

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, FÍSICA E MICROESTRUTURAL DE FIBRAS DE BAMBU DA ESPÉCIE BAMBUSA VULGARIS CV VITTATA (RIVIÈRE & C. RIVIÈRE) MCCLURE¹

Deibson Silva da Costa²
Roberto Tetsuo Fujiyama³

Resumo

O desenvolvimento de materiais compósitos utilizando fibras vegetais como reforço é crescente e vêm conquistando novos segmentos de mercado, pois as fibras vegetais apresentam baixo custo, biodegradabilidade, menor densidade e boas propriedades mecânicas, físicas e térmicas adequadas às aplicações industriais. Fibras extraídas do caule do bambu estão sendo estudadas como reforço de compósitos poliméricos. Este trabalho apresenta os resultados de recentes pesquisas sobre a fibra de *Bambusa vulgaris cv vittata*, onde foram avaliadas suas características mecânica, física e microestrutural através de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV). O principal objetivo do estudo é mostrar que estes materiais não convencionais podem apresentar propriedades semelhantes e/ou superiores a outros materiais que tradicionalmente vem sendo empregados na produção de compósitos. Os resultados mostraram que as fibras de bambu têm potencial para serem aplicadas como materiais compósitos de engenharia.

Palavras-chave: Fibras de bambu; Propriedades mecânicas; Caracterização microestrutural.

CHARACTERIZATION OF MECHANICAL, PHYSICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF BAMBOO BAMBUSA VULGARIS VITTATA CV (RIVIÈRE & C. RIVIÈRE) MCCLURE

Abstract

The development of composite materials using vegetable fibers as reinforcement is increasing and comes conquering new market segments, because the vegetable fibers have low cost, biodegradability, lower density and good mechanical properties, physical and thermal suitable to industrial applications. Extracted fibers from bamboo culm are now being studied as reinforcement to polymeric composites. This paper presents the results of recent research about the fiber of *Bambusa vulgaris cv vittata*, where were evaluated their mechanical, physical and microstructural characteristics, using optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The main objective of the study is to show that these unconventional materials may have similar or superior properties to other materials that are traditionally employed. The results showed that bamboo fibers have the potential to be applied as composite materials engineering.

Keywords: Bamboo fiber, Mechanical properties, Microstructural characterization.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Mestrando, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Mecânica - PPGEM, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, ITEC / UFPA, Rua Augusto Corrêa, 01 - Guamá. CEP 66075-110. Caixa postal 479. PABX +55 91 3201-7000. Belém - Pará - Brasil. deibsonsc@yahoo.com.br

³ Dr, Professor Adjunto, PPGEM – ITEC / UFPA.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos nota-se um crescente aumento de pesquisas voltadas para o desenvolvimento de materiais que combinem propriedades distintas. Surgiram então os materiais compósitos que cada vez mais vêm ganhando espaço no mercado. Entre os compósitos com melhores propriedades estão os compósitos poliméricos reforçados com fibras sintéticas. Entretanto, o uso destas fibras em compósitos poliméricos está associado a um maior desgaste dos equipamentos, alto custo de processamento e elevada densidade.⁽¹⁾

Em um mundo no qual as mudanças climáticas provocadas pela atividade industrial são o principal problema ambiental, a possibilidade de utilizar fibras naturais como substitutas das fibras sintéticas, como vidro e carbono, é uma solução ambientalmente correta. As fibras naturais vegetais, por serem abundantes, de baixo impacto ambiental quando descartadas e apresentarem propriedades mecânicas, físicas e térmicas adequadas às aplicações na indústria, estão se tornando alternativas atrativas do ponto de vista econômico e ambiental. No passado, o desconhecimento da estrutura das fibras vegetais e de suas propriedades limitou a sua utilização. Com os avanços nas pesquisas, o campo para utilização das fibras vegetais têm aumentado, dessa forma, os conhecimentos da estrutura das fibras e de suas propriedades, as quais auxiliarão na produção de novos produtos e de novas aplicações.⁽²⁾ Na seleção das fibras vegetais para pesquisa, é necessário o conhecimento de sua composição e estrutura, como também das características importantes para seu desempenho, como comprimento, resistência, cor, densidade, entre outras.

A utilização das fibras vegetais não é nova. Ela data provavelmente do princípio da nossa civilização, quando se utilizava palha ou capim para reforçar tijolos de barros crus. No entanto, o tratamento e a forma de racionalizar seu uso sofreram modificações ao longo do tempo. Até a década de 1960, as fibras vegetais eram bastante utilizadas, principalmente na indústria automobilística. Com o surgimento das fibras sintéticas, elas praticamente foram substituídas nas décadas de 1970 e 1980. Nos últimos anos, a crise energética, o baixo grau de industrialização necessário para o processamento dessas fibras, sua abundância, baixo custo e os problemas causados pelo uso das fibras sintéticas ao meio ambiente, têm novamente despertado a atenção e o interesse de pesquisadores em todo o mundo para a sua utilização.

Essas fibras naturais, também conhecidas como lignocelulósicas, apresentam vantagens em comparação às fibras sintéticas, por serem mais baratas, renováveis, recicláveis, biodegradáveis, de baixo consumo energético na produção e neutras em relação à emissão de CO₂.⁽³⁾

Em termos de reforço de compósitos poliméricos, o principal inconveniente das fibras lignocelulósicas é sua natureza hidrofílica, que impede a compatibilidade com os polímeros hidrofóbicos. Contudo, tratamentos na fibra que eventualmente melhorasse a interface fibra/matriz seria uma solução. Em compensação aumentaria os gastos de processamento do compósito, que resultaria em uma menor competitividade econômica da fibra, e consequentemente do compósito.⁽⁴⁾

Nesse contexto, as fibras de bambu possuem características e propriedades adequadas para sua aplicação como material compósito. Essas fibras são provenientes de uma das mais perfeitas estruturas encontradas na natureza, pois combina elevada dureza, resistência e leveza. O bambu é uma fonte renovável de

crescimento rápido (três vezes mais que o Pinus, atualmente utilizado em reflorestamento para suprir a demanda de matéria prima para indústria madeireira).

O bambu tem o potencial de fixar mais carbono do que as árvores (ajudando o combate ao efeito estufa de uma maneira mais eficaz), protege contra erosões, pode ser plantado em terrenos acidentados, é utilizado em recuperação de áreas degradadas (devido ao fato de não requerer solo com alta fertilidade), propaga-se em regiões inóspitas onde outros vegetais jamais conseguiriam sobreviver.⁽⁵⁾ O bambu ainda não é suficientemente conhecido pela civilização ocidental. A literatura brasileira sobre bambu é escassa e geralmente restrita a alguns resultados de pesquisas apresentados em congressos científicos.

Os bambus ocorrem naturalmente em todos os continentes, exceto na Europa. O Brasil é o país com maior diversidade de espécies de bambu no novo mundo. Ao todo são 34 gêneros e 232 espécies de bambus nativos no Brasil, sendo que algumas ainda não foram formalmente descritas. No Brasil ocorrem 89% de todos os gêneros e 65% de todas as espécies de bambus conhecidas na América.⁽⁶⁾

No Brasil, o bambu é pouco utilizado em comparação às espécies arbóreas ou madeiras, apesar de suas amplas possibilidades de ser utilizado como material fibroso. Desde a simples queima para gerar energia até a produção de celulose e papel.

Muitas são as aplicações do bambu, sobretudo como peças de artesanato e móveis para casa. O bambu também é utilizado para fabricação de papel cartolina reciclável a partir de sua polpa e também para produção de carvão de alta qualidade a partir de seu caule.⁽⁷⁾ No entanto, ainda são mínimos os estudos de caracterização das fibras de bambu na tentativa de incorporá-la para fabricação de materiais compósitos de engenharia. As fibras de bambu estão entre as fibras naturais mais resistentes encontradas na natureza, ainda não comercializadas no Brasil e por isso pouco estudada.

Com isso, o objetivo deste trabalho foi investigar as características mecânica, física e microestrutural das fibras de bambu da espécie *bambusa vulgaris cv vittata* através das análises de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Entre as variedades de fibras vegetais existentes foram escolhidas as fibras de bambu, por ser proveniente de uma planta ecologicamente correta e pouco difundida na região amazônica.

2.1 Materiais

A extração das fibras de bambu foi realizada utilizando-se o menor nível possível de processamento tecnológico nas etapas de extração. Os colmos de bambu foram colhidos do campus profissional I da Universidade Federal do Pará (UFPA), posteriormente cortou-se três entrenós consecutivos das regiões basal, intermediária e topo; em seguida os entrenós de bambu foram submersos em um recipiente com água para seu encharcamento, tornando-os maleáveis para o processo seguinte; após sete dias, os entrenós foram retirados e cortados em forma de talos com auxílio de uma faca e laminados em um laminador manual, sendo novamente colocados em água com objetivo de amolecimento para extração manual das fibras; o desfibramento e a separação das fibras foram realizados manualmente por fricção. Foram retiradas 30 fibras sem tratamento superficial como amostras

para a realização dos procedimentos experimentais. A Figura 1 mostra o típico aspecto dos colmos de bambu *in natura* e a sequência dos procedimentos para obtenção das fibras de bambu.

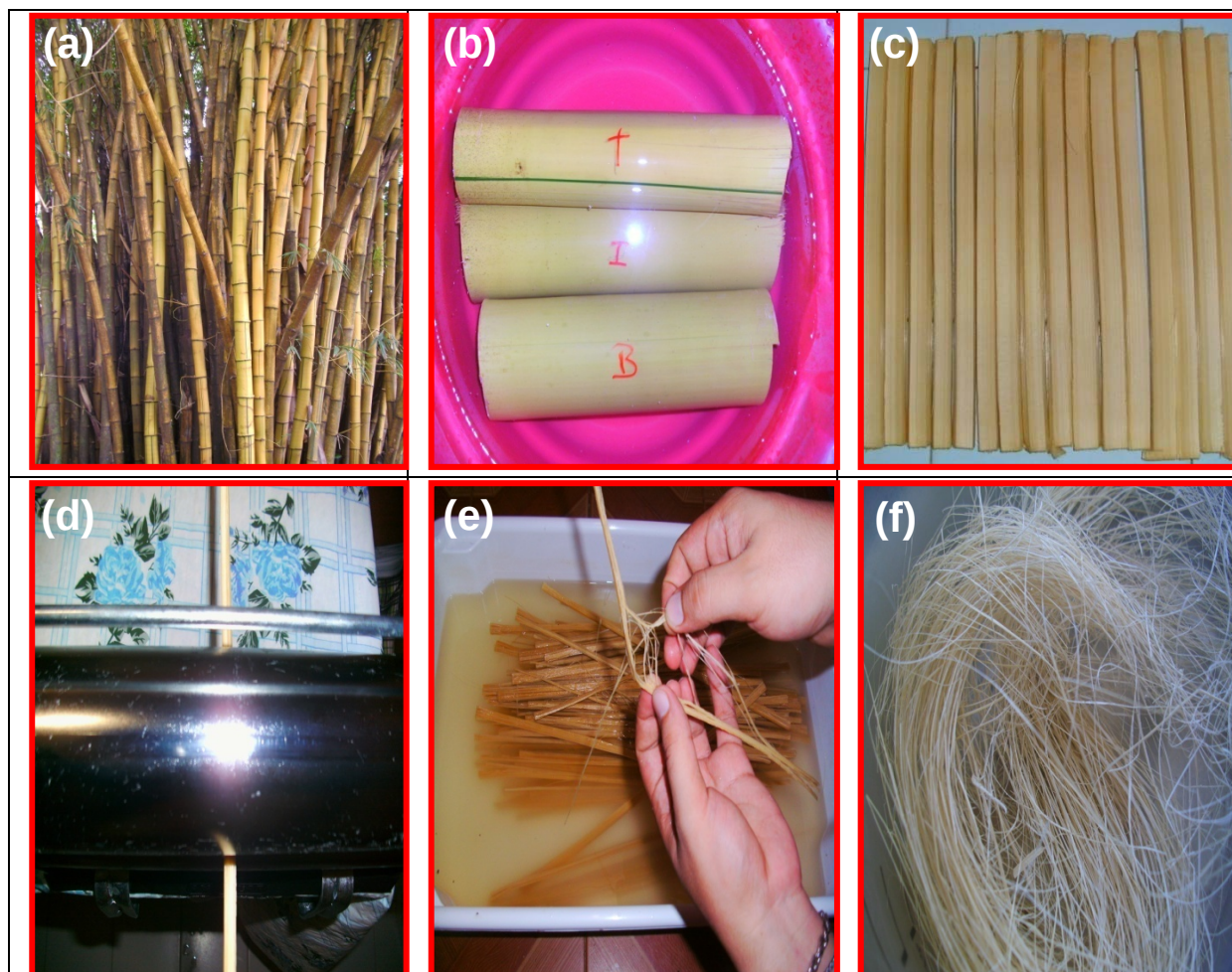


Figura 1. Procedimentos para obtenção das fibras de bambu: (a) Plantações de colmos de bambu; (b) Entrenós de bambu submersos em água; (c) Talos de bambu; (d) Laminação manual dos talos de bambu; (e) Desfibramento manual; (f) Fibras de bambu.

Na Figura 1 (a) mostra a plantações dos colmos de bambu no campus profissional I (um) da Universidade Federal do Pará; a Figura 1 (b) tem os entrenós de bambu cortados e submersos em recipiente com água; a Figura 1 (c) mostra os talos de bambu prontos para laminação manual; a Figura 1 (d) ilustra os talos de bambu sendo laminados em um laminador manual; a Figura 1 (e) tem o desfibramento manual dos talos de bambu depois de laminados; a Figura 1 (f) mostra as fibras de bambu extraídas manualmente.

2.2 Métodos

As fibras de bambu sem tratamento superficial foram caracterizadas quanto à sua resistência à tração, alongamento, comprimento, diâmetro, massa específica, teor de umidade, aspecto superficial e a sua microestrutura.

2.2.1 Caracterização física

A caracterização física adotada foi o comprimento, diâmetro, determinação da massa específica e teor de umidade.

- *Comprimento médio* - A determinação do comprimento das fibras de bambu ocorreu com auxílio de uma trena e por uma amostragem com auxílio de um Microscópio Óptico (MO), marca LEICA modelo MDR com sistema de aquisição de dados e aumento de 100 vezes. Foram realizadas em média três medida no sentido longitudinal de cada fibra de bambu extraída das regiões (basal, intermediária e topo).
- *Diâmetro médio* - O diâmetro foi determinado com auxílio do MO com sistema de aquisição de dados e aumento de 100 vezes. As fibras vegetais possuem diâmetros variáveis, como a seção transversal poligonal variando ao longo da fibra, foi considerada que a fibra é perfeitamente circular e com diâmetro constante para simplificar a análise e poder determinar os diâmetros aparentes em diferentes locais das fibras. Sendo realizadas em média três medidas ao longo do sentido longitudinal das 30 amostras de bambu, sendo obedecida a seguinte sequência de medição em cada fibra de bambu: extremidade, centro e extremidade.
- *Massa específica* - Para determinação da massa específica foi usado o método do picnômetro com água como não solvente, sendo o material imerso em água observando o volume deslocado, conforme a norma DNER-ME 084/95.⁽⁸⁾
- *Teor de umidade* - O teor de umidade das fibras foi determinado através da secagem das fibras em estufa da marca Quimis modelo MD 1.4. Foi determinado o teor de umidade das fibras na base úmida de três amostras com massa inicial de 3 g cada e massas finais de 2,70 g; 2,73 g e 2,72 g respectivamente. As fibras foram inicialmente pesadas e secadas até massa constante, determinando-se o teor de umidade pela equação (1).

$$T \% = \frac{M_1 - M_2}{M_1} * 100 \quad (1)$$

Onde ($T \%$) corresponde ao teor percentual de umidade, (M_1) a massa inicial antes da secagem (M_2) a massa final após a secagem.

2.2.2 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica das fibras de bambu foi realizada em ensaio sob tração para a determinação da resistência à tração e alongamento, segundo a norma ASTM D3822-96.⁽⁹⁾ Seguida de avaliação fractográfica com auxílio do MEV.

- *Ensaio de tração* - Os ensaios de tração foram realizados em máquina universal marca KRATOS modelo IKCL3 com sistema de aquisição de dados, célula de carga 5 kN, adotando velocidade de 0,5 mm/min e comprimento útil para medição entre garras de 15 mm. Foram ensaiadas 30 (trinta) fibras, de forma a dar confiabilidade nos resultados.

As amostras de fibras foram preparadas com suportes de papel KRAFT chamados na literatura de TAB. Os TABs são usados para distribuir uniformemente a carga aplicada na fibra que está sendo ensaiada e também para proteger as fibras de danos por ocasião do posicionamento das garras na máquina de ensaios. Os TABs de papel KRAFT (gramatura de 200 g/m²) com as dimensões de 25 mm x 65 mm foram colados com cianoacrilato (SuperBonder da Loctite) nas extremidade

do comprimento útil das fibras, conforme recomendação da norma ASTM D3822–96.⁽⁹⁾ A Figura 2 mostra os equipamentos de caracterização das fibras de bambu.



Figura 2. Equipamentos de caracterização das fibras: (a) Microscópio óptico; (b) Microscópio eletrônico de varredura (MEV); (c) Picnômetro; (d) Máquina de ensaio de tração.

Na Figura 2 (a) mostra o microscópio óptico com sistema de aquisição de dados, utilizado para caracterização física das fibras de bambu; a Figura 2 (b) tem o microscópio eletrônico de varredura (MEV) com sistema de aquisição de dados, utilizado na caracterização superficial e microestrutural das fibras; a Figura 2 (c) mostra o picnômetro utilizado para determinação da massa específica das fibras; a Figura 2 (d) ilustra a máquina universal de ensaio de tração com sistema de aquisição de dados, onde foram ensaiadas as fibras de bambu para sua caracterização mecânica.

2.2.3 Caracterização microestrutural

As análises das microestruturas das fibras de bambu foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV do Instituto de Geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV modelo LEO – 1430. As condições de análises para as imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons = 90 μ A, voltagem de aceleração constante = 10 kV, distância de trabalho = 15-12 mm. Onde foi verificado seu aspecto superficial e seção transversal a partir de amostras ensaiadas em tração e amostras embutidas na matriz de acrílica e preparadas segundo os procedimentos metalográficos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As fibras de bambu foram caracterizadas quanto à sua resistência à tração, alongamento, comprimento, diâmetro, massa específica, teor de umidade, aspecto superficial e a sua microestrutura. Os resultados da caracterização mecânica e física das fibras estão demonstrados na Tabela 1. As fibras foram caracterizadas sem tratamento superficial.

Tabela 1. Resultados da caracterização das fibras de bambu

Material	Resist. Tração (MPa)	Alongamento (%)	Compr. (mm)	Diâmetro (mm)	Massa Específica (g/m ³)	Teor de Umidade (base úmida) (%)
	Média (Desvio Padrão)	Média (Desvio Padrão)	Média (Desvio Padrão)	Média (Desvio Padrão)	Média (Desvio Padrão)	Média (Desvio Padrão)
Fibra de Bambu	501,04 (± 137,61)	6,81 (± 3,08)	283,16 (± 3)	0,245 (± 0,005)	1,37 (± 0,01)	9,44 (± 0,5)

Os resultados encontrados na Tabela 1 estão dentro da média dos valores obtidos por outros pesquisadores.⁽¹⁰⁻¹¹⁾ A resistência à tração das fibras de bambu está dentro da média ou superior dos valores de outras fibras vegetais tradicionais aplicadas em compósitos poliméricos, como o sisal e a juta, como mostra a Tabela 2. Comprovando assim, o que tem sido reportado por diversos autores sobre a variabilidade das propriedades das fibras naturais.

Observou-se que existem variações nos resultados obtidos para resistência à tração e alongamento das fibras de bambu, fato explicado devido à variação entre os diâmetros medidos ao longo do comprimento de uma fibra vegetal. Dos resultados obtidos, apesar da dispersão comum às fibras naturais, a resistência da fibra de bambu se mostra dentro do patamar das fibras vegetais de maior resistência, como é o caso da fibra de sisal e juta.

Tabela 2. Estudo comparativo entre as propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras usadas nos compósitos poliméricos e a fibras de bambu

Fibra	Diâmetro (mm)	Massa específica (g/cm ³)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Teor de umidade (%)
Sisal ^a	0,482	1,59	234,30	3 - 7	12,5
Abacaxi ^a	0,050	1,52	413	3 - 4	-
Bambu[*]	0,245[*]	1,37[*]	501,04[*]	9,4[*]	9,4[*]
Juta ^a	0,200	1,45	425,40	1,5 - 1,9	9,5
Malva ^a	0,042	1,37	160	5,2	-

^a Fonte : Banco de dados da BPMCC – DEM / UFRN, 2008;^{(12)*} valores médios

As propriedades em tração das fibras foram encontradas admitindo-as com uma seção circular. De forma a se comprovar essa tese, foram preparadas, seguindo os procedimentos metalográficos amostras para serem observadas ao microscópio eletrônico de varredura. A Figura 3 mostra a caracterização superficial microestrutural da fibra de bambu.

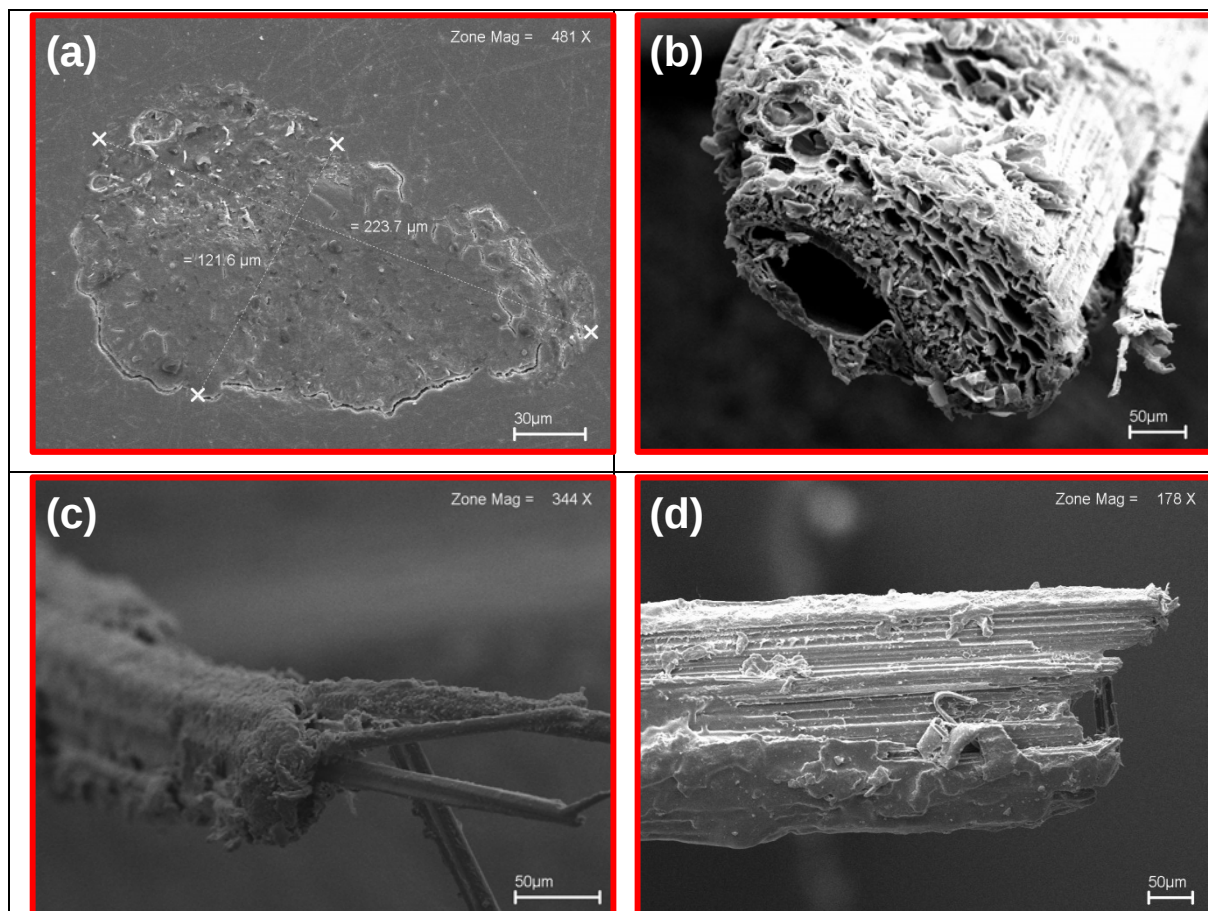


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura: (a) Seção transversal da fibra de bambu embutida em matriz acrílica; (b) Fibra de bambu em forma elíptica apresentando vazios e microcavidades; (c) Aspecto da região de fratura da fibra de bambu após ensaio de tração na fibra, ilustrando o rompimento das fibras elementares; (d) Aspecto superficial da fibra bambu, ilustrando irregularidades e cavidades superficiais.

Como se pode observar, a Figura 3 (a) mostra a micrografia eletrônica de uma amostra de bambu na qual podemos verificar a geometria aproximadamente elíptica, com alta excentricidade da seção da fibra; a Figura 3 (b) mostra a fibra de bambu também em forma elíptica apresentando vazios e microcavidades; a Figura 3 (c) tem a região de fratura de uma fibra de bambu ensaiada em tração, onde podemos observar uma deformação plástica longitudinal com desfibramento e rompimento das fibras elementares; a Figura 3 (d) ilustra o aspecto superficial da fibra bambu, ilustrando irregularidades e cavidades superficiais.

Na análise longitudinal, a fibra de bambu apresentou uma superfície irregular com cavidades, microcavidades, relevos, e presença de resíduos do processamento de extração manual das fibras, já que as mesmas não passaram por nenhum tratamento superficial ou lavagem. Na análise transversal observou-se na fibra de bambu uma forma elíptica e presença de vazios entre as fibras elementares.

Na utilização das fibras de bambu como reforço, é importante considerar a forma geométrica, a sua forma elíptica possuem um melhor empacotamento que as fibras de forma circular e as irregularidades superficiais conferem as fibras de bambu melhor ancoragem na matriz.

As fibras de bambu, como outras fibras vegetais, são constituídas por diversas fibras elementares ligadas entre si, como mostra a Figura 3 (c), o que resulta em uma variabilidade nas propriedades das fibras vegetais.

As fibras de bambu apresentam microestrutura semelhante às demais fibras vegetais originadas do caule; em sua composição microestrutural pode-se dar destaque ao alto percentual das microfibrilas de celulose (fibras elementares) levando a bons resultados nas propriedades mecânicas das mesmas.

4 CONCLUSÕES

As fibras de bambu da espécie *Bambusa vulgaris cv vittata* podem ser utilizadas em compósitos poliméricos de engenharia, sendo respeitadas algumas características. Pois, as fibras estudadas apresentaram características e propriedades mecânica, física e microestrutural semelhantes ou superiores às demais fibras vegetais tradicionalmente utilizadas na produção de compósitos, como as fibras de sisal e juta.

A forma geométrica das fibras influencia no grau de empacotamento das mesmas na matriz, as de forma elíptica possuem um melhor empacotamento que as de forma circular, e as análises das fibras no MEV mostraram que as fibras de bambu possuem forma elíptica. As fibras apresentaram irregularidade superficial o que contribui para uma melhor interação com a matriz.

A massa específica das fibras vegetais revela um parâmetro importante para a utilização das fibras como reforço, produzindo um compósito com menor peso. A massa específica da fibra de bambu é menor do que outras fibras (Tabela 2), mas não é tão pequena em relação a elas.

Os resultados das análises mecânicas e físicas, bem como a microestrutura da fibra de *Bambusa vulgaris cv vittata*, as torna candidata em potencial para concorrer com fibras tradicionais conhecidas nacional e internacionalmente, como é o caso das fibras de sisal, juta e malva na produção de diversos produtos para as indústrias automotivas, eletroeletrônica, náutica, aeroespacial, embalagens, dentre outras.

A utilização da fibra de bambu em compósitos poliméricos seria economicamente viável e contribuiria para o desenvolvimento da região amazônica, pois, é uma matéria-prima abundante, proveniente de fontes renováveis e não contribuir com aquecimento global. O uso de fibras vegetais para produção de compósitos poliméricos é uma alternativa de grande importância tecnológica por ser uma fonte renovável, reciclável, biodegradável e de baixo custo.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de pós-graduação concedida, e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

REFERÊNCIAS

- 1 BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose-based fibres. **Prog. Polym. Sci.**, v. 24, p. 221-274, 1999.
- 2 MENDES T. M. F. "**Propriedades de resistência à tração e ao impacto de compósitos poliéster/sisal. Um estudo comparativo**". 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, RN, (1992).

- 3 NETRAVALI A.N.; CHABBA, S. Composites get greener. **Mater. Today**. v. 6, p. 22-29, 2003.
- 4 MONTEIRO, S.N., LOPES, F.P.D., FERREIRA, A.S., NASCIMENTO, D.C.O., Natural fiber polymer matrix composites: cheaper, tougher and environmentally friendly, **JOM**, v. 61, p. 17-22, 2009.
- 5 PEREIRA, M. A. R. "**Bambu, espécies, características e aplicações**". UNESP, Bauru, (1999).
- 6 BERALDO A. L.; AZZINI, A. "**Bambu características e aplicações**". Rio Grande do Sul: Guaíba, Editora Agropecuária Ltda., (2004).
- 7 PEREIRA, M. A. R.; BERALDO, A. L. **Bambu de corpo e alma**. 2. ed. Bauru – São Paulo: canal6editora, 2008.
- 8 Departamento Nacional de Estradas e Rodagem (1995). **DNER-ME 084/95**. Agregado miúdo – determinação da densidade real.
- 9 ASTM D 3822 - 01, "**Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers**", Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials.
- 10 Sales, A. T. C.; **Retração, fluência e fratura em compósitos cimentícios reforçados com polpa de bambu**. Rio de Janeiro, 2006, 273 f. Tese de Doutorado em Engenharia Civil. Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC – Rio), Rio de Janeiro (RJ), 2006.
- 11 GHAVAMI, K. **Bamboo as reinforcement in structural concrete elements**., Cement & Concrete Composites, 27 (2005), 637–649.
- 12 SILVA, R. V. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. São Carlos, 2003, 157 f. Tese Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais – Área interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo (SP), 2003.