadeias, enquanto as interações intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal. As cadeias de celulose se agregam formando as microfibrilas, que por sua vez agregam-se formando as fibrilas, as quais se ordenam para formar a parede celular da fibra. A interação intermolecular é também responsável pela insolubilidade das fibrilas (CIACCO, 2003).

A celulose nativa é uma das fibras naturais mais fortes e rígidas, com módulo em torno de 170GPa, tendo por isso, um elevado potencial para agir como reforço em polímeros. Além disso, o uso de agentes de reforço com área superficial elevada é considerado como um método para obter melhores interações entre matriz e reforço, resultando em boas propriedades mecânicas, além de estabilidade dimensional e térmica (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

A celulose microcristalina possui entre 5 e 10 nm de diâmetro e comprimento que varia de 100 nm a alguns micrômetros, o que corresponde a uma elevada área superficial específica, representando uma vantagem dessa celulose quando comparada a outras fibras de celulose. A celulose microcristalina é obtida a partir de polpa de madeira, sendo as regiões não cristalinas removidas por hidrólise ácida, correspondendo por isso a uma celulose com elevado índice de cristalinidade (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

A celulose de sisal é extraída da fibra lignocelulósica de sisal utilizando o processo kraft. Esta celulose corresponde a uma celulose fibrosa com diâmetro de aproximadamente 10 a 25 μm . Geralmente são encontradas hemicelulose residuais unidas a esta celulose.

Na literatura é possível encontrar trabalhos utilizando celulose como agente de reforço em compósitos. Siqueira, Brás e Dufresne (2009) utilizaram nanofibras e nanocristais de celulose como reforçado em compósitos de matriz de policaprolactona. Mathew, Oksman e

Sain (2005) prepararam compósitos de matriz de poli(ácido láctico) reforçado com celulose microcristalina.

Visando avaliar o desempenho da celulose extraída de sisal e da celulose microcristalina em compósitos, no presente trabalho estas celulosas foram utilizadas como reforço de matriz termorrígida fenólica, lignofenólica (lignina-fenol-formaldeído), taninofenólica e glioxal-fenol novolaca.

6 CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que a lignina e o tanino podem substituir o fenol na preparação das matrizes fenólicas, sem que haja prejuízo para a propriedade de resistência ao impacto. A absorção de água aumenta quando estas macromoléculas naturais estão presentes na matriz. Destaca-se, no entanto, que a variação observada não foi muito significativa, ou seja, a maior absorção de água, quando a lignina ou o tanino estão presentes na matriz, não inviabiliza a utilização dos mesmos em ambientes sujeitos à umidade.

A utilização da fibra lignocelulósica de sisal e das celuloses (de sisal e microcristalina) como agente de reforço nas matrizes resultou na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos, aumentando a resistência ao impacto e a rigidez dos mesmos. Além disso, representam um ganho, pois têm menor custo quando comparados à matriz e são obtidos de fontes renováveis. Os compósitos reforçados com fibra lignocelulósica de sisal foram os que apresentaram maiores valores de resistência ao impacto, uma vez que estas correspondem a fibras que são capazes de distribuir mais eficientemente as tensões ao longo da matriz. As celuloses de sisal e microcristalina também podem ser consideradas como bom material de reforço. Apesar de aumentar menos a resistência ao impacto, os compósitos reforçados com este material absorvem menor quantidade de água e, ainda, a celulose microcristalina é um material largamente disponível, com reprodutibilidade de propriedades, para ser utilizado na preparação de compósitos.

A concentração de fibras que leva aos melhores resultados nos compósitos depende tanto do tipo de reforço como de matriz utilizada no compósito. Nos compósitos de matriz taninofenólica, observou-se que o aumento na proporção de fibras lignocelulósicas de sisal utilizadas como reforço resultou no aumento da resistência ao impacto Izod até a proporção de 50% em massa de fibra de sisal (416 J m^{-1}). O aumento da proporção de fibras acima desse limite levou a compósitos com menor resistência, devido principalmente a dificuldade de impregnar uma quantidade muito grande de fibra. A impregnação ineficiente das fibras resultou em compósitos com mais fraca interação na interface fibra/matriz, além da presença de aglomerados de fibras que prejudicam as propriedades mecânicas do material obtido.

Nos compósitos de matriz lignina-formaldeído, observou-se que o aumento na proporção de fibras de sisal utilizadas como reforço resultou no aumento da resistência ao impacto Izod até a proporção de 40% em massa de fibra de sisal (512 J m^{-1}). Os compósitos reforçados de 50 a 70% de fibra também apresentaram boas propriedades mecânicas e boa interface fibra/matriz, devido à presença de frações típicas de lignina tanto na fibra quanto na

matriz, porém a formação de aglomerados de fibra ocasionou a diminuição da resistência ao impacto quando comparado ao compósito reforçado com 40% de sisal.

O compósito de matriz lignina-formaldeído reforçado com 40% de fibra de sisal foi o compósito que apresentou a maior resistência ao impacto (512 J m^{-1}) entre todos os compósitos preparados no presente estudo, sendo o mais indicado no caso de aplicações estruturais, em que a resistência ao impacto é um fator determinante.

O compósito preparado com maior proporção de matéria-primas de fontes renováveis foi o compósito de matriz lignina-formaldeído reforçado com 70% de fibra de sisal. Este compósito apresentou excelentes propriedades, como elevada resistência ao impacto (406 J m^{-1}) e absorção de água comparável ao dos compósitos reforçados com menores proporções de fibras. Este resultado é extremamente relevante, pois é indicativo da alta afinidade entre fibra e matriz e, adicionalmente, viabiliza o uso de alto teor de fibras, resultando num biocompósito com elevada proporção de materiais renováveis.

Os compósitos fenólico reforçado com 60% de celulose de sisal e lignofenólico reforçado com 60% de celulose microcristalina foram os compósitos que apresentaram a maior rigidez entre os compósitos preparados. A celulose é um material de alta cristalinidade que pode agir como entrecruzador físico, o que pode melhorar consideravelmente a rigidez, e conseqüentemente o módulo dos compósitos.

Os compósitos de matriz glioxal-fenol novolaca (obtida em meio ácido) apresentaram resultados superiores aos dos compósitos glioxal-fenol resol (matriz obtida em meio básico) para todas as propriedades avaliadas. O compósito de matriz obtida em meio ácido apresentou melhor resistência ao impacto Izod, menor absorção de água, melhor interação fibra/matriz na interface, além de maior rigidez.

Nos compósitos de matriz glioxal-fenol novolaca observou-se que o aumento da proporção de glioxal utilizado na preparação do pré-polímero resultou na melhoria das propriedades dos compósitos obtidos até uma proporção molar limite de 0,5 de glioxal:1de fenol. O compósito moldado utilizando este pré-polímero apresentou a maior resistência ao impacto comparado com os demais compósitos de matriz glioxal-fenol. Além disso, este compósito foi o que apresentou a menor absorção de água entre todos os compósitos reforçados com fibras de sisal preparados no presente estudo, sendo o mais indicado para aplicações em ambientes sujeitos à umidade.

O compósito glioxal-fenol novolaca reforçado com 30% de celulose microcristalina adicionada no início da reação de preparação do pré-polímero (método I) foi o compósito que

apresentou a menor absorção de água entre todos os materiais preparados no presente trabalho. Este compósito apresenta ainda elevada rigidez.

Considerando o conjunto de todas as propriedades apresentadas pelos compósitos, o compósito lignina-formaldeído reforçado com 70% de fibra de sisal merece destaque, pois apresenta elevada resistência ao impacto e absorção de água comparável a dos compósitos reforçados com menor proporção de fibra, com a vantagem de apresentar elevadíssima proporção de matérias-primas obtidas de fontes renováveis.

Em linhas gerais, pode-se concluir que os objetivos traçados para o presente trabalho foram alcançados com sucesso, pois foram desenvolvidos biocompósitos com alto teor de materiais obtidos de fontes renováveis, com propriedades equivalentes ou superiores às das dos materiais obtidos de fontes não-renováveis e tradicionalmente utilizados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; SALAH, A. B.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Interaction of silane coupling agents with cellulose. **Langmuir**, v. 18, p. 3203-3208, 2002.
- ACHARY, P. S.; RAMASWAMY, R. Reactive compatibilization of a nitrile rubber/phenolic resin blend: effect on adhesive and composite properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, p. 1187-2101, 1998.
- AHFAT, N. M.; BUCKTON, G.; BURROWS, R.; TICEHURST, M. D. An exploration of inter-relationships between contact angle, inverse phase gas chromatography and triboelectric charging data. **European Journal of Pharmaceutical Science**, v. 9, p. 271-276, 2000.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nonofibers: morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 557-565, 2008.
- ALVAREZ, V. A.; FRAGA, A. N.; VÁZQUEZ, A. Effects of the moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer-sisal fiber biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 4007-4016, 2004.
- ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, p. 1672-1680, 2006.
- AMARAL-LABAT, G. A.; PIZZI, A.; GONÇALVES, A. R.; CELZARD, A.; RIGOLET, S.; ROCHA, G. J. M. Environment-friendly soy flour-based resins without formaldehyde. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 624-632, 2008.
- ANTICH, P.; VÁZQUEZ, A.; MONDRAGON, I.; BERNAL, C. Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, p. 139-150, 2006.
- ANUAR, H.; WAN BUSU, W. N.; AHMAD, S. H.; RASID, R. Rubber hybrid composites with hibiscus cannabinus, l and short glass fiber – part I: processing parameters and tensile properties. **Journal of Composite Materials**, v. 42, p. 1075-1087, 2008.
- ARAÚJO, Gilmar Trindade. **Estudo químico e físico-químico da *Mimosa hostilis Benth.*** 2000. 143 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- ARGYROPOULOS, D.S. Quantitative phosphorous-31 NMR analysis of six soluble lignins. **Journal of Wood Chemistry Technology**, v. 14, p. 65-82, 1994.
- ARGYROPOULOS, D. S.; JURASEK, L.; KRISTOFOVA, L.; XIA, Z.; SUN, Y.; PAULUS, E. Abundance and reactivity of dibenzodioxocins in softwood lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 658-666, 2002.
- ASHORI, A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4661-4667, 2008.

ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Polypropylene cellulose-based composites: the effect of bagasse reinforcement and polybutadiene isocyanate treatment on the mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 1684-1689, 2009.

ASS, Beatriz Aparecida Pereira. **Estudo da dissolução e acetilação da celulose de linter em DMAc/LiCl e DMSO/TBAF.3H₂O**. 2004. 167 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N, N-dimethylacetamid/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 19-29, 2006.

BARBOSA JUNIOR, Vilmar. **Taninos como macromonômero na síntese de polímeros fenólicos visando a preparação de compósitos reforçados com material de origem vegetal**. 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

BAX, B.; MÜSSIG, J. Impact and tensile properties of PLA/cordenka and PLA/flax composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1601-1607, 2008.

BEHZAD, T.; SAIN, M. Finite element modeling of polymer curing in natural fiber reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 1666-1673, 2007.

BELGACEM, M. N.; CZEREMUSZKIN, G.; SAPIEHA, S.; GANDINI, A. Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography. **Cellulose**, v. 2, p. 145-157, 1995.

BELGACEM, M. N.; BLAYO, A.; GANDINI, A. Surface characterization of polysaccharides, lignins, printing ink pigments, and ink fillers by inverse gas chromatography. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 182, p. 431-436, 1996.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the surface of fibers and powders. In: **INTERFACIAL Phenomena in Chromatography**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 41-124.

BESSADOK, A.; LANGEVIN, D.; GOUANVÉ, F.; CHAPPEY, C. ROUDESLI, S.; MARAIS, S. Study of water sorption on modified Agave fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 74-85, 2009.

BISANDA, E. T. N.; OGOLA, W. O.; TESH, J. V. Characterization of tannin resin blends for particle board applications. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 593-598, 2003.

BOURMAUD, A.; BAILEY, C. Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 297-305, 2009.

BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, p. 967-979, 1992.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

CAMPANA-FILHO, S. P. C.; FROLLINI, E.; CURVELO, A. A. S. Organosolv delignification of lignocelulosic materials: preparation and characterization of lignin and cellulose derivatives. In: LEÃO, A.L.; CARVALHO, F.X.; FROLLINI, E. (Eds.). **Lignocelulosic-plastics composites**. São Paulo: USP/UNESP, 1997. p. 163-178.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Cromatografia de exclusão por tamanho. In: CANEVAROLO JUNIOR, S.V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004a. p. 117-145.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: CANEVAROLO JUNIOR, S.V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004b. p. 263-284.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P.R.; STUMBORG, M.; HUNEAULT, M.A. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 3804-3810, 2008.

CHAWLA, K. K. **Fibrous materials**. New York: Springer, 1998. p. 1-129.

CHOW, C. P. L.; XING, X. S.; LI, R. K. Y. Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 306-313, 2007.

CIACCO, Gabriela Teixeira. **Celulose de sisal e bagaço de cana-de-açúcar: esterificação em meio homogêneo**. 2003. 153 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. **The structure and properties of polymeric materials**. London: The Institute of Materials, 1993. p. 123-124.

COMYN, J. **Polymer permeability**. New York: Springer, 1985. p. 1-35.

COOK, W. D.; SCOTT, T. F.; QUAY-THEVENON, S.; FORSYTHE, J. S. Dynamic mechanical thermal analysis of thermally stable and thermally reactive network polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1348-1359, 2004.

CRESTINI, C.; ARGYROPOULOS; D.S. Structural analysis of wheat straw lignin by quantitative ^{31}P and 2D NMR spectroscopy. The occurrence of ester bonds and α -O-4 substructures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 1212-1219, 1997.

D'ALMEIDA, J. R. M. Analysis of cost and flexural strength performance of natural fiber-polyester composites. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 40, p. 205-215, 2001.

DANIELSON, B.; SIMONSEN, R. Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1. Partial replacement of phenol by kraft lignin in phenol formaldehyde adhesives for plywood. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 12, p. 923-939, 1998.

DAS, M.; PAL, A.; CHAKRABORTY, D. Effects of mercerization of bamboo strips on mechanical properties of unidirectional bamboo-novolac composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 238-244, 2006.

- DAS, M.; CHAKRABORTY, D. Role of mercerization of the bamboo strips on the impact properties and morphology of unidirectional bamboo strips-novolac composites. **Polymer Composites**, v. 28, p. 57-60, 2007.
- DASH, S.; SAHA, A. K.; CHOUDHURY, P. K.; BASAK, R. K.; MITRA, B. C.; TODD, T.; LANG, S. Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 1652-1661, 2000.
- DIDDENS, I.; MURPHY, B.; KRISCH, M.; MÜLLER, M. Anisotropic elastic properties of cellulose measured using inelastic X-ray scattering. **Macromolecules**, v. 41, p. 9755-9759, 2008.
- DOHERTY, W.; HALLEY, P.; EDYE, L.; ROGERS, D.; CARDONA, F.; PARK, Y.; WOO, T. Studies on polymers and composites from lignin and fiber derived from sugar cane. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 18, p. 673-678, 2007.
- EL MANSOURI, N. -E.; PIZZI, A.; SALVADO, J. Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 1690-1699, 2007.
- EL-TAYEB, N. S. M. A study on the potential of sugarcane fibers/polyester composites for tribological applications. **Wear**, v. 265, p. 223-235, 2008.
- ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, p. 1267-1276, 2004.
- FAIX, O.; GRUNWALD, C.; BEINHOFF, O. Determination of phenolic hydroxyl group content of milled wood lignins (MWL's) from botanical origins using selective aminolysis, FT-IR, ¹H NMR and UV spectroscopy. **Holzforschung**, v. 46, p. 525-532, 1992.
- FEKETE, E.; MÓCZÓ J.; PUKÁNSZKY, B. Determination of the surface characteristics of particulate fillers by inverse gas chromatography at infinite dilution: a critical approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 143-152, 2004.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.
- FOO, L. Y. Condensed tannins: co-occurrence of procyanidins, prodelphinidins and profisetinidins in the heartwood of acacia baileyana. **Phytochemistry**, v. 23, p. 2915-2918, 1984.
- FOWLER, P. A.; HUGHES, J. M.; ELIAS, R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1781-1789, 2006.
- FROLLINI, Elisabete. **Lignina como substituta parcial do fenol em espumas e compositos reforçados com fibras lignocelulosicas**. 2002. 238 f. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FROLLINI, E.; OLIVEIRA, F. B.; RAMIRES, E. C.; BARBOSA JUNIOR, V. **Compósitos baseados em taninos, processo de produção e uso do mesmo**. BR n. PI 0.801.091-9, 24 mar. 2008.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaaios dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2000. 247 p.

GEETHAMMA, V. G.; MATHEW, K. T.; LAKSHMINARAYANAN, R.; THOMAS, S. Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. **Polymer**, v. 39, p. 1483-1491, 1998.

GEETHAMMA, V. G.; KALAPRASAD, G.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, p. 1499-1506, 2005.

GEORGOPOULOS, S. T.; TARANTILI, P. A.; AVGERINOS, E.; ANDREOPOULOS, A. G.; KOUKIOS, E. G. Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 303-312, 2005.

GHOSH, N. N.; KISKAN, B.; YAGCI, Y. Polybenzoxazines – new high performance thermosetting resins: synthesis and properties. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1344-1391, 2007.

GOMES, A.; MATSUO, T.; KOICHI, G.; OHGI, J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 1811-1820, 2007.

GONÇALVES, M. C. Microscopia eletrônica de varredura. In: CANEVAROLO JUNIOR, S.V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 165-175.

GOUANVÉ, F.; MARAIS, S.; BESSADOK, A.; LANGEVIN, D.; MÉTAYER, M. Kinetics of water sorption in flax and PET fibers. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 586-598, 2007.

GRANATA, A.; ARGYROPOULOS, D.S. 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, p. 1538-1544, 1995.

GRENIER-LOUSTALOT, M. F.; LARROQUE, S.; GRENIER, P.; LECA, J. P.; BEDEL, D. Phenolic resins: 1. mechanisms and kinetics of phenol and of the first polycondensates toward formaldehyde in solution. **Polymer**, v. 35, p. 3046-3054, 1994.

GUETTÉ, J. P.; MATTIODA, G.; METIVIER, B. Le glyoxal, une molécule très fonctionnelle. I. Préparations, propriétés. **L'actualité Chimique**, maio, p. 23-31, 1982.

GUTIERREZ, M. C.; RUBIO, J.; RUBIO, F.; OTEO, J. L. Inverse gas chromatography: a new approach to the estimation of specific interactions. **Journal of Chromatography A**, v. 845, p. 53-66, 1999.

GUTIÉRREZ, M. C.; OSUNA, S.; BARÁIBAR, I. Solid surface mapping by inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1087, p. 142-149, 2005.

- HABIBI, Y.; GOFFIN, A.L.; SCHILTZ, N.; DUQUESNE, E.; DUBOIS, P.; DUFRESNE, A. Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 5002-5010, 2008.
- HAGE JUNIOR, E. Resistência ao Impacto. In: CANEVAROLO JUNIOR, S.V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 361-384.
- HARISH, S.; MICHAEL, D. P.; BENSELY, A.; LAL, D. M.; RAJADURAI, A. Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. **Materials Characterization**, v. 60, p. 44-49, 2009.
- HERAKOVICH, C. T. **Mechanics of fibrous composites**. New York: Wiley, 1998. p. 1-7.
- HEMAIS, C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, p. 107-114, 2003.
- HENG J. Y. Y.; PEARSE, D. F.; THIELMANN, F.; LAMPKE, T.; BISMARCK, A. Methods to determine surface energies of natural fibres: a review. **Composites Interfaces**, v. 14, p. 581-604, 2007.
- HIRAYAMA, T.; YAMADA, N.; NOHARA, N.; FUKUI, S. The existence of the 1,2-dicarbonyl compounds glyoxal, methyl glyoxal and diacety in autoxidised edible oils. **Journal of the Science of Food and Agricultural**, v. 35, p. 1357-1362, 1984.
- HOAREAU, William. **Valorisation de la bagasse de canne a sucre. Chimie, photochimie et élaboration de panneaux et composites**. 2005. 208 f. Tese (Doutorado) – L'Université de la Reunion – Ecole Doctorale Interdisciplinaire, Bordeaux, France, 2005.
- HOAREAU, W.; OLIVEIRA, F. B.; STEPHANE, G.; FROLLINI, E; CASTELLAN, A. Fiberboards based on sugarcane bagasse lignin and fibers. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 291, p. 829-839, 2006.
- HRISTOV, V. N.; LACH, R.; GRELLMANN, W. Impact fracture behavior of modified polypropylene/wood fiber composites. **Polymer Testing**, v. 23, p. 581-589, 2004.
- IYIM, T. B. Modification of high ortho novolac resin with diacids to improve its mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 46-52, 2007.
- JACOB, M.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K. T. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 955-965, 2004.
- JACOB, M.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. Water sorption studies of hybrid biofiber-reinforced natural rubber biocomposites. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2969-2979, 2005.
- JANDURA, P.; RIEDL, B.; KOKTA, B. Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, p. 387-394, 2000.
- JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343-364, 2008.

- JOHN, M. J.; FRANCIS, B.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 352-263, 2008.
- JOSHI, S. V.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, p. 371-376, 2004.
- KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M. Studies on thermal characterization of lignin: Substituted phenol formaldehyde resin as wood adhesives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, p. 993-1000, 2007.
- KLEINERT, M.; BARTH, T. Phenol from lignin. **Chemical Engineering and Technology**, v. 31, p. 736-745, 2008.
- KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry: fundamentals and analytical methods**. New York: Wiley-VCH, 1998. 222 p.
- KNOP, A.; PILATO, L. A. **Phenolic resins**. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 313 p.
- KU, H.; ROGERS, D.; DAVEY, R.; CARDONA, F.; TRADA, M. Fracture toughness of phenol formaldehyde composites: pilot study. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 17, p. 85-90, 2008.
- KUMAR, M. N. S.; SIDDARAMAIAH Water absorption behavior of acrylonitrile-butadiene (NBR) latex impregnated jute nonwoven fabric composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 2045-2050, 2006.
- LAI, W. L.; MARIATTI, M. The properties of woven betel palm (areca catechu) reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastic and Composites**, v. 27, p. 925-935, 2008.
- LEE, W. J.; LAN, W. C. Properties of resorcinol-tannin-formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 257-264, 2006.
- LEI, H.; PIZZI, A.; DU, G. Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 203-309, 2008.
- LEMAN, Z.; SAPUAN, S. M.; SAIFOI, A. M.; MALEQUE, M. A.; AHMAD, M. M. H. M. Moisture absorption behavior of sugar palm fiber reinforced epoxy composites. **Materials and Design**, v. 29, p. 1666-1670, 2008.
- LI, Y.; MAI, Y.-W.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 2037-2055, 2000.
- LI, K.; GENG, X.; SIMONSEN, J.; KARCHESY, J. Novel wood adhesives from condensed tannins and polyethylenimine. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 24, p. 327-333, 2004.

- LI, Y.; HU, C.; YU, Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 570-578, 2008.
- LIN, T. L.; JANG, B. Z. Fracture behavior of hybrid composites containing both short and continuous fiber. **Polymer Composites**, v. 11, p. 291-300, 1990.
- LIU, Q.; WANG, S.; ZHENG, Y.; LUO, Z.; CEN, K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, p. 170-177, 2008.
- LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial application of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, p. 39-48, 2002.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. p. 191-284.
- LUUKKO, P.; ALVILA, L.; HOLOPAINEN, T.; RAINIO, J.; PAKKANEN, T. T. Optimizing the conditions of quantitative ¹³C-NMR spectroscopy analysis for phenol-formaldehyde resol resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, p. 1805-1812, 1998.
- LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JUNIOR, A. P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 1455-1461, 2007.
- MA, H.; WEI, G.; LIU, Y.; ZHANG, X.; GAO, J.; HUANG, F.; TAN, B.; SONG, Z.; QIAO, J. Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin. **Polymer**, v. 46, p. 10568-10573, 2005.
- MADHAN, B.; MURALIDHARAN, C.; JAYAKUMAR, R. Study on the stabilization of collagen with vegetable tannins in the presence of acrylic polymer. **Biomaterials**, v. 23, p. 2841-2847, 2002.
- MALLICK, P. K. **Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 1-2.
- MANFREDI, L. B.; RODRÍGUEZ, E. S.; PRZYBYLAK, M. W.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 255-261, 2006.
- MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgar Blucher, 1991. p. 1-68.
- MARIANI, P. D. S. C.; ALLGANER, K.; OLIVEIRA, F. B.; CARDOSO, E. J. B. N.; INNOCENTINI-MEI, L. H. Effect of soy protein isolated on the thermal, mechanical and morphological properties of poly(ε-caprolactone) and corn starch blends. **Polymer Testing**, v. 28, p. 824-829, 2009.
- MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 2014-2025, 2005.

MATHUR, V. K. Composites materials from local resources. **Construction and Building Materials**, v. 20, p. 470-477, 2006.

MATSUSHITA, Y.; WADA, S.; FUKUSHIMA, K.; YASUDA, S. Surface characteristics of phenol-formaldehyde-lignin resin determined by contact angle measurement and inverse gas chromatography. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 115-121, 2006.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: engineering and science**. New York: CRC Press, 1994. p. 3-12.

MATTIODA, G.; METIVIER, B.; GUETTE, J.-P. Le glyoxal, une molécule très fonctionnelle. II. Utilisations industrielles. **L'actualité Chimique**, junho-julho, p. 33-40, 1982.

MEDEIROS, E. S.; AGNELLI, J. A. M.; JOSEPH, K.; CARVALHO, L. H.; MATTOSO, L. H. C. Mechanical properties of phenolic composites reinforced with jute/cotton hybrid fabrics. **Polymer Composites**, v. 26, p. 1-11, 2005.

MEGIATTO JUNIOR, Jackson Dirceu. **Fibras de sisal: estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica**. 2006. 267 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MEGIATTO JUNIOR, J. D.; OLIVEIRA, F. B.; ROSA, D. S.; GARDRAT, C.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Renewable resource as reinforcement of polymeric matrices: composites based on phenolic thermosets and chemically modified sisal fibers. **Macromolecular Bioscience**, v. 7, p. 1121-1131, 2007a.

MEGIATTO JUNIOR, J. D.; HOAREAU, W.; GARDRAT, C.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Sisal fibers: surface chemical modification using reagent obtained from a renewable source; characterization of hemicellulose and lignin as model study. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 8576-8584, 2007 b.

MEGIATTO JUNIOR, J. D.; SILVA, C. G.; ROSA, D. S.; FROLLINI, E. Sisal chemically modified with lignins: correlation between fibers and phenolic composites properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1109-1121, 2008.

MEGIATTO JUNIOR, J. D.; SILVA, C. G.; RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Thermoset matrix reinforced with sisal fibers: effect of the cure cycle on the properties of the biobased composite. **Polymer Testing**, v. 28, p. 793-800, 2009.

MEGIATTO JUNIOR, J. D.; RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Phenolic matrices and sisal fibers modified with hydroxyl terminated polybutadiene rubber: Impact strength, water absorption, and morphological aspects of thermoset and composites. **Industrial Crops and Products**, v. 31, p. 178-184, 2010.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F. J. **Tecnologia dos plásticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 200 p.

MILCZEWSKA, K.; VOELKEL, A. Characterization of the interactions in polymer-filler systems by inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 969, p. 255-259, 2002.

MISHRA, S.; NAIK, J. B.; PATIL, Y. P. The compatibilising effect of maleic anhydride on swelling and mechanical properties of plant-fiber-reinforced novolac composites. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 1729-1735, 2000.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276/277, p. 1-24, 2000.

MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Dynamic and steady state viscoelastic behavior and morphology of MAPP treated PP/sisal composites. **Materials Science & Engineering A**, v. 443, p. 202-208, 2007.

MOSIEWICKI, M. A.; ARANGUREN, M. I.; CURVELO, A. A. S.; BORRAJO, J. Effect of natural rubber on wood-reinforced tannin composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 1825-1832, 2007.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 274-278, 2004.

MU, Q.; WEI, C.; FENG, S. Studies on mechanical properties of sisal fiber/phenol formaldehyde resin in-situ composites. **Polymer Composites**, v. 30, p. 131-137, 2009.

MUELLER-HARVEY, I. Analysis of hydrolysable tannins. **Animal Feed Science and Technology**, v. 91, p. 3-20, 2001.

MUKHOPADHYAY, P. ; SCHREIBER, H. P. Aspects of acid-base interactions and use of inverse gas chromatography (Review). **Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 100, p. 47-71, 1995.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H; SILVA, M. L. C. P.; CRUZ, T. G.; SARON, C. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 214-219, 2009.

MURAYAMA, T. **Dynamic mechanical analysis of polymeric material**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1982. p. 1-4.

NAPOLITANO, B. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; SUAREZ, J. C. M. Compósito de Borracha Natural ou Policloropreno e Celulose II: Influência do Tamanho de Partícula. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 223-229, 2004.

NDAZI, B.; TESHAI, J. V.; KARLSSON, S.; BISANDA, E. T. N. Production of rice husks composites with *Acacia mimos*a tannin-based resin. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 6978-6983, 2006.

NICOLAI, F. N. P.; BOTARO, V. R.; CUNHA LINS, V. F. Effect of saline degradation on the mechanical properties of vinyl ester matrix composites reinforced with glass and natural fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 2494-2502, 2008.

OLIVEIRA, F. B.; GARDRAT, C.; ENJALBAL, C.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Phenol-furfural resins to elaborate composites reinforced with sisal fibers; molecular analysis of resin and properties of composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 2291-2303, 2008.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Effect of tannins on phosphate removal using alum. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 27, p. 227-236, 2003.

PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Compósitos de Matriz Termofixa Fenólica Reforçada com Fibras Vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p.170-176, 1999.

PAIVA, Jane Maria Faulstich. **Compósitos de Matrizes Termorrígidas Fenólicas e Lignofenólicas Reforçadas com Fibras Vegetais**. 2001. 266 f. Tese (Doutorado) – Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais - IQSC/EESC/IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Sugarcane bagasse reinforced phenolic and lignophenolic composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 880-888, 2002.

PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E.; PARDINI, L. C. Carbon fiber reinforced carbon composites from renewable sources. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 43, p. 1187-1211, 2004.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 291, p. 405-417, 2006.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Studies on the water absorption properties of short hemp-glass fiber hybrid polypropylene composites. **Journal of Composite Materials**, v. 41, p. 1871-1883, 2007.

PARK, Y.; DOHERTY, W. O. S.; HALLEY, P. J. Developing lignin-based resin coatings and composites. **Industrial Crops and Products**, v. 27, p. 163-167, 2008.

PEÑA, C.; LARRAÑAGA, M.; GABILONDO, N.; TEJADO, A.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Synthesis and characterization of phenolic novolacs modified by chestnut and mimosa tannin extracts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 4412-4419, 2006a.

PEÑA, C.; MARTIN, M. D.; TEJADO, A.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Curing of phenolic resins modified with chestnut tannin extract. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 2034-2039, 2006b.

PÉREZ, J. M.; OLIET, M.; ALONSO, M. V.; RODRÍGUEZ, F. Cure kinetics of lignin-novolac resins studied by isoconversional methods. **Thermochimica Acta**, v. 487, p. 39-42, 2009.

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: Marcel Dekker, 1994. p. 156-166.

PIZZI, A.; SIMON, C.; GEORGE, B.; PERRIN, D.; TRIBOULOT, M. C. Tannin antioxidant characteristics in leather versus leather light stability: Models, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1030-1040, 2004.

POINT, J. J. A new theoretical approach of the secondary nucleation at high supercooling. **Macromolecules**, v. 12, p. 768-771, 1979.

POTHAN, L. A.; THOMAS, S. Effect of hybridization and chemical modification on the water-absorption behavior of banana fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3856-3865, 2004.

PRICE, G. J.; PASTOR, M. L.; TOWO, A. N.; ANSELL, M. P.; PACKHAM, D. E. Shear strength at sisal fibre-polyester resin interfaces: use of inverse gas chromatography to study pretreatment effects. **Composites Interfaces**, v. 14, p. 21-31, 2007.

RAJULU, A. V.; DEVI, R. R. Tensile properties of ridge gourd/phenolic composites and glass/ridge gourd/phenolic hybrid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 26, p. 629-638, 2007.

RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Sisal fibers reinforced composites: lignin and tannin as a partial phenol substitute in thermoset matrix. In: MACRO 2006; INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES, 41., 2006, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: IUPAC, 2006. p. 1-4.

RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Celuloses como agente de reforço de matriz lignofenólica e taninofenólica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: ABPol, 2007. p. 1-10.

RAMIRES, Elaine Cristina. **Fibras naturais como agente de reforço de matriz polimérica termorrígida fenólica baseada em tanino e lignina: desenvolvimento de biocompósitos**. São Carlos: IQSC-USP, 2007. 95 p. (Segundo Relatório Científico enviado a FAPESP – novembro de 2006 a julho de 2007).

RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Renewable resource as reinforcement of lignophenolic and tanninphenolic matrices. In: CONFERENCE OF SCIENCE AND WOOD INDUSTRIES, 9., 2008, Bordeaux-France. **Proceedings...** Bordeaux: ARBORA, 2008. p. 1-9.

RAMIRES, E. C.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Composites based on materials obtained from natural resources: Glyoxal-phenol thermoset matrix reinforced with sisal fiber. In: CONFERENCE OF SCIENCE AND WOOD INDUSTRIES, 9., 2008, Bordeaux-France, **Proceedings...** Bordeaux: ARBORA, 2008. p. 1-8.

RAMIRES, E. C.; GARDRAT, C.; MEGIATTO JUNIOR, J. D.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Biocompósitos a partir de matriz glioxal-fenol reforçada com celulose microcristalina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2007, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABPol, 2009. p. 1-10.

RAMIRES, E. C.; MEGIATTO JUNIOR, J. D.; GARDRAT, C.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Biobased composites from glyoxal-phenolic resins and sisal fibers. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1998-2006, 2010.

- RAMOS, L. A.; FROLLINI, E.; HEINZE, T. Carboximetilation of cellulose in the new solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 256-267, 2005.
- RAMOS, Ludimila de Araújo. **Correlação entre propriedades físico-químicas de celuloses e sua solubilização e derivatização em LiCl/DMAc e DMSO/TBAF.3H₂O**. 2005. 236 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- RAY, D.; SARKAR, B. K.; RANA, A. K.; BOSE, N. R. The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 32, p. 119-127, 2001.
- RAZERA, I. A.; FROLLINI, E. Composites based on jute fibers and phenolic matrices: properties of fibers and composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1077-1085, 2004.
- RAZERA, Ilce Aiko Tanaka. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2006. 168 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- RICHARDSON, M. O. W.; ZHANG, Z. Y. Experimental investigation and flow visualisation of the resin transfer mould filling process for non-woven hemp reinforced phenolic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 31, p. 1303-1310, 2000.
- ROUISON, D.; SAIN, M.; COUTURIER, M. Resin transfer molding of hemp fiber composites: optimization of the process and mechanical properties of the materials. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 895-906, 2006.
- ROWELL, R. M.; HAN, S. J. Characterization and factors affecting fiber properties. In: FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. (Eds.). **Natural polymers and agrofibers based composites**. São Paulo: USP/UNESP/EMBRAPA, 2000. p. 25-48.
- SANTOS, J. M. R. C. A.; GUTHRIE, J. T. Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: the key-role of inverse gas chromatography. **Materials Science and Engineering**, v. 50, p. 79-107, 2005.
- SARKAR, S.; ADHIKARI, B. Jute felt composite from lignin modified phenolic resin. **Polymer Composites**, v. 22, p. 518-527, 2001.
- SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 1694-1709, 2007.
- SAUNDERS, K. J. **Organic polymer chemistry**. 2. ed. New York: Chapman and Hall, 1988. p. 316-337.
- SAWYER, L. C.; GRUBB, D. T. **Polymer microscopy**. London: Chapman and Hall, 1994. 219 p.

SCARIAH, K. J.; USHA, K. M.; NARAYANASWAMY, K.; SHANMUGAM, K.; SASTRI, K. S. Evaluation of isomeric composition of resol-type phenol formaldehyde matrix resins for silica-phenolic composites and its effect on cure characteristics of the resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 2517-2524, 2003.

SCHRAMM, C.; RINDERER B. Quantitative evaluation of cotton-bound glyoxal in the presence of glycols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 1870-1875, 2003.

SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 933-942, 2001.

SHIBATA, S.; CAO, Y.; FUKUMOTO, I. Flexural modulus of the unidirectional and random composites made from biodegradable resin and bamboo and kenaf fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 640-646, 2008.

SILVA, Cristina Gomes. **Fibras celulósicas têxteis em compósitos de matriz fenólica**. 2006. 161 f. Dissertação (Mestrado) – Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais- IQSC/EESC/IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. p. 93-152.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 425-432, 2009.

SOLEIMANI, M.; TABIL, L.; PANIGRAHI, S.; OPOKU, A. The effect of fiber pretreatment and compatibilizer on mechanical and physical properties of flax fiber-polypropylene composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 16, p. 74-82, 2008.

SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Effect of Chemical Modifications on the Mechanical Performance of Oil Palm Fibre Reinforced Phenol Formaldehyde Composites. In: FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. (Eds.). **Natural Polymers and Composites**. São Carlos: USP/UNESP/EMBRAPA, 2000. p. 349-354.

STANDARD test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics. In: ASTM Standards and Engineering Digital Library, 2002. D256-02.

STANDARD test method for water absorption of plastics. In: ASTM Standards and Engineering Digital Library, 2006. D570-98.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products**, v. 27, p. 202-207, 2008.

SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; WANG, Y. X.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Characteristics of degraded lignins obtained from steam exploded wheat straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 245-256, 2004.

SWAMY, R. P.; MOHAN KUMAR, G. C.; VRUSHABHENDRAPPA, Y.; JOSEPH, V. Study of areca-reinforced phenol formaldehyde composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 23, p. 1373-1382, 2004.

TANAKA, Ilce Aiko. **Estudo de propriedades de compósitos de matriz termorrígida fenólica reforçados com fibra de juta**. 2001. 153 f. Dissertação (Mestrado em Físico Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

TAKAGI, H.; ASANO, A. Effects of processing conditions on flexural properties of cellulose nonofiber reinforced ‘green’ composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 685-689, 2008.

TERAMOTO, N.; SAITOH, M.; KUROIWA, J.; SHIBATA, M.; YOSOMIYA, R. Morphology and mechanical properties of pullulan/poly(vinyl alcohol) blends crosslinked with glyoxal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 2273-2280, 2001.

THIELMANN, F.; BUTLER, D. A.; WILLIAMS, D. R. Characterization of porous materials by finite concentration inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187-188, p. 267-272, 2001.

THIELMANN, F. Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1037, p. 115-123, 2004.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 228-239, 2002.

TITA, Sandra Patrícia da Silva. **Efeito dos tratamentos de superfície das fibras de bagaço de cana-de-açúcar e sisal nas propriedades de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2002. 202 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

TOWO, A. N.; ANSELL, M. P. Fatigue evaluation and dynamic mechanical thermal analysis of sisal fibre-thermosetting resin composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 925-932, 2008.

TRINDADE, W. G.; HOAREAU, W.; RAZERA, I. A. T.; RUGGIERO, R.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Phenolic thermoset matrix reinforced with sugar cane bagasse fibers: Attempt to develop a new fiber surface chemical modification involving formation of quinones followed by reaction with furfuryl alcohol. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 289, p. 728-736, 2004.

TRINDADE, W. G., HOAREAU, W., MEGIATTO, J. D., RAZERA, I. A. T., CASTELLAN, A., FROLLINI, E. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface grafted furfuryl alcohol sugarcane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2485-2496, 2005.

TRINDADE, W. G.; PAIVA, J. M. F.; LEÃO, A. L.; FROLLINI, E. Ionized-air-treated curaua fibers as reinforcement for phenolic matrices. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, p. 521-528, 2008.

TRINDADE, Wanderson Gonçalves. **Influência de modificações químicas e físicas na superfície de fibras de curauá sobre propriedades de compósitos de matriz termorrígida fenólica**. 2005. 121 p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

VÁZQUEZ, G.; GONZÁLES, J.; FREIRE, S.; ANTORRENA, G. Effect of Chemical Modification of Lignin on the Gluebond Performance of Lignin-Phenolic Resins. **Bioresource Technology**, v. 60, p. 191-198, 1997.

VÁZQUEZ, G.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, J.; ANTORRENA G. Curing of a phenol-formaldehyde-tannin adhesive in the presence of wood. Analysis by differential scanning calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 84, p. 651-654, 2006.

VOELKEL, A. Inverse gas chromatography in characterization of surface (Review). **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 72, p. 205-207, 2004.

WANG, M.; WEI, L.; ZHAO, T. A novel condensation-addition-type phenolic resin (MPN): synthesis, characterization and evaluation as matrix of composites. **Polymer**, v. 46, p. 9202-9210, 2005.

WERSTLER, D. D. Quantitative ^{13}C NMR characterization of aqueous formaldehyde resins: 1. phenol-formaldehyde resins. **Polymer**, v. 27, p. 9750-756, 1986.

WIELAGE, B.; LAMPKE, T.; UTSCHICK, H.; SOERGEL, F. Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 139, p. 140-146, 2003.

XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. C. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p. 307-319, 2001.

XUE, Y.; DU, Y.; ELDER, S.; WANG, K.; ZHANG, J. Temperature and loading rate effects on tensile properties of kenaf bast fiber bundles and composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 40, p. 189-196, 2009.

YANG, Q.; DOU, F.; LIANG, B.; SHEN, Q. Studies of cross-linking reaction on chitosan fiber with glyoxal. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 205-210, 2005.

YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; XU, Y. Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: effect of fiber type and loading. **Industrial Crops and Products**, v. 28, p. 63-72, 2008.

ZÁRATE, C. N.; ARANGUREN, M. I.; REBOREDO, M. M. Thermal degradation of a phenolic resin, vegetable fibers, and derived composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 2977-2985, 2008.

ZHANG, Z.; KLEIN, P.; FRIEDRICH, K. Dynamic mechanical properties of PTFE based short carbon fibre reinforced composites: experimental and artificial neural network prediction. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1001-1009, 2002.