

EFEITO DO TRATAMENTO ALCALINO/MECÂNICO DE FIBRAS DE CURAUÁ NAS
PROPRIEDADES DE LAMINADOS COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI

Paulo Henrique Machado Cardoso

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

Orientadores: Rossana Mara da Silva Moreira

Thiré

Fernando Luiz Bastian

Rio de Janeiro

Março de 2014

EFEITO DO TRATAMENTO ALCALINO/MECÂNICO DE FIBRAS DE CURAUÁ NAS
PROPRIEDADES DE LAMINADOS COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI

Paulo Henrique Machado Cardoso

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof. José Roberto Moraes d'Almeida, D.Sc.

Prof. Luiz Antônio Lourenço Martins, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO DE 2014

Cardoso, Paulo Henrique Machado

Efeito do Tratamento Alcalino/Mecânico de Fibras de Curauá nas Propriedades de Laminados Compósitos de Matriz Epóxi / Paulo Henrique Machado Cardoso – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014

XVII, 95 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Fernando Luiz Bastian.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referencias Bibliográficas: p. 88 - 95.

1. Fibra de Curauá. 2. Resina Epóxi. 3. Tratamento Alcalino.
4. Adesão Interfacial. I. Thiré, Rossana Mara da Silva Moreira *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

*Dedico este trabalho aos meus pais
Carmen Lúcia e Paulo César,
grandes e eternos amigos.*

Agradecimentos

A Deus, por me dar a oportunidade de realizar este trabalho, por me amar e estar comigo em todos os momentos, permitindo assim, que eu ultrapasse todos os obstáculos e que eu siga minha vida realizando todos os meus sonhos.

A minha mãe Carmen Lúcia Machado Cardoso e ao meu pai Paulo César Teixeira Cardoso, pelo amor e por todas as oportunidades em minha vida.

A minha irmã Thaís Machado Cardoso, pelo carinho e pela presença em todos os momentos da minha vida.

Aos meus familiares, tia Ana Cristina, tia Deise Lúcia, meu avô Luiz Gonçalves (in memoriam) e minha Avó Neyde Machado (in memoriam) pelo incentivo e carinho sempre.

Aos meus avós paternos Ruth Cardoso e José Cardoso (in memoriam), pelo carinho.

Aos meus padrinhos Luiz Cláudio Machado e Solange Gravinha (in memoriam), por todo carinho e por sempre estarem presentes na minha vida.

A minha companheira, amiga e amor, Renata, agradeço pelo amor e força, além do entendimento pelo tempo que despendi para concretização deste projeto.

Ao meu afilhado Lucas Costa Machado, pelo aprendizado correspondido.

Aos meus primos Gabriela Machado, Isabella Machado, Danielle Gravinha, Luiz Fernando Gravinha (in memoriam), Thamyris Possolo, Jéssica Ferreira, Igor Ferreira, Rafael Cardoso pela convivência e carinho.

A todos os familiares que contribuíram no meu crescimento, pelo apoio e carinho.

Em especial, as minhas amigas, Mylena Araújo e Bruna Vieira pelo carinho e amizade incomparáveis, pela enorme força nos momentos mais difíceis e pelos momentos de felicidade.

Aos meus amigos Fernanda Braga, Raimundo Moreira, Ana Paula Paniagua, Juliana Baptista, pela companhia e carinho.

Aos meus amigos inseparáveis da escola, Ana Gomes, Andressa Couto, Andressa Fillizzola, Eduardo Aguiar, Flávia Apelbaum, Flávia Militão, Flávia Neves, Helena Coelho, Lívia Izahias, Roberta Aguiar, Túlio Domingues, por estarem sempre presentes nos meus caminhos e pelos momentos maravilhosos.

Aos meus orientadores Rossana Thiré e Fernando Bastian pela excelência profissional, por todo apoio dado nas horas mais difíceis, pela amizade e carinho em todos os momentos.

As amigas que o mestrado me proporcionou, Mari, Pati e Bruna pelos incentivos, momentos de muitas risadas, conselhos e conhecimentos compartilhados.

Aos meus colegas do laboratório de Biopolímeros, Márcio, Tati, Thaíla, Daniel, Sara, Renatinha e Ana Paula pela convivência e conhecimentos compartilhados.

Aos meus amigos do laboratório de compósitos Rafael Cidade e Rafael Levy pela convivência, pelo compartilhamento de conhecimentos e bons momentos de risadas.

Aos meus amigos de mestrado, Jéssica, Marlon e Dani, pelas horas de estudo, pelas boas risadas e conversas e pelo incentivo.

A professora Maria Inês do Instituto de Macromoléculas (IMA) e ao meu colega Roberto pelas análises de RMN.

A professora Verônica Calado e os colegas Felipe Souto e Sirley do LABTER pelas análises de TGA.

A professora Maria Celiana Pinheiro Lima do IFRJ, por ter me dado a minha primeira oportunidade no meio acadêmico e de começar a trabalhar cedo, pela dedicação e carinho.

Em especial aos professores Márcio Franklin, Kaíza e Tatiana do IFRJ, pela minha formação pessoal e profissional, pelos incentivos e conselhos, e também pela amizade e carinho.

A banca examinadora, por contribuírem com seus conhecimentos e por avaliar este trabalho.

Aos bolsistas e técnicos que me ajudaram nas análises.

A todas as pessoas esquecidas.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

A UFRJ, pelas instalações e pelo apoio em todos os momentos.

A todos aqueles que torceram por mim e acreditaram que tudo daria certo.

Epígrafe

“Feliz aquele que transfere o que sabe
e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EFEITO DO TRATAMENTO ALCALINO/MECÂNICO DE FIBRAS DE CURAUÁ NAS
PROPRIEDADES DE LAMINADOS COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI.

Paulo Henrique Machado Cardoso

Março/2014

Orientadores: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré
Fernando Luiz Bastian

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A aplicação das fibras lignocelulósicas como reforço em compósitos poliméricos, em substituição às fibras sintéticas, tem crescido no mundo nos últimos anos. As fibras de curauá, em particular, tem grande importância para o desenvolvimento sustentável da Região Amazônica. As características mecânicas de um compósito reforçado com fibras dependem do nível em que uma carga aplicada é transmitida para as fibras pela matriz, o qual é determinado pela magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra/matriz. Considerando a demanda crescente pela inserção dessas fibras em novas aplicações e mercados, o objetivo deste trabalho foi avaliar a modificação de fibras de curauá por tratamento com NaOH sob tração, visando fabricar laminados compósitos de matriz epóxi e reforçados com fibras de curauá com melhores propriedades mecânicas. As fibras de curauá foram tratadas em solução de NaOH 0,25-2% (p/v) com tracionamento, para melhorar a adesão fibra-matriz em laminados epóxi/fibras de curauá. O tratamento das fibras de curauá com NaOH 0,5% sob tração permitiu a obtenção de um compósito com propriedades mecânicas melhores do que aqueles produzidos com fibras não tratadas, utilizando condições de tratamento alcalino muito mais brandas do que as reportadas na Literatura.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EFFECT OF ALKALINE/MECHANICAL TREATMENT OF CURAUÁ FIBERS IN
EPOXY MATRIX COMPOSITE LAMINATES PROPERTIES.

Paulo Henrique Machado Cardoso

March/2014

Advisors: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré
Fernando Luiz Bastian

Department: Metallurgy and Materials Engineering

The use of lignocellulosic fibers as reinforcement in polymer composites has increased worldwide recently. Vegetal fibers have low cost and they are commonly available in Brazil. The curaua fibers in particular are of great importance to the development of the Amazon. The mechanical behavior of composites reinforced with fibers depends on the effectiveness of the transfer of the applied load by the matrix to the fibers, which is determined by the magnitude of the interfacial bonding between fiber/matrix phases. Considering the growing demand for the insertion of curaua fibers into new applications and markets, the aim of this study was to evaluate the effect of NaOH solution concentration on properties of curaua fibers submitted to alkali treatment under tensile tension in order to fabricate curaua fibers/epoxy laminates with improved mechanical properties. Curaua fibers were treated with 0.25-2% (w/v) NaOH solution under tensile tension to improve fiber-matrix adhesion in curaua fibers/epoxy laminates. The treatment of the curaua fibers with 0.5% NaOH under tension resulted in composites with improved mechanical properties compared to those with untreated fibers by using milder treatment conditions than those reported in the literature.

Índice Geral

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1.Introdução.....	1
1.2. Objetivos.....	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Materiais Compósitos	5
2.2. Matriz Polimérica.....	7
2.2.1. Resinas Epóxi	9
2.3.Fibras Naturais	12
2.3.1. Composição Química das Fibras Naturais.....	14
2.3.2. Estrutura das Fibras Naturais.....	20
2.3.3. Propriedades das Fibras	23
2.4. Fibras de Curauá	27
2.5. Adesão e Interface Carga/Matriz	32
2.5.1. Interdifusão.....	33
2.5.2. Atração Eletrostática.....	33
2.5.3. Ligação Química.....	33
2.5.4. Sinterização Reativa	34
2.5.5. Adesão Mecânica	34
2.6.Tratamentos de Superfície.....	34
2.6.1.Tratamento Alcalino	36
2.7. Métodos de Fabricação de Compósitos	39
2.7.1. Laminação Manual (Hand-Lay-Up).....	40
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1. Materiais.....	43
3.2. Limpeza das Fibras	43
3.3. Tratamento das Fibras	44
3.4. Caracterização das Fibras	45
3.4.1. Difração de Raios-X.....	45
3.4.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	45

3.4.3. Densidade das Fibras	46
3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
3.4.5. Análise Termogravimétrica (TGA)	47
3.4.6. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de Baixo Campo (RMN ^1H)	47
3.4.7. Análise de Área Superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller)	48
3.5.Fabricação dos Laminados Compósitos	48
3.6. Caracterização dos Laminados Compósitos.....	49
3.6.1. Fração Volumétrica de Fibras nos Compósitos.....	49
3.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
3.6.3. Ensaio de Flexão em Três Pontos.....	51
3.6.4. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de Baixo Campo (RMN ^1H).....	52
3.6.5.Absorção de Água nos Compósitos	53
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. Limpeza das Fibras	55
4.2. Caracterização das Fibras	56
4.2.1. Difração de Raios-X	56
4.2.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	58
4.2.3.Densidade das Fibras	60
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4.2.5. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de Baixo Campo (RMN ^1H).....	62
4.2.6. Análise Termogravimétrica	64
4.2.7. Análise de área superficial BET	69
4.3.Fabricação dos Laminados	69
4.3.1. Fração Volumétrica de Fibras nos Laminados Compósitos	69
4.4. Caracterização dos Laminados Compósitos.....	70
4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	70
4.4.2. Ensaio de Flexão em Três Pontos.....	72
4.4.3. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de Baixo Campo (RMN ^1H)	76
4.4.4. Absorção de Água.....	77
4.4.5. Análise Termogravimétrica	80

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	85
5.1. Conclusões.....	85
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	87
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

Índice de Figuras

Figura 2.1. Grupo epóxi.....	9
Figura 2.2. Estrutura química da resina epóxi DGEBA.....	10
Figura 2.3. Estrutura da celulose.....	16
Figura 2.4. Ligações de hidrogênio na celulose.....	17
Figura 2.5. Estrutura da hemicelulose.....	18
Figura 2.6. Estrutura da lignina.....	19
Figura 2.7. Álcool: a) cumarílico, b) coniferílico e c) sinapílico.....	19
Figura 2.8. Estrutura de fibras naturais.....	21
Figura 2.9. Representação dos principais constituintes da fibra vegetal.....	22
Figura 2.10. Curauá.....	29
Figura 2.11. Estrutura de fibras (a) não tratadas e (b) alcalinizadas.....	37
Figura 2.12. Representação do processo de laminação manual.....	41
Figura 2.13. Laminação mecânica.....	42

Figura 3.1. Representação do tratamento alcalino das fibras.....	44
Figura 3.2. Laminador mecânico.....	49
Figura 3.3. Corpo de prova para ensaio de flexão em 3 pontos.....	52
Figura 4.1. (a) Fibras no estado original e (b) fibras limpas e separadas manualmente.....	55
Figura 4.2. Espectros de DRX das amostras FST, F025, F050, F1 e F2.....	56
Figura 4.3. FTIR das amostras FST, F025, F050, F1 e F2.....	59
Figura 4.4. Micrografias de fibras (a) FST, (b) F025, (c) F050, (d) F1 e (e) F2.....	61
Figura 4.5. RMN ¹ H das amostras FST, F025, F050, F1 e F2.....	62
Figura 4.6. Curvas termogravimétricas de todas as amostras das fibras.....	64
Figura 4.7a. Curvas Termogravimétricas da amostra FST.....	65
Figura 4.7b. Curvas Termogravimétricas da amostra F025.....	65
Figura 4.7c. Curvas Termogravimétricas da amostra F050.....	66
Figura 4.7d. Curvas Termogravimétricas da amostra F1.....	66

Figura 4.7e. Curvas Termogravimétricas da amostra F2.....	67
Figura 4.8. Micrografias das regiões de fratura das amostras (a) CST, (b) C025, (c) C050 e (d) C1.....	70
Figura 4.9. Micrografia da região de fratura da amostra C2.....	71
Figura 4.10. Propriedades mecânicas dos compósitos com os diferentes tratamentos.....	72
Figura 4.11. Região de falha de todos os laminados compósitos.....	74
Figura 4.12. Curvas dos domínios no tempo de T1H das fibras, dos compósitos e da matriz epóxi.....	77
Figura 4.13. Absorção de água no equilíbrio dos laminados (Dias).....	80
Figura 4.14a. Curva Termogravimétrica da resina epóxi.....	81
Figura 4.14b. Curva Termogravimétrica do CST.....	81
Figura 4.14c. Curva Termogravimétrica do C025.....	81
Figura 4.14d. Curva Termogravimétrica do C050.....	82
Figura 4.14e. Curva Termogravimétrica do C1.....	82
Figura 4.14f. Curva Termogravimétrica do C2.....	83

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Composição química de algumas fibras vegetais (% peso).....	15
Tabela 2.2. Diâmetro, Limite de resistência e Módulo de Young de algumas fibras naturais em comparação com a fibra de vidro.....	25
Tabela 3.1. Materiais utilizados.....	43
Tabela 4.1. Índices de cristalinidade da celulose calculados para as amostras FST, F025, F050, F1 e F2.....	58
Tabela 4.2. Temperaturas de início do 2º estágio de perda de massa das fibras sem e com tratamento (T_{onset}).....	68
Tabela 4.3. Área superficial das fibras sem e com tratamento alcalino.....	69
Tabela 4.4. Exemplos de compósitos reforçado com fibras naturais tratadas com solução de NaOH e os resultados obtidos comparando as propriedades mecânicas dos compósitos contendo fibras não tratadas e tratadas.....	75
Tabela 4.5. Taxa de absorção de água dos compósitos contendo fibras sem e com tratamento.....	78
Tabela 4.6. Valor percentual da absorção de água após 3 meses de imersão dos compósitos contendo fibras sem e com tratamento.....	79
Tabela 4.7. Temperatura inicial de degradação da matriz epóxi e dos compósitos.....	84

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A demanda de desempenho de materiais fabricados em indústrias vem permitindo o desenvolvimento de novos materiais, assim como novas técnicas de fabricação. A busca por materiais de elevada resistência mecânica e baixo peso tem levado a substituição de metais por compósitos de polímeros termofixos utilizando fibras como reforços. Os compósitos poliméricos apresentam um grande potencial em quase todos os segmentos da indústria moderna (MARINUCCI, 2011).

Compósito é considerado como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes (contínua e descontínua) que apresentem clara diferença nas propriedades físicas e químicas, de tal modo que uma melhor combinação de propriedades é realizada (MARINUCCI, 2011, NETO & PARDINI, 2006).

O aumento da consciência ambiental, as preocupações sobre o esgotamento das reservas de petróleo e também as políticas ecológicas dos governos ao redor do mundo têm incentivado os cientistas a desenvolverem processos e materiais ecologicamente corretos, sustentáveis e biodegradáveis (KIM & NETRAVALI, 2010). Essa preocupação ambiental deriva do fato de que em muitos lugares do mundo a melhor forma de disposição de resíduos sólidos ainda está nos aterros sanitários municipais (AZWA *et al.*, 2013).

A aplicação das fibras lignocelulósicas como reforço em compósitos poliméricos tem crescido no mundo nos últimos anos. Essas fibras vegetais propiciam

algumas vantagens em relação às fibras sintéticas, como: baixa densidade relativa, grande deformação, resistência à corrosão, menor abrasão no processamento, baixo custo e ainda são de fontes renováveis e biodegradáveis. Outro ponto importante é a possibilidade de se obter fibras longas e orientadas permitindo maior reforço e controle das propriedades mecânicas (PAIVA & FROLLINI, 2000). Alguns fatores como absorção de umidade, impurezas, orientação, fração volumétrica e propriedades físicas das fibras naturais exercem peculiar função nas propriedades mecânicas de compósitos com matrizes poliméricas (SHALWAN & YOUSIF, 2013).

Dentre as aplicações das fibras lignocelulósicas destaca-se a produção de fios, cordas, tapetes, bolsas e artefatos. Também são utilizadas para fabricação de compósitos com matrizes termorrígidas e termoplásticas, principalmente nas indústrias de construção e automobilística (SILVA & AQUINO, 2008).

ZAH *et al.* (2007) fizeram um estudo das fibras de curauá na indústria automobilística e relatam que compósitos de polipropileno com fibras de curauá estão sendo utilizados nos carros como prateleiras, isolamento acústico, almofadas de assento e partes estruturais no interior do automóvel. AMARASEKERA *et al.* (2009) mencionam que compósitos termoplásticos de Náilon 6 e fibras de curauá podem ser utilizados como visores contra o sol nos carros.

Como os compósitos estruturais da indústria civil necessitam resistir a carregamentos, uma vez submetidos à tração, compressão, impacto, fadiga e fluência, os compósitos com fibras naturais são tradicionalmente aplicados como revestimentos e materiais não estruturais devido a resistência mecânica e absorção de umidade. Porém, atualmente, novos materiais com fibras lignocelulósicas contínuas estão sendo estudados e fabricados para aplicações estruturais com alta resistência mecânica em tensão e compressão como fachadas, tanques, tubos, coberturas de longa extensão e membros estruturais de construção (AZWA *et al.*, 2013).

As fibras naturais como reforço em materiais compósitos têm sido utilizadas principalmente para a indústria de construção, com crescimento de 60% no EUA a cada ano e uma expectativa de incremento em uma razão de 10 a 22% por ano na indústria de fibras naturais (AZWA *et al.*, 2013).

As fibras naturais de origem vegetal apresentam grande diversidade sendo extraídas de diversas plantas, adaptadas a diferentes climas, o que torna viável sua produção a nível mundial. No Brasil, existem diversas fibras naturais entre elas: algodão, curauá, coco, banana, juta, piaçava e sisal (PAIVA & FROLLINI, 2000). Dentre estas, a fibra de curauá destaca-se pelo seu elevado módulo de elasticidade e alta resistência mecânica.

Em nosso país, as fibras de curauá são produzidas especialmente no estado do Pará, onde as comunidades as cultivam juntamente com outros cultivos, como: mandioca, legumes e feijão. Há alguns anos, na região do Lago Grande, no Pará, a pesca e a pecuária eram as únicas formas de economia das comunidades. Recentemente teve início a exploração comercial do curauá nessa região (CEAPAC, 2012).

O problema atual da utilização de fibras naturais como reforços em matrizes poliméricas é a baixa adesão interfacial devido ao caráter hidrofílico das fibras e hidrofóbico da maioria das matrizes poliméricas. Com isso, faz-se necessário a modificação superficial das fibras naturais para o aumento da compatibilidade com os polímeros.

1.2. Objetivos

Considerando a demanda crescente pela inserção das fibras de curauá em novas aplicações e mercados, este trabalho terá como objetivo avaliar o efeito de diferentes concentrações de tratamento alcalino e mecânico em fibras de curauá nas propriedades de laminados compósitos de matriz polimérica epóxi, no intuito de estimular o interesse da comunidade científica por essa fibra nativa da floresta tropical e mostrar que a fibra de curauá tem um grande potencial para a produção de compósitos poliméricos.

Objetivos específicos:

- Tratamento das fibras de curauá por tratamento alcalino/tração para melhorar a adesão fibra/matriz.
- Avaliação dos efeitos do tratamento nas propriedades das fibras de curauá.
- Analisar o efeito do tratamento das fibras sobre as propriedades dos compósitos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais Compósitos

Um compósito consiste em um material multifásico artificial ou natural constituído por uma matriz que pode ser um polímero, cerâmica ou metal, que sirva como meio agregante e outra fase chamada de fase dispersa ou reforço que atua agregada à matriz e que fornece normalmente grande parte das propriedades especiais do compósito (GIBSON, 1994).

Esse material exibe uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem de tal forma que é obtida uma melhor combinação de propriedades (MARINUCCI, 2011). As propriedades dos compósitos são resultantes das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas, da geometria da fase dispersa (forma, tamanho, distribuição e orientação) e da interface matriz/fibra. Por isso, ao se projetar um compósito, deve-se levar em consideração todos estes fatores citados com o objetivo de se obter um material estrutural aprimorado para a sua aplicação específica (GIBSON, 1994).

Os materiais compósitos podem ser classificados como particulados, onde os reforços encontram-se na forma de partículas (grandes ou dispersas) e fibrados (fibras contínuas ou descontínuas).

A diferença das duas subclassificações dos compósitos reforçados por partículas é relativa ao mecanismo de reforço. O reforço com partículas grandes ocorre através das interações partícula-matriz a nível macroscópico. As partículas

tendem a restringir o movimento da matriz na sua vizinhança e a matriz transfere parte da carga aplicada ao material para as partículas, uma vez que estas são mais duras e rígidas (SOBRINHO, 2009).

Aqueles em que a fase dispersa encontra-se na forma de fibra podem ser subclassificados de acordo com o comprimento da fibra, sendo fibras contínuas ou longas e com fibras descontínuas ou curtas. Os compósitos com fibras contínuas podem ser estruturados com fibras unidirecionais (UD) ou bidirecionais (BD). Já os materiais com fibras descontínuas propiciam a vantagem de oferecer resistência em quase todas as direções do laminado, sendo denominados quasi-isotrópicos (MARINUCCI, 2011).

Os compósitos reforçados com fibras contínuas encontram-se dentre os mais utilizados em aplicações estruturais principalmente devido a uma combinação favorável de baixa densidade e alto desempenho mecânico (NETO & PARDINI, 2006).

As características mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau segundo o qual uma carga aplicada é transmitida para as fibras pela fase matriz, o qual é determinado pela magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra/matriz. Um dado comprimento crítico de fibra é requisitado para que haja um satisfatório aumento da resistência mecânica e enrijecimento do material compósito (MARINUCCI, 2011). Além disso, segundo PAIVA & FROLLINI (2000), o limite de resistência de um compósito aumenta com a fração volumétrica de fibras.

GIBSON (1994) relata que quanto maior o comprimento da fibra, maior é a adesão devido a maior área interfacial fibra/matriz disponível para a transferência de carregamento. Caso não haja adesão necessária entre as fibras e a matriz, o reforço não é eficiente e a resistência mecânica pode ser prejudicada, pois a fibra pode atuar com um concentrador de tensões na matriz. Sendo assim, CHAWLA (1998) diz que a

molhabilidade da fibra pela matriz e o tipo de ligação entre matriz e reforço determinam as características da interface e como ela é afetada pela temperatura, difusão, tensão residual, entre outros fatores.

O material compósito é mais resistente quando a força aplicada é paralela à direção das fibras (direção longitudinal) e menos resistente quando é perpendicular (direção transversal). Na prática, a maioria das estruturas está submetida a cargas complexas, exigindo o uso de fibras orientadas em diferentes sentidos (SOBRINHO, 2009).

Compósitos estruturais consistem de uma estrutura sanduíche constituída de placas laminadas de alta resistência ligadas por um filme adesivo a um núcleo de configuração geométrica semelhante a um favo de mel. Estruturas sanduíche podem apresentar razão rigidez/peso extremamente elevada (GIBSON, 1994).

Os materiais compósitos possuem um enorme destaque no campo de materiais avançados devido as suas ótimas propriedades e vantagens tais como: baixa densidade, elevada rigidez, boa resistência térmica, baixo custo de produção, fácil processabilidade, etc (KERSTING, 2004). Os materiais poliméricos são os mais usados como matrizes em uma enorme gama de aplicações dos compósitos, devido a sua facilidade de fabricação e de seu custo (MARINUCCI, 2011).

2.2. Matriz Polimérica

Os compósitos poliméricos são materiais formados por uma matriz polimérica (resina) e um reforço. A função da matriz polimérica é dar forma geométrica, transferir o carregamento aplicado no material para as fibras, manter a orientação do reforço e protegê-los contra danos superficiais (abrasão mecânica ou reações com o ambiente), o que contribui no controle das propriedades do compósito (GIBSON, 1994;

MARINUCCI, 2011). Um polímero é definido como uma macromolécula composta por unidades repetitivas unidas por ligações covalentes (CANEVAROLO, 2010). Entre as vantagens do compósito polimérico estão: baixo peso, resistência à corrosão e ótima resistência mecânica (FARO, 2008). Em função das ligações covalentes entre as unidades repetitivas, os polímeros apresentam baixa condutividade térmica e elétrica (CANEVAROLO, 2010).

Os polímeros podem ser classificados de acordo com sua fusibilidade como termoplásticos ou termofixos (CANEVAROLO, 2010).

Nos termoplásticos, as cadeias estão unidas apenas por ligações secundárias, tais como ligações de hidrogênio e Van der Waals, as quais, sob o aumento de temperatura e pressão podem ser temporariamente quebradas, tornando os polímeros fluidos e moldáveis. Com o resfriamento, as moléculas podem adquirir nova conformação e as ligações secundárias são restauradas, dando uma nova forma ao polímero sólido (MALLICK, 2007). Portanto, um termoplástico é um plástico com capacidade de amolecer e fluir quando sujeito a um aumento de temperatura e pressão. Quando é retirado desse processo, o polímero solidifica em um produto com forma definida. Novas oscilações de temperatura e pressão causam o mesmo efeito de amolecimento e escoamento. Essa alteração é uma transformação física reversível (CANEVAROLO, 2010).

Nos polímeros termorrígidos (ou termofixos), ao contrário, as cadeias moleculares estão unidas entre si por ligações químicas primárias (reticulação ou ligações cruzadas), formando um sistema tridimensional rígido, infusível e insolúvel (MALLICK, 2007). Portanto, um termofixo é um plástico que com o aquecimento sofre o processo de cura (transformação química irreversível), resultando em um material rígido, infusível e insolúvel. Posteriores aquecimentos não alteram mais seu estado físico, mas podem degradá-lo (CANEVAROLO, 2010). Suas propriedades mecânicas

dependem da densidade de ligações cruzadas e das unidades moleculares que formam o sistema.

As resinas mais empregadas para a fabricação de compósitos são as resinas poliéster, epóxi e viniléster (MARINUCCI, 2011).

2.2.1. Resinas Epóxi

A resina epóxi consiste de uma rede de estrutura tridimensional. São polímeros caracterizados pela presença de pelo menos dois anéis de três membros conhecidos como epóxi, epóxido, oxirano ou etano epóxi (OZTURK *et al.*, 2001). O grupamento epóxi é um anel constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono (Figura 2.1).

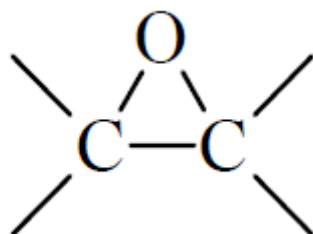


Figura 2.1: Grupo epóxi.

É possível saber a concentração total dos grupos epóxi, baseado na massa molar, o qual é explicitado por parâmetros conhecidos como “peso por epóxi” – do inglês “*weight per epoxy*” WPE – ou “peso equivalente em epóxi” – do inglês “*epoxy equivalente weight*”, EEW (KERSTING, 2004). Por meio deste parâmetro, é possível calcular a proporção de agente de cura necessário (ALMEIDA, 2005).

A resina epóxi mais comum é o diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA, que se origina da reação de condensação entre a epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi-propano) e o

bisfenol A [2,2-bis(4'-hidroxifenil) propano] (ALMEIDA, 2005). Sua molécula apresenta dois grupos epóxis, um em cada extremidade da molécula, conforme apresentado na Figura 2.2.

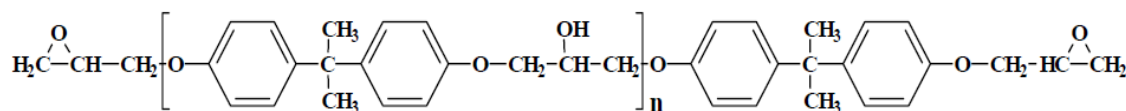


Figura 2.2: Estrutura química da resina epóxi DGEBA.

O excepcional desempenho da resina epóxi DGEBA é conferido pelo bisfenol-A, que proporciona rigidez e elevado desempenho em altas temperaturas, pelo grupo éter que promove resistência química e pelos grupos hidroxilas e epóxi, que possuem boas propriedades adesivas e reatividade com uma ampla variedade de agentes químicos de cura (OZTURK *et al.*, 2001).

A elevada resistência mecânica dos sistemas epóxi é obtida pela transformação da resina epóxi em sistemas tridimensionais insolúveis e infusíveis mediante da formação de ligações cruzadas durante a cura. Para isso, a resina epóxi é tratada com agentes de cura ou endurecedores.

A reação de cura da resina epóxi está relacionada com a abertura do anel epoxídico. Utiliza-se o termo cura para descrever o processo pelo qual a resina e o agente de cura são transformados em uma rede com alta densidade de reticulações. A seleção do agente de cura mais apropriado depende das propriedades físicas e químicas requisitadas, os métodos de processamento e as condições da cura (MAY, 1988). Além disso, MAY (1988) ainda cita que a escolha dos agentes de cura é de alta importância, uma vez que proporcionam uma imprescindível contribuição para as propriedades dos produtos reticulados, podendo influenciar no processo químico da

cura, a taxa de cura, densidade de reticulação, morfologia e, ocasionalmente, a tenacidade do material.

Os agentes de cura para resina epoxídica podem ser divididos em dois principais grupos: alcalinos e ácidos. Os agentes alcalinos englobam as bases de Lewis, amidas, poliaminas alifáticas primárias e secundárias, e outros compostos contendo nitrogênio. Os agentes de cura ácidos abrangem os ácidos de Lewis, fenóis, ácidos orgânicos, ácido carboxílico, tióis e anidrido (LEITE, 2011).

Entre os agentes de cura mais utilizados, pode-se destacar as aminas. Porém, segundo LEITE (2011), em algumas aplicações, o anidrido ácido é mais indicado em relação às aminas, uma vez que este fornece um longo tempo de vida, baixo pico exotérmico e menor contração do sistema polimérico na cura. O dietilenotriamina (DETA) é um agente de cura mais usual para epóxi DGEBA e sua quantidade influencia diretamente na extensão da reticulação, em geral, rigidez, resistência e temperatura de transição vítrea aumentam com o aumento da quantidade de reticulação, mas a tenacidade diminui (CHAWLA, 1998).

A cura das resinas termorrígidas pode ser feita nas temperaturas entre 5°C e 150°C, dependendo do agente de cura. As resinas conseguem resistir a temperaturas de até 220°C em ambiente seco e à 140°C em ambiente úmido. Após a cura, os sistemas epóxi apresentam uma pequena contração, em torno de 2% (FARO, 2008).

A resina epóxi apresenta excelentes propriedades para o uso em materiais compósitos como a boa adesão, a alta resistência química e mecânica, baixa absorção de umidade, boa resistência em ambientes corrosivos, menor contração na polimerização e facilidade de processamento (MARINUCCI, 2011, PAIVA & FROLLINI, 2000). CHAWLA (1998) faz uma comparação entre as resinas epóxis e as poliésteres, e menciona que apesar de mais caras, as resinas epoxídicas apresentam melhor resistência à umidade, mais baixa contração na cura (cerca de 3%) e mais alta

temperatura máxima de uso. MARINUCCI (2011) faz menção que a sua maior desvantagem em relação ao poliéster e viniléster é o preço.

LEITE (2011) cita que resinas epoxídicas foram excepcionalmente formuladas para uso prolongado em serviço a 180°C. Porém, CHAWLA (1998), menciona que, na década de 70, percebeu-se que a epóxi é susceptível a efeitos higrotérmicos e portanto, sua temperatura de uso foi limitada a 120°C.

FARO (2008) menciona que o comportamento mecânico das resinas epóxi é influenciado pela razão resina/catalisador (agente de cura) e também que com o uso de diferentes agentes de cura e condições de cura é possível variar a estrutura interna, e principalmente a densidade e natureza das ligações cruzadas sobre a deformação do material.

As resinas epóxi são propensas a serem frágeis e, quando submetidas a um dado impacto, podem fraturar com facilidade. A fragilidade das mesmas ocorre em consequência da formação de uma rede tridimensional de ligações cruzadas durante a cura. Esta estrutura química gerada na cura afeta a tenacidade e a estabilidade térmica do sistema. Os modificadores agem como extensores de cadeia, formando cadeias moleculares longas e baixa densidade de ligações cruzadas, aumentando a resistência ao impacto (SHIM & KIM, 1997).

2.3. Fibras Naturais

Com o aumento das preocupações ambientais e econômicas, o estudo de novos materiais, sobretudo de materiais de fontes renováveis para as indústrias civil, automotiva, de embalagens, naval e aeronáutica, tem aumentado, prevenindo maiores danos ao meio ambiente, pelo esgotamento cada vez maior das florestas (LEÃO *et al.*, 2000).

Tendo essa questão em pauta, o uso de fibras vegetais, também chamadas de lignocelulósicas, como agentes de reforço em compósitos poliméricos em substituição às fibras sintéticas, como fibras de vidro e carbono, está crescendo (SPINACÉ *et al.*, 2009). Com isso, polímeros termoplásticos podem ser usados com essas fibras para formar compósitos não estruturais e polímeros termofixos para, compósitos estruturais (PAIVA & FROLLINI, 2000).

As fibras vegetais podem ser reunidas em diversos grupos em função da sua forma de obtenção, como: sementes (algodão), líber (juta, linho, cânhamo), folhas (sisal, banana, curauá) e fibras de frutas (coco). As fibras naturais mais amplamente utilizadas no mundo são a fibra de curauá, sisal e juta (ORNAGHI JR *et al.*, 2011).

SPINACÉ *et al.* (2009) afirmam que a substituição de fibras sintéticas pelas fibras lignocelulósicas é favorável devido a características como: fonte abundante com rápida renovação, biodegradabilidade, baixo custo, não toxicidade, não abrasiva durante processamento, fácil processamento, alto grau de flexibilidade e baixa densidade associada com altas propriedades mecânicas. O uso das fibras naturais não consome a energia necessária para fundir e processar as fibras de vidro, com um consumo de menos 60% para sua produção em relação às fibras de vidro (AZWA *et al.*, 2013). SILVA & AQUINO (2008) ressaltam o ciclo quase fechado do CO₂ que previne o aumento do efeito estufa e a reutilização de resíduos agrícolas que reduz seu acúmulo no meio ambiente.

A principal desvantagem das fibras lignocelulósicas é a baixa temperatura de processamento. Uma vez que a temperatura máxima de processamento é limitada a 200°C, essas fibras são utilizadas em sua maioria em conjunto com matrizes termorrígidas, pois a cura dessas resinas ocorre a temperaturas inferiores (ARAUJO *et al.*, 2010). Outra desvantagem é a alta absorção de umidade em consequência da sua natureza hidrofílica que pode causar inchamento e com isso, prejudicar a estabilidade

dimensional do compósito em ambientes úmidos. Ainda levando em consideração o seu caráter hidrofílico, as fibras naturais são incompatíveis com a maioria dos polímeros que são hidrofóbicos, podendo dificultar a adesão interfacial da fibra com a matriz (SILVA & AQUINO, 2008), ocasionando uma transferência de tensão ineficaz na interface (KABIR *et al.*, 2012). AZWA *et al.* (2013) ainda relata como desvantagens baixa durabilidade, variação na qualidade e preço e limitação para alguns processos de fabricação.

Entre as fibras tropicais citadas nesta seção, uma é de particular interesse e será utilizada nesse projeto: a fibra de curauá, a qual será descrita na seção 2.4.

2.3.1. Composição Química das Fibras Naturais

As fibras lignocelulósicas são compostas por principalmente celulose (40 – 60%p), hemicelulose (20 – 40%p), lignina (10 – 25%p) e, em pequenas quantidades, pectina, ceras e minerais (GUTIÉRREZ *et al.*, 2012, SPINACÉ *et al.*, 2009). A Tabela 2.1 mostra a composição química em porcentagem de algumas fibras vegetais abundantes no país. As características destes compostos químicos e suas influências nas propriedades das fibras serão descritas a seguir.

Tabela 2.1: Composição química de algumas fibras vegetais (% peso)
(FROLLINI *et al.*, 2013, KABIR *et al.*, 2012, SILVA & AQUINO, 2008, SPINACÉ *et al.*,
2009; SATYANARAYANA *et al.*, 2007)

Componentes (%)	Curauá	Juta	Sisal	Côco	Bagaço de Cana-de-açúcar
Celulose	62,9 – 73,6	60 – 71,5	64,9 – 78	36 – 56,2	49,8 – 56,2
Hemicelulose	9,9 – 29,8	13,6 – 22,1	10 -29,7	17,8 – 19,2	16,8 – 29,7
Lignina	5,7 – 11,1	12 – 15,9	7,6 – 11	31,6– 45	19,7 – 25,3
Pectina	-	0,2	10	3 – 5,7	-
Ceras	-	0,5	2	-	-
Resíduos	0,5 – 0,9	1	0,4 – 2	0,6 – 1	0,5 – 1,1
Umidade	7,9 – 8,5	12,6 %	7 – 11	6,8 – 8,4	6 – 6,4

Celulose

A celulose é o elemento orgânico renovável e biodegradável mais abundante no mundo. É um polímero linear sindiotático formado por ligações glicosídicas β -1,4. A união de duas glicoses pelos carbonos 1 e 4 forma o dímero celobiose, que é a unidade básica de repetição da celulose (KLEMM *et al.*, 1998). A celulose possui um elevado grau de polimerização podendo chegar a 1200 (KLEMM *et al.*, 1998). Pode ser encontrada nas fibrilas de células vegetais, extraídas de fontes naturais como a madeira e fibras lignocelulósicas (CORRÊA *et al.*, 2010). A estrutura da celulose pode ser vista na Figura 2.3.

É o componente estrutural mais importante presente nas fibras naturais, encontrado na forma de microfibrilas cristalinas alinhadas ao comprimento da fibra (AZWA *et al.*, 2013). Esse componente concede resistência, rigidez e estabilidade estrutural a fibra (KABIR *et al.*, 2012).

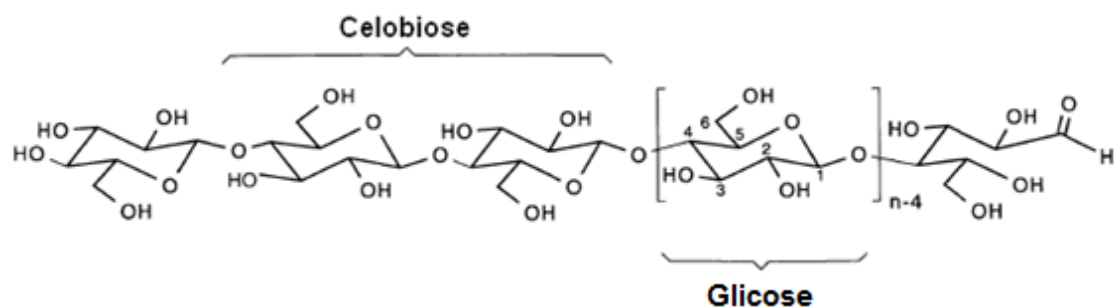


Figura 2.3: Estrutura da celulose.

A celulose nos vegetais é composta por regiões cristalinas e amorfas. A parte cristalina tem duas fases: Celulose I e Celulose II; sendo a primeira, mais presente. A celulose I apresenta conformação t-g (trans-gauche), enquanto que a celulose II é g-t ou uma mistura de t-g e g-t (KLEMM *et al.*, 1998).

Uma grande quantidade de grupos hidroxílicos é encontrada na celulose, gerando as propriedades hidrofílicas nas fibras naturais (SPINACÉ *et al.*, 2008). As cadeias dessa macromolécula se ordenam por ligações intermoleculares de hidrogênio geradas pela presença de átomos de hidrogênio e oxigênio, como pode ser visto na Figura 2.4 (KLEMM *et al.*, 1998). Com isso, pode ser resistente a hidrólise, tratamentos alcalinos fortes e agentes oxidantes, uma vez que retêm líquido no espaço intrafibrilar (AZWA *et al.*, 2013).

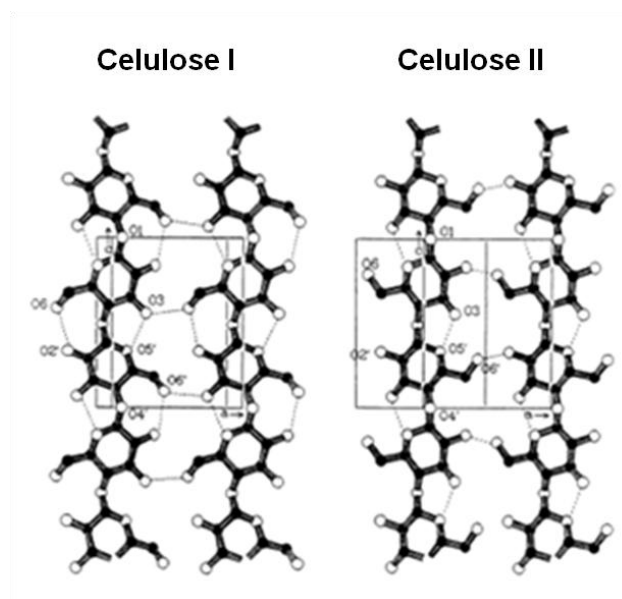


Figura 2.4: Ligações de hidrogênio na celulose (Adaptado de KLEMM *et al.*, 1998).

Hemicelulose

Esse composto é reportado como o segundo carboidrato mais abundante nas paredes celulares das plantas, depois da celulose. É constituído por um grupo homogêneo de diversos polissacarídeos de baixa massa molar com composição e estruturas dependentes de suas origens (Figura 2.5). A hemicelulose não é um tipo de celulose, diferenciando-se em três aspectos importantes. Primeiro, a hemicelulose é constituída por diferentes monossacarídeos (glicose, manose, galactose, arabinose e xilose), enquanto que a celulose por apenas um, a glicose. Além disso, a hemicelulose apresenta muitas ramificações, enquanto que a celulose é uma cadeia linear. Finalmente, a celulose apresenta grau de polimerização de 10 a 100 vezes maior do que a hemicelulose (THOMAS *et al.*, 2011).

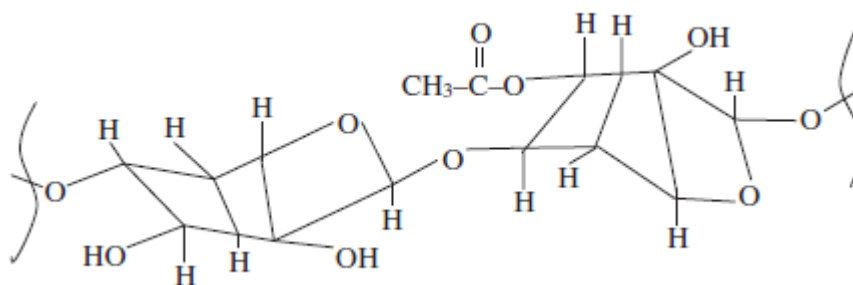


Figura 2.5: Estrutura da hemicelulose.

A hemicelulose é frequentemente citada como um componente da matriz, podendo ser encontrada na lamela média, a qual liga as paredes celulares das fibras. A região primária é mais espessa e rica em celulose (AKIN, 2010), ou seja, se liga fortemente às fibrilas de celulose através de ligações de hidrogênio, cementando-as (SPINACÉ *et al.*, 2009; AZWA *et al.*, 2013).

De acordo com SPINACÉ *et al.* (2009), este componente possui uma estrutura ramificada, totalmente amorfa. Devido a essa estrutura aberta contendo muitos grupos hidroxila e acetila, é parcialmente solúvel em água e higroscópica, sendo, então, a principal responsável pela absorção de umidade da fibra.

Esse componente é hidrofílico e pode ser facilmente hidrolisado por ácidos diluídos e bases.

Lignina

A lignina é um polímero termoplástico totalmente amorfo e altamente complexo constituído por um ou mais álcoois aromáticos (Figura 2.6). As estruturas químicas dos álcoois precursores majoritários da lignina são mostradas na Figura 2.7 (AKIN, 2010).

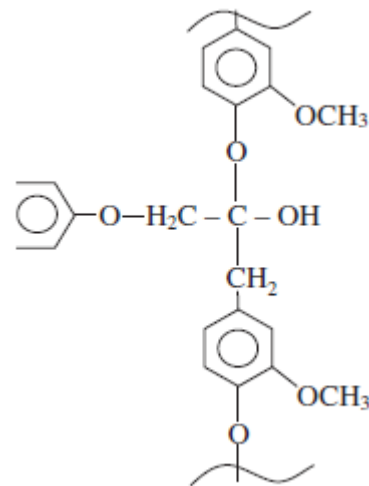


Figura 2.6: Estrutura da lignina.

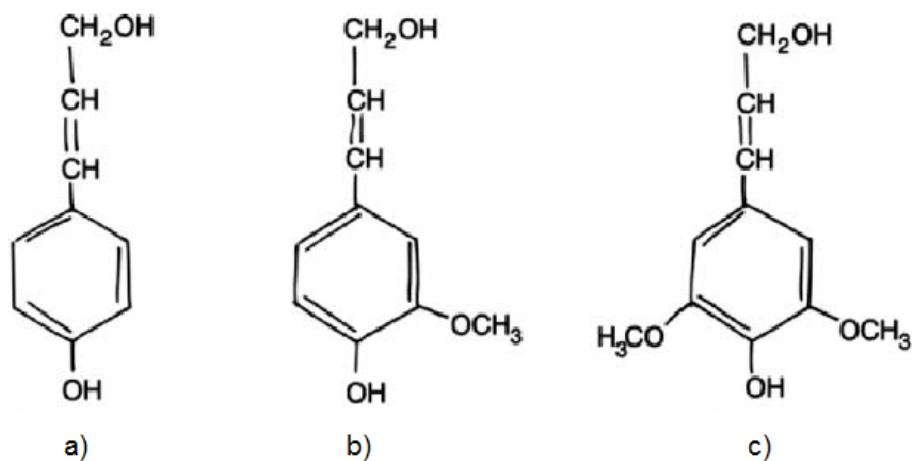


Figura 2.7: álcool: a) cumarílico, b) coniferílico e c) sinapílico.

A lignina forma ligações covalentes com a celulose e a hemicelulose e possui a menor absorção de água, pois auxilia no transporte de água, sendo hidrofóbica. Resiste contra ataques biológicos aos tecidos vegetais, hidrólise ácida. É responsável pela rigidez da fibra (SPINACÉ *et al*, 2009; AZWA *et al.*, 2013).

Pectina

A pectina é um polissacarídeo formado por ácido galacturônico, ramnose e galactose, sendo um variado grupo de substâncias associadas com as paredes celulares, assemelhando-se à hemicelulose. A pectina aparece geralmente em pequenas quantidades nos vegetais, estando situada em locais estratégicos, como entre os tecidos das fibras (AKIN, 2010). É responsável pela flexibilidade dos vegetais (THOMAS *et al.*, 2011, AKIN, 2010).

Ceras e Minerais

O teor de minerais nos vegetais é pequeno, não passando de 2% na maioria das fibras vegetais. Estes minerais são as cinzas resultantes da queima dos vegetais (AKIN, 2010). As ceras são constituídas por diferentes tipos de álcoois e encontradas na superfície das fibras, protegendo-as (AZWA *et al.*, 2013).

2.3.2. Estrutura das Fibras Naturais

A estrutura das fibras naturais pode variar de acordo com a planta que lhe deu origem, condições climáticas, tipo de solo, entre outros fatores. A Figura 2.8 apresenta a estrutura básica de fibras naturais, que são compostas por microfibrilas de celulose cristalina (longas cadeias de celulose), dispostas helicoidalmente ao longo do eixo da fibra em matriz amorfa de lignina e hemicelulose, que agrupadas são chamadas de fibrilas e formam as camadas das paredes celulares das fibras. A fibra possui uma estrutura complexa em que a parede celular é integrada por camadas múltiplas, sendo uma fina parede primária que é depositada durante o crescimento da célula envolvendo uma parede secundária formada por três camadas onde, em cada

camada, estão as microfibrilas helicoidais de celulose. É ressaltado que a espessura da camada média das paredes celulares secundárias é responsável pelas propriedades mecânicas da fibra. Pode ser encontrado nas fibras naturais o lúmen que torna a estrutura da fibra oca (AZWA *et al.*, 2013). O lúmen é a cavidade central oca da fibra, em torno da qual, centenas de microfibrilas são unidas (SILVA & AQUINO, 2008).

A quantidade de celulose aumenta da parede primária para a parede secundária. Já a quantidade de hemicelulose é a mesma em todas as camadas. O teor de lignina diminui no sentido da parede primária para a secundária (KABIR, 2012).

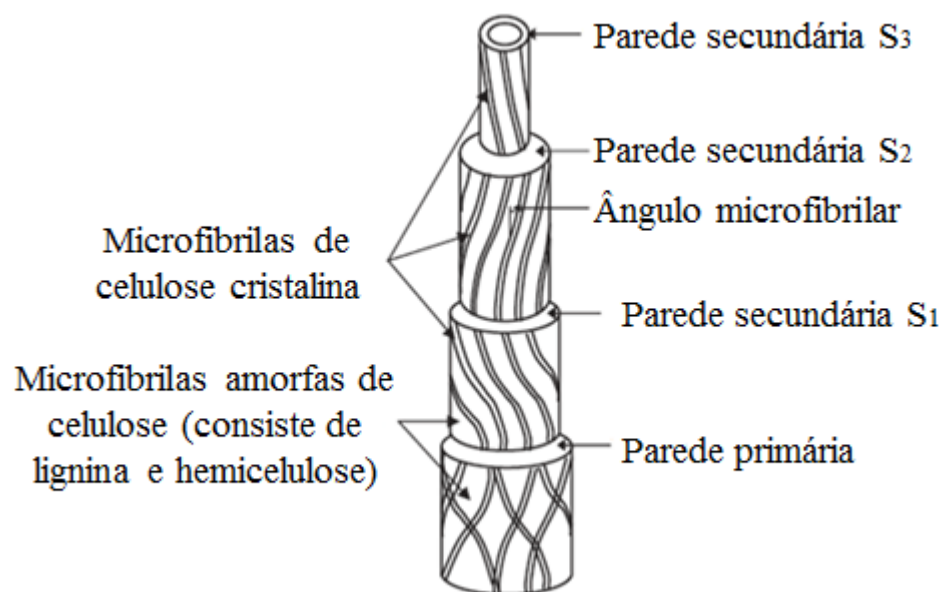


Figura 2.8: Estrutura de fibras naturais (Adaptado de KABIR, 2012).

Na Figura 2.9 são mostrados os 3 principais constituintes das paredes celulares das fibras lignocelulósicas que são: celulose, hemicelulose e lignina. A hemicelulose e lignina atuam como uma matriz em que as microfibrilas de celulose funcionam como fibras que possuem a própria geometria da célula.

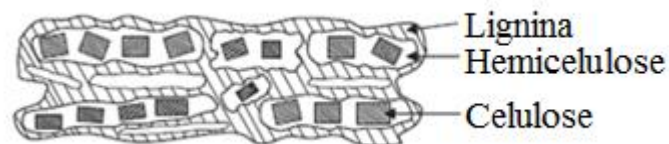


Figura 2.9: Representação dos principais constituintes da fibra vegetal

(Adaptado de KABIR, 2012).

A resistência das fibras aumenta com o aumento do teor de celulose e com a redução do ângulo em espiral relativamente ao eixo da fibra (THOMAS *et al.*, 2011).

A fase de reforço nas fibras naturais são as moléculas de celulose que são resistentes e longas. Essas moléculas de celulose se alinham formando longos e finos feixes que são as microfibrilas, possuindo em média de 10 – 30 nm. As microfibrilas estão imersas em uma matriz de hemicelulose ou lignina, formando assim o compósito natural (AZWA *et al.*, 2013, MARTINS, 2012).

O ângulo formado entre o eixo da fibra e as microfibrilas é chamado de ângulo microfibrilar, podendo variar de uma fibra para outra. (AZWA *et al.*, 2013, KALIA *et al.*, 2009). É responsável pela resistência mecânica da fibra devido ao comportamento altamente anisotrópico da celulose. Quanto menor o ângulo, maior a resistência e rigidez, enquanto que ângulo elevado leva a uma alta ductilidade (AZWA *et al.*, 2013, HOYOS *et al.*, 2012).

Na fibra também ocorre a presença de vazios caracterizando porosidade na fibra, levando a uma maior absorção de água (AZWA *et al.*, 2013).

As microfibrilas constituem a unidade estrutural básica da planta, a parede celular. Na maioria das fibras naturais, estas microfibrilas orientam-se em um ângulo para o eixo da fibra, chamado ângulo de microfibrilas, também conhecido por AMF. As propriedades mecânicas finais das fibras naturais são vinculadas ao ângulo microfibrilar (MARTINS, 2012, THOMAS *et al.*, 2011). As microfibrilas possuem em

torno de 10 – 30 nm de diâmetro e são compostas por cerca de 30 – 100 moléculas de celulose em conformação de cadeia estendida, fornecendo resistência para a fibra (KALIA *et al.*, 2009).

2.3.3. Propriedades das Fibras

As propriedades das fibras naturais são influenciadas por alguns fatores, tais como: variedade, colheita, maturação, grau de maceração (separação dos cascos), estrutura, ângulo microfibrilar, defeitos, composição química, modificação da fibra, técnicas de processamento, entre outros (AZWA *et al.*, 2013, KALIA *et al.*, 2009).

Teor de Umidade e Absorção de Água

As fibras vegetais absorvem água e são hidrofílicas (KABIR *et al.*, 2012).

SPINACÉ *et al.* (2009) dizem que o teor de umidade nas fibras vegetais depende das condições atmosféricas, tipo de fibra, idade, condição do solo em que a fibra cresceu e método de preservação. Esses mesmos autores relatam que o teor de umidade das fibras de curauá é de 9,16 a 12,09%p em condições atmosféricas normais. A determinação do teor de umidade, temperatura e tempo necessário para eliminar a umidade é de extrema importância para o processamento de compósitos, uma vez que, a umidade prejudica a adesão da fibra à matriz. Desse jeito, esses autores consideram que a 100°C ocorre evaporação da água e que, considerando o teor de 9,10%p de umidade, são necessários, 50 minutos de aquecimento a esta temperatura para secagem das fibras. O tempo para que as fibras reabsorvam o teor total de água é longo, porém, a taxa é alta, logo nas primeiras 25 horas.

KABIR *et al.* (2012) afirmam que as fibras apresentam ligações de hidrogênio (grupos hidroxilas O-H) entre as macromoléculas nas paredes celulares e outros grupos polares e quando a umidade do meio ambiente entra em contato com a fibra, essas ligações são quebradas, levando os grupamentos hidroxilas a formarem novas ligações de hidrogênio com a água, sendo a seção transversal da fibra o principal meio de acesso da absorção das moléculas de água SPINACÉ *et al.* (2009) dizem que a umidade incha a parede celular da fibra até essa parede celular saturar. A partir deste ponto, a umidade existe como água livre nos espaços vazios da fibra, mas não incha mais a fibra.

De acordo com SILVA *et al.* (2009), a absorção de água pode ser um processo reversível quando as moléculas de água são retidas em microfissuras ou vazios, sendo fácil a remoção dessas moléculas quando retirados das condições ambientais que levam a absorção. Porém, este processo é irreversível quando as moléculas de água formam ligações de hidrogênio ou ligações cruzadas com matrizes poliméricas.

AZWA *et al.* (2013) cita que a absorção de água interfere no grau de cristalinidade, na orientação cristalina, resistência mecânica, grau de inchamento, porosidade e que deve ser controlada para evitar falhas nos materiais compósitos causadas pelo inchamento da fibra. Além disso, afirma que a umidade presente durante a fabricação do compósito levará a uma processabilidade ruim e baixo desempenho mecânico, já que vai ocorrer uma transferência de tensão ineficiente da matriz para a fibra. Sendo assim, faz-se necessário a remoção de água das fibras antes da fabricação do compósito (KABIR *et al.*, 2012).

Propriedades Mecânicas

SILVA & AQUINO (2008) mencionam que os valores das propriedades mecânicas apresentam uma grande dispersão comum à fibra, provocada pela variação dimensional ao longo do comprimento e da diversidade da forma da seção transversal da fibra. Por outro lado, SPINACÉ *et al.* (2009) reportam que o comportamento tensão-deformação das fibras celulósicas é complexo e não pode ser descrito por um modelo de elasticidade linear simples. Ainda explicam que esse comportamento é derivado do fato das fibras apresentarem uma não uniformidade do ângulo das microfibrilas e outros defeitos na célula, influenciando os resultados dos testes mecânicos.

Diante de todos esses fatores, SILVA & AQUINO (2008) optaram por mostrar os valores mínimos e máximos das propriedades tratativas, como pode ser visto na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Diâmetro, Limite de resistência e Módulo de Young de algumas fibras naturais em comparação com a fibra de vidro. (Adaptado de SILVA & AQUINO, 2008)

Fibra	Diâmetro (µm)	Limite de resistência (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Curauá roxo	49–93	665–1300	20–33
Curauá branco	60–100	859–1404	20–36
Juta	200	393–773	26.5
Sisal	50–300	511–635	9.4–22
Côco	100–450	131–175	4–13
Vidro tipo E	8–14	1800–3000	72–83

Nesse estudo de SILVA & AQUINO (2008), as fibras testadas sofreram processo de cardagem (limpeza e separação dos fios). Pela Tabela 2.2, comparando as fibras de curauá branca e roxa, é possível perceber que possuem valores bem próximos de diâmetro e módulo de elasticidade, sendo apenas o limite de resistência da roxa um pouco superior à fibra branca. Além disso, observa-se que as fibras de

curauá exibem menor diâmetro e maiores valores de módulo de Young e de limite de resistência comparadas às fibras sisal, juta, coco, bambu (SILVA & AQUINO, 2008). Por conseguinte, as fibras de curauá são mais rígidas e resistentes do que as outras fibras lignocelulósicas (SPINACÉ *et al.*, 2009).

Propriedades Térmicas

KABIR *et al.* (2012) dizem que o conhecimento da estabilidade térmica das fibras lignocelulósicas é um quesito importante para a fabricação de materiais compósitos e suas aplicações.

Devido ao fato das fibras de curauá serem compostas por diferentes componentes como: celulose, hemicelulose e lignina, sua decomposição térmica ocasiona reações complexas, explicadas na literatura. A análise termogravimétrica investiga a estabilidade térmica do material e determina a temperatura máxima de aplicação do mesmo (SILVA & AQUINO, 2008).

TOMCZAK *et al.* (2007), observaram o comportamento da fibra de curauá em decomposição através de análise termogravimétrica (TG) em atmosferas de nitrogênio e oxigênio. Os autores relatam que no processo de decomposição da fibra, é possível identificar as regiões de degradação dos seus componentes. Acrescentam que na faixa de 200 – 290°C foi identificada a degradação da hemicelulose e na faixa 240 – 350°C da celulose. A lignina degradou entre 280 e 500°C.

2.4. Fibras de Curauá

O governo do Pará tem incentivado a implantação de novos projetos para aprimorar a utilização das fibras de curauá. Há cinco anos, existiu uma parceria com uma empresa do setor automobilístico para produzir tapetes de curauá. Para atender a demanda dessa matéria-prima foi criado um programa para incentivar a produção das fibras por pequenos agricultores, esperando-se que milhares de famílias de pequenos agricultores comecem a trabalhar com as mesmas. Dessa forma, o projeto permite a inclusão de agricultores em um processo que envolve tecnologias mais elevadas e que contribui para a estabilização do homem que trabalha no campo (SILVA & AQUINO, 2008).

A Petrobrás, em 2009, criou nessa região o projeto “Curauá – Fibra do Desenvolvimento”, através de uma cooperativa chamada Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária (CEAPAC, 2012), que beneficia 90 famílias de pequenos agricultores, das quais cerca de 65 estão diretamente ligadas ao cultivo da planta e as outras ao beneficiamento da fibra presente na planta para o artesanato, que já está sendo colocado no mercado (CEAPAC, 2012).

O Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária é uma organização da sociedade civil composta na forma de associação e sem fins lucrativos. Os alicerces principais de sua atuação junto às comunidades e organizações de pequenos produtores, artesãos e agroextrativistas são: a agroecologia, o associativismo e cooperativismo e o acesso a mercados. Vinculado a outros atores locais e parceiros importantes, desenvolve suas ações através de projetos que visam o investimento para a melhoria de renda das famílias envolvidas e o desenvolvimento local de forma integrada e sustentável. Os fundamentos da metodologia de trabalho do CEAPAC parte do acompanhamento pedagógico, a assistência técnica, o monitoramento e a gestão coletiva com foco em toda a cadeia produtiva (CEAPAC, 2012).

Antes de o projeto começar, os índios nativos da região já utilizavam as fibras dessa planta longa e dura para amarrar embarcações, fazer redes de pesca, cestaria e utensílios domésticos (CEAPAC, 2012).

No passado, a produção do curauá era feita de maneira bem rudimentar. Após a colheita das folhas, o produtor tinha que retirar as fibras com a ajuda de uma linha de náilon estendida em uma árvore, através do uso de um pedaço de pau chamado de “cacete” pelos produtores. Com esse utensílio, retiravam em média 3 a 5 kg por dia de fibra. Com a implantação de máquinas para a extração das fibras, em torno de 20 a 25 kg por dia podem ser retiradas para comercialização. É possível total aproveitamento do curauá, sendo que após o beneficiamento e secagem das fibras elas podem ser vendidas. Os resíduos são empregados como adubo orgânico e alimento das criações da região. Os fardos preparados pesam em média 12 kg, sendo o transporte feito em carros de boi, motos e bicicletas (CEAPAC, 2012).

O desenvolvimento do projeto levou à região algumas mudanças como: inclusão de pequenos produtores no trabalho, redução de abertura de novas áreas, pois a fibra pode ser plantada junto com outras espécies, valorização da mão-de-obra feminina, busca de novos mercados, melhoria das estradas ramais e vicinais que potencializam a melhoria da qualidade de vida da população do Lago Grande, bem como a chegada de energia (CEAPAC, 2012).

Curauá é uma planta da espécie *Ananas erectifolius* originária da região da Amazônia no Brasil pertencente à família do abacaxi/bromélias. Os índios da região utilizavam esta fibra desde a era pré – Colombiana para fazer redes (SILVA & AQUINO, 2008). Desde 1993, foi admitida comercialmente pela indústria automotiva brasileira para fazer almofadas de assento e painéis para carros, ônibus e caminhões (TOMCZAK *et al.*, 2007).

Segundo SILVA & AQUINO (2008), o caule da planta pode alcançar até 1,5 m de comprimento com folhas verticais, 5 cm de largura e cerca de 0,5 cm de espessura. SPINACÉ *et al.* (2009) ainda acrescentam que suas folhas são duras, rígidas e possuem superfícies planas, como pode ser visto na Figura 2.10.



Figura 2.10: Curauá.

Além da indústria automotiva, por ser flexível e resistente, a fibra de curauá pode ser utilizada como matéria-prima nas indústrias têxtil, produção de sacos, fios, bolsas e ainda, a toxina encontrada no soro da planta pode ser usada para a produção de bactericidas (SPINACÉ *et al.*, 2009, SILVA & AQUINO, 2008).

Agricultura

O cultivo da curauá ocorre na região Norte do Brasil, mais precisamente no Estado do Pará, sob condições semi-áridas em solo plano, necessitando de 2.000 mm ou mais de precipitação anual de chuva. Após um ano da sua plantação, folhas maduras podem ser colhidas manualmente para a extração da fibra (TOMCZAK *et al.*, 2007).

De acordo com SILVA & AQUINO (2008), existem quatro tipos de plantas: branca, roxa, vermelha e branca brilhante, sendo mais comumente encontradas as curauás roxas (com folhas roxo-avermelhadas) e as brancas (com folhas verdes claro). Esta última possui menor crescimento do que as roxas.

TOMCZAK *et al.* (2007) relatam que em torno de 10.000 plantas podem ser plantadas em um hectare (10.000 m²), levando-se em consideração que cada planta produz cerca de 50 – 60 folhas por ano, perfazendo um total de 60 toneladas de folhas ou 3,6 toneladas de fibra natural. Quando as folhas atingem oito meses de cultivo, podem gerar cerca de 8% de fibras em peso seco.

Processamento e extração das fibras

O processamento das fibras é feito por meio do desfibramento das folhas, continuado por secagem, amolecimento e clareamento das fibras manual ou mecanicamente (SILVA & AQUINO, 2008).

O processo de extração das fibras começa com a lavagem e, então, são batidas com o uso de uma haste para serem separadas do fardo. As fibras dessas folhas são extraídas por um processo rudimentar chamado “forca” (cabide). Porém, nos dias atuais, elas podem ser extraídas por um equipamento chamado “perquita”, podendo alcançar um teor de 5 a 8% de fibras e gerando um resíduo chamado de mucilagem, utilizado como comida de animal ou adubo orgânico (TOMCZAK *et al.*, 2007).

Morfologia/Microestrutura

SILVA & AQUINO (2008) estudaram a morfologia da fibra de curauá bruta e após processo de cardagem da fibra para limpeza dos resíduos e separação dos fios. Após o processo de cardagem, é observado um maior grau de fibrilação das fibras, tornando as superfícies mais rugosas, o que poderia levar a uma maior adesão na interface fibra/matriz. Observou-se também a remoção de impurezas que originalmente estavam presas às fibras. Em contrapartida, deve-se tomar cuidado no processo de cardagem, pois um alto grau de fibrilação também pode comprometer a resistência mecânica da fibra.

Neste mesmo estudo, observando-se microestrutura da seção transversal de um compósito de resina poliéster e fibras contínuas de curauá, verificou-se que a seção transversal da fibra não era totalmente circular, mas possuía diferentes formas. Ademais, foi possível ver o lúmen de algumas fibras (SILVA & AQUINO, 2008).

TOMCZAK *et al.* (2007) calcularam o grau de cristalinidade das fibras de curauá em condições originais por difração de raios-x e encontraram um valor de 66,3%.

Diâmetro e Densidade

SPINACÉ *et al.* (2009) fizeram um estudo de caracterização das fibras de curauá e reportaram uma densidade de 1100 kg/m^3 , calculada por picnometria com gás Hélio, sendo mais baixa que a densidade das fibras de vidro. A autora e seus colaboradores ainda descrevem que o diâmetro da fibra varia de 20 a $130 \text{ }\mu\text{m}$ ao longo do seu comprimento com um diâmetro médio de $60 \text{ }\mu\text{m}$.

2.5. Adesão e Interface Carga/Matriz

A adesão se caracteriza pela manifestação de forças intermoleculares atrativas de substâncias e superfícies. Alguns dos fatores que qualificam a natureza da adesão em compósitos são: a presença de grupos funcionais nas superfícies da fibra gerados por algum tratamento superficial, orientação, morfologia da carga, constituição química da matriz, arranjo geométrico das fibras, entre outros (MARINUCCI, 2011; NETO & PARDINI, 2006).

Nas fibras lignocelulósicas são encontradas várias ligações de hidrogênio devido a grande quantidade de grupos hidroxilas (OH) presentes entre as macromoléculas na parede celular da fibra que as tornam hidrofílicas, provocando absorção de umidade. Com isso, a umidade presente na atmosfera entra em contato com a fibra principalmente pela seção transversal e quebra as ligações de hidrogênio. Então, os grupamentos hidroxila formam novas ligações de hidrogênio com as moléculas de água. A incompatibilidade da fibra hidrofílica com a matriz hidrofóbica faz com que ocorra um inchaço dentro do compósito, causando o enfraquecimento da força das ligações na interface, provocando instabilidade dimensional e baixas propriedades mecânicas no material. Sendo assim, faz-se necessário a remoção da umidade da fibra por meio de tratamentos químicos (KABIR *et al.*, 2012).

Modificações superficiais em materiais podem ser medidas por métodos como: ângulo de contato, força de adesão e energia livre de superfície. O conhecimento de interfaces em compósitos descreve o seu comportamento mecânico. As propriedades mecânicas e os mecanismos de falha em compósitos tendo fibras como reforços podem estar ligados as propriedades do reforço e matriz, fração volumétrica de fibras, orientação e comprimento das fibras e propriedades da interface do material (MARINUCCI, 2011, NETO & PARDINI, 2006).

Existem modelos que representam o mecanismo de adesão presente no material, baseado na microestrutura. São eles interdifusão, atração eletrostática, ligação química, sinterização reativa e adesão mecânica (MARINUCCI, 2011, NETO & PARDINI, 2006).

2.5.1. Interdifusão

Ocorre ligação na interface de duas superfícies pela interdifusão de átomos ou moléculas. A adesão decorre do entrelaçamento molecular, número de moléculas que participam da ligação e da resistência da ligação molecular (MARINUCCI, 2011, NETO & PARDINI, 2006).

2.5.2. Atração Eletrostática

Esse mecanismo dá-se pela força de atração entre diferentes cargas eletrostáticas dos constituintes na interface. A adesão dependerá da densidade de carga nas superfícies dos constituintes (MARINUCCI, 2011, NETO & PARDINI, 2006).

2.5.3. Ligação Química

É a teoria de adesão mais notória e bastante utilizada para compósitos com matrizes poliméricas. A ligação ocorre entre um grupamento químico na superfície da fibra e um grupo compatível presente na matriz. A adesão é dependente do número e tipo de ligações, por reações termicamente ativadas (MARINUCCI, 2011, NETO & PARDINI, 2006).

2.5.4. Sinterização Reativa

Esse mecanismo é encontrado em compósitos de matrizes metálicas pela reação que ocasiona na formação de novos compostos nas interfaces. Ocorre transferência de átomos por um ou todos os constituintes para a região próxima à interface, controlada por difusão (MARINUCCI, 2011, NETO & PARDINI, 2006).

2.5.5. Adesão Mecânica

Essa teoria pode ser associada ao que foi elaborado neste trabalho e é baseada no ancoramento mecânico na interface do compósito, dado pela rugosidade superficial da fibra e pela presença de poros, ou seja, a resistência ao cisalhamento depende significativamente do grau de rugosidade da fibra. Outro fator é a ocorrência de tensões internas ou residuais nos compósitos originadas no processo de fabricação, em razão da contração da matriz e das diferenças de expansão térmica entre fibra e matriz (MARINUCCI, 2011, NETO & PARDINI, 2006).

2.6. Tratamentos de Superfície

O principal problema do uso de fibras naturais em matrizes poliméricas é que essas fibras são hidrofílicas e as resinas poliméricas são hidrofóbicas. Com isso, a adesão interfacial é prejudicada podendo causar ineficiência na transferência de tensão da matriz para a fibra. Torna-se necessário, portanto, a modificação das superfícies das fibras para aumentar a adesão (KABIR *et al.*, 2012).

Em contraste ao caráter hidrofílico das fibras naturais, a compatibilidade entre o material lignocelulósico e a matriz polimérica é de grande importância para determinar as propriedades do compósito. Com o objetivo de aprimorar a adesão da fibra à matriz e reduzir a absorção de água, a superfície da fibra pode ser modificada por métodos físicos ou químicos (SPINACÉ *et al.*, 2009). Destacam-se alguns métodos como: tratamento por plasma frio, tratamento alcalino (mercerização), silanização, acetilação, adição de agentes de acoplamento, etc (PAIVA & FROLLINI, 2000). Esses tratamentos têm sido referidos para promover fibrilação, modificar a superfície da fibra, aumentar a rugosidade, mudar a polaridade e aptidão de absorção de água. A fibrilação é importante, uma vez que, aumenta a razão de aspecto da fibra, que se tornará um melhor reforço (GUTIÉRREZ *et al.*, 2012).

PAIVA & FROLLINI (2000) destacam que as fibras lignocelulósicas são altamente polares devido aos grupamentos hidroxilas fortemente polarizadas na estrutura, enquanto que as matrizes poliméricas são de natureza apolar. Acrescentando, KIM & NETRAVALI (2010) relatam que a resistência e rigidez das fibras naturais dependem principalmente do seu teor de celulose, fazendo-se necessária a remoção da lignina e hemicelulose para melhores propriedades dessas fibras. Com isso, são requeridas modificações na superfície das fibras para aumentar a adesão à matriz.

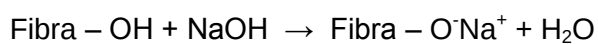
Existem métodos físicos como o plasma frio, tratamento com descargas elétricas e radiações gama. Os tratamentos químicos são mais diversificados podendo ser com soluções alcalinas, permanganatos, adição de agentes de acoplamento (PAIVA & FROLLINI, 2000).

O tratamento alcalino com solução de hidróxido de sódio (NaOH) é um dos métodos mais baratos e favorável ao meio ambiente de forma que melhora as propriedades mecânicas e a adesão interfacial das fibras nos compósitos. Além de

não precisar de quaisquer produtos químicos orgânicos tóxicos (KIM E NETRAVALI, 2010).

2.6.1. Tratamento Alcalino

O tratamento alcalino mais comum é realizado com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) (Esquema 2.1). Durante este tratamento, a hemicelulose e a lignina são eliminadas parcialmente, resultando no aumento da fração de celulose, o que é importante, pois ela é a principal responsável pela resistência mecânica da fibra (KIM & NETRAVALI, 2010). Esse processo é dependente da concentração da solução alcalina, temperatura, tempo de tratamento e da tensão aplicada ao material durante o tratamento (PAIVA & FROLLINI, 2000). A tensão aplicada ao material pode ser tracionamento ou alongamento dos fios da fibra, que origina mudanças na estrutura física interna e na superfície das fibras naturais, as quais podem aumentar a ligação mecânica da matriz polimérica com a fibra (FARUK *et al.*, 2012). KIM & NETRAVALI (2010) relatam que a tensão durante o tratamento diminui a contração da fibra e o ângulo microfibrilar, alinhando-o ao longo do eixo da fibra. Acrescentando, BLEDZKI & GASSAN (1999) discorrem que quando as fibras são tracionadas ocorre um rearranjo das fibrilas ocasionando um compartilhamento de carga mais homogêneo, sucedendo em maiores tensões nas fibras.



Esquema 2.1 – Tratamento Alcalino de Fibras Naturais (KALIA *et al.*, 2009).

PAIVA & FROLLINI (2000) afirmam que a tensão superficial e a molhabilidade das fibras mercerizadas é mais elevada, melhorando a ligação interfacial entre a superfície rugosa da fibra e a matriz devido à redução do diâmetro dos feixes de fibras,

aumentando assim, a razão de aspecto e a superfície de contato. Como consequência, haverá aumento da molhabilidade entre os componentes do material compósito (KALIA *et al.*, 2009).

Os autores KABIR *et al.* (2012) explicam que a adição de solução de NaOH transforma a celulose cristalina com alto grau de orientação e empacotamento em regiões amorfas, ou seja, as moléculas de celulose são separadas suficientemente para a entrada de moléculas de água. Os grupamentos hidroxilas presentes entre as moléculas são quebrados e reagem com as moléculas de água e as moléculas restantes reagem com a fibra e ficam entre as cadeias de celulose. Com isso, ocorre a redução de grupos hidroxilas hidrofílicos e remoção de lignina, hemicelulose, ceras e óleos, aumentando a resistência da fibra à absorção de umidade. Em consequência a esse fato, a superfície da fibra torna-se mais uniforme devido à eliminação de microvazios, além da diminuição do diâmetro da fibra que leva a um aumento da razão de aspecto.

Sendo assim, a superfície da fibra é aumentada e a adesão da fibra com a matriz é melhorada, promovendo melhor transferência de tensão da matriz para a fibra. A Figura 2.11 ilustra a estrutura da fibra antes e após tratamento alcalino.

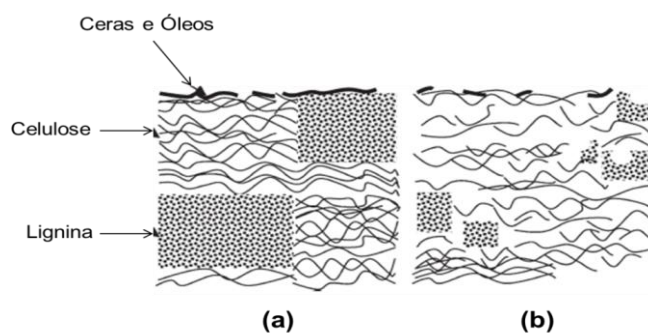


Figura 2.11: Estrutura de fibras (a) não tratadas e (b) alcalinizadas (Adaptado de KABIR, 2012).

d' ALMEIDA *et al.* (2005) fizeram um estudo de tratamento de fibras de curauá por tratamento alcalino. Estes autores colocaram as fibras imersas por 1 hora, a temperatura ambiente, em soluções aquosas com 2, 5, 10 e 15% em peso de NaOH. Em seguida, lavaram em água corrente e deixaram em imersão em água destilada por 48 horas. Os autores observaram que o tratamento promoveu a remoção da hemicelulose e lignina e por meio de microscopia eletrônica de varredura que houve a desfibrilação decorrente da remoção da lignina e concluíram que ocorreu o aumento de área superficial das fibras que podem levar a uma maior adesão da fibra-matriz.

GOMES *et al.* (2007) produziram laminados biocompósitos de matriz termoplástica de policaprolactana (PCL) e amido de milho com fibras de curauá tratadas por imersão em solução de NaOH 10% em peso por 2 horas a temperatura ambiente e com fibras sem tratamento. Esses autores observaram que a deformação na ruptura dos compósitos com fibras tratadas foi de duas a três vezes, maior do que nos compósitos com fibras não tratadas.

MARTINS (2012) produziu laminados compósitos de resina poliéster com fibras de sisal tratadas com solução de NaOH (0, 0,5, 1, 2 e 4%) e tracionamento com força de 5 N / grama de fibra durante 30 minutos e com solução de NaOH a 1% sem tracionamento. Foi observado que para os compósitos com fibras tratadas, houve um aumento da resistência a flexão e do módulo de elasticidade. O autor associou este resultado à remoção da lignina e da hemicelulose das fibras durante o tratamento. Foi observado também, que com o tracionamento das fibras houve um aumento da cristalinidade da celulose presente nas fibras, resultando em um material com maior resistência mecânica e módulo de elasticidade.

GODA *et al.* (2006) estudaram o efeito da mercerização nas propriedades de tração da fibra natural de rami. A fibra de rami sofreu um tratamento alcalino com solução de NaOH 15% durante 2 h a temperatura ambiente sob tração de 0,049 e

0,098 N. Os resultados revelaram que a resistência à tração da fibra de rami tratada foi cerca de 4 – 18% maior do que a fibra não tratada. Porém, o módulo de Young das fibras tratadas diminuiu, afetado pela condição química, onde não houve lavagem das fibras, aumentando o diâmetro das fibras por excesso de reação, segundo os autores. Além disso, a deformação na fratura da fibra tratada foi aumentada, passando a ser de duas a três vezes, maior do que a fibra não tratada.

KIM & NETRAVALI (2010) fizeram um estudo de compósitos de matriz de proteína de soja com fibras de sisal. As fibras de sisal foram tratadas com solução de NaOH 2M, a temperatura ambiente, por 2 horas, sob tração. Eles reportam que houve uma melhora de 12,2% em fratura e 36,2% em rigidez para os compósitos com fibras tratadas com solução alcalina em comparação aos compósitos com fibras não tratadas.

BACHTIAR *et al.* (2008) utilizaram a técnica de laminação manual para produzir laminados compósitos de epóxi com fibras de palmeira. As fibras foram tratadas com solução de NaOH nas concentrações de 0,25 M e 0,5 M em 3 diferentes tempos de imersão (1h, 4 h e 8 h). Os autores relatam que os resultados de resistência à tração foram incoerentes, uma vez que, os tratamentos das fibras não foram eficazes na melhoria da adesão interfacial fibra/matriz. No entanto, os compósitos de fibras tratadas apresentaram módulo de elasticidade superior aos compósitos de fibras não tratadas.

2.7. Métodos de Fabricação de Compósitos

No projeto de um material compósito, a escolha do processo de fabricação está ligada ao tipo de produto que se deseja fabricar, assim como às propriedades que se deseja alcançar para que possam atender ao desempenho esperado. Deve-se levar

em consideração os materiais constituintes do compósito, principalmente a natureza da matriz (GIBSON, 1994, MARINUCCI, 2011).

Para fabricar compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas que atendam a determinadas especificações de projeto, as fibras devem estar distribuídas uniformemente no interior da matriz (MARINUCCI, 2011).

Os métodos de fabricação de materiais compósitos dividem-se em processos de molde aberto e de molde fechado, os quais diferenciam-se na qualidade do acabamento das superfícies da peça fabricada e no número de moldes utilizados. Na utilização de molde aberto podem ser obtidos materiais com acabamento liso e uniforme em apenas uma das faces da peça, com utilização de apenas um molde. Com a utilização do molde fechado é possível obter-se peças com acabamento liso nas duas faces, pois ocorre a aplicação de um par de moldes chamados macho e fêmea (MARINUCCI, 2011; NETO & PARDINI, 2006).

Compósitos de matriz polimérica podem ser fabricados por diversos métodos; dentre eles destacam-se: pultrusão, moldagem por transferência de resina (RTM), moldagem por injeção, moldagem por compressão, spray-up, enrolamento filamentar e laminação manual (GIBSON, 1994).

2.7.1. Laminação Manual (Hand-Lay-Up)

A laminação manual (hand lay-up) qualifica-se por ser um método simples de fabricação de um compósito e mais utilizado mundialmente, não envolvendo nenhum investimento em equipamentos (MARINUCCI, 2011; NETO & PARDINI, 2006).

A primeira etapa durante a laminação manual consiste em aplicar um desmoldante sobre a superfície onde será confeccionado o laminado para a remoção

da peça após o processo de cura. Posteriormente, consiste na disposição do reforço com orientações predeterminadas que será impregnado pela resina, no estado líquido e com viscosidade adequada, sobre o molde definido de forma que, sucessivas aplicações de camadas de resina e de fibras intercaladas são feitas até que se atinja a espessura desejada para o material (MARINUCCI, 2011; NETO & PARDINI, 2006) (Figura 2.12).

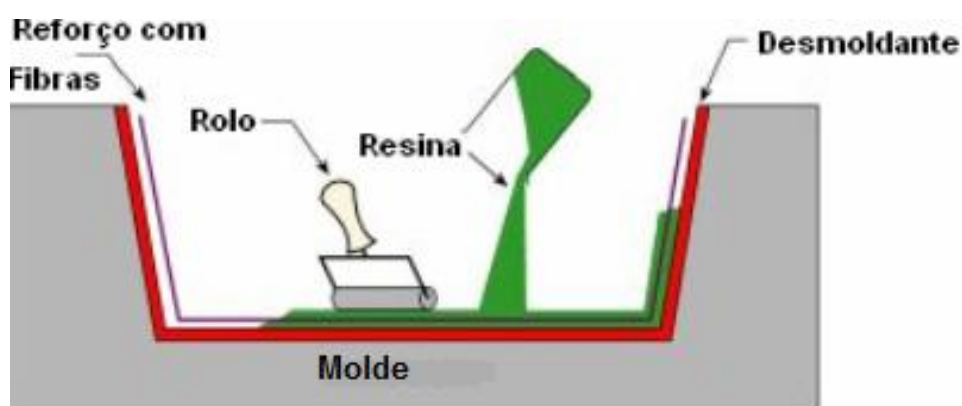


Figura 2.12: Representação do processo de laminação manual (Adaptado de SP Systems – Guide to Composites).

Na etapa de adição de cada camada de fibra, é feita uma compactação com o auxílio de um rolo, pincel ou espátula para que se tenha um material com uma espessura uniforme e para minimizar a presença de vazios (SOBRINHO, 2009).

Nesse trabalho, foi utilizada a técnica de laminação mecânica (Figura 2.13). Essa técnica consiste na passagem de fibras dispostas no sentido unidirecional por dois rolos que irão comprimir as fibras junto com a matriz polimérica. Após esse processo, o material compósito é curado e formado. A espessura do laminado pode ser controlada pela distância entre os rolos compressores.

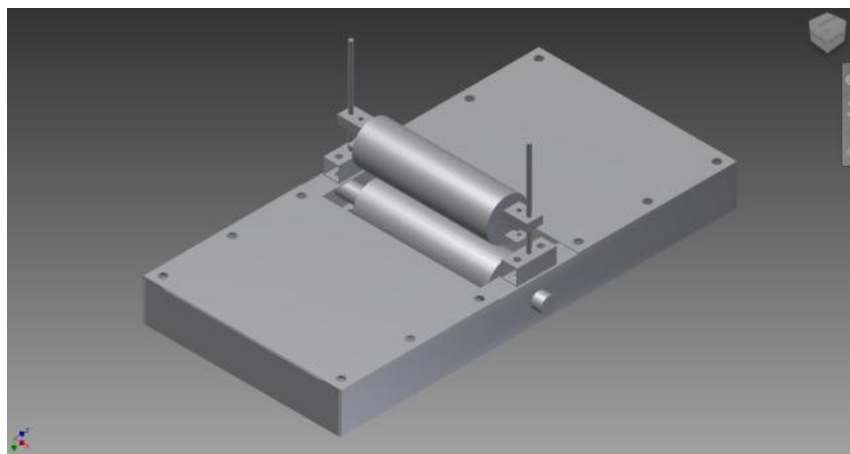


Figura 2.13: Laminação mecânica (MARTINS, 2012).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Materiais utilizados

Materiais	Fabricante
Fibras de Curauá	CEAPAC, Pará
Resina Epóxi MC 130	Epoxyfiber IND. E COM. LTDA
Endurecedor FD 154	Epoxyfiber IND. E COM. LTDA
Ácido Clorídrico (HCl)	Vetec Química Fina LTDA
Hidróxido de Sódio (NaOH) P.A.	Vetec Química Fina Ltda.

A resina MC 130 utilizada foi a diglicidil éter de bisfenol A, também chamada de DGEBA, originária da reação entre a epicloridrina e bisfenol A. O endurecedor FD 154 é denominado pelo fabricante como aduto de amina cicloalifática.

3.2. Limpeza das Fibras

As fibras como recebidas foram separadas manualmente buscando maior homogeneidade e foram removidos os resíduos presentes.

3.3. Tratamento das Fibras

Foi feito o tratamento alcalino das fibras de curauá com solução de NaOH nas concentrações 0,25, 0,5, 1 e 2% (p/v) juntamente com o tracionamento utilizando uma força de 5N para cada 1g de fibra com 1 m de comprimento. O tratamento foi feito à temperatura ambiente por 30 min. Em seguida, as fibras tratadas foram neutralizadas com HCl até que o pH da solução se aproximasse de 7 e, após, lavadas em água corrente. Após essas etapas, foram secas à temperatura ambiente (Figura 3.1). Esses parâmetros utilizados foram baseados no trabalho de MARTINS, 2012.

A neutralização foi efetuada para eliminar resíduos de NaOH das fibras e viabilizar o descarte do efluente diretamente na rede de esgoto. Após retiradas do tanque, as fibras foram lavadas em água corrente para a retirada de impurezas.

Foram obtidas amostras denominadas FST, F025, F050, F1 e F2 para fibras sem tratamento e tratadas com 0,25, 0,5, 1 e 2%, respectivamente.

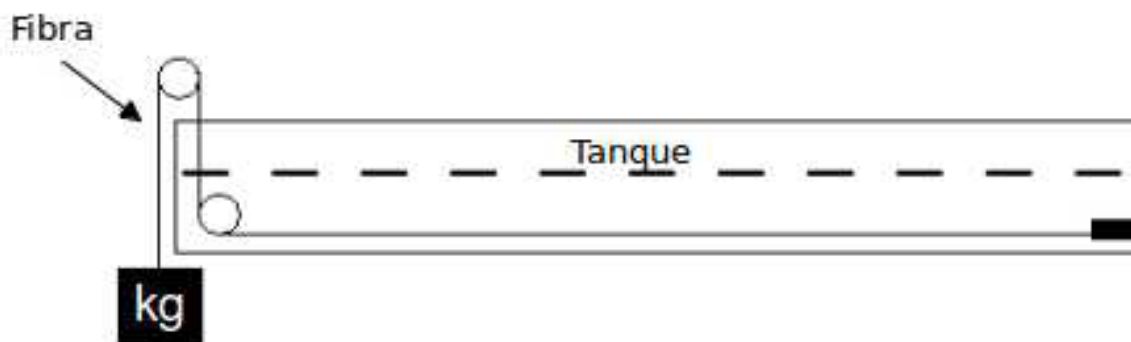


Figura 3.1: Representação do tratamento alcalino das fibras (MARTINS, 2012).

3.4. Caracterização das Fibras

3.4.1. Difração de Raios-X

A avaliação do padrão de difração das amostras FST, F025, F050, F1 e F2, foi realizada em um difratômetro de raios-X Shimadzu, mod. 6000, operando com tensão de 30kV, corrente de 30 mA e fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm). Foi efetuada uma varredura contínua com 2θ entre 5° e 50° , a uma velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. O índice de cristalinidade da celulose foi calculada pelo método SEGAL (Eq. 3.1) (SEGAL *et al.*, 1959).

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad \text{Eq.3.1}$$

Onde, I_c é o índice de cristalinidade da celulose, $I_{(002)}$ a intensidade máxima do pico correspondente ao plano (002) e I_{am} a intensidade da parte amorfa, que se considera a intensidade mínima entre os picos de difração dos planos (002) em $2\theta = 22^\circ$ e (101) em $2\theta = 16^\circ$ (SEGAL *et al.*, 1959).

3.4.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras FST, F025, F050, F1 e F2 foram picotadas e a presença de lignina e hemicelulose nas fibras antes e após a modificação foi verificada por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise foi realizada em um equipamento Nicolet 6700 (ThermoScientific) com cristal de ZnSe e

acessório de reflectância total atenuada (ATR), entre 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras por amostra.

3.4.3. Densidade das Fibras

A densidade das amostras secas FST, F025, F050, F1 e F2 foi determinada utilizando o ensaio de picnometria a gás, com gás de Hélio (He), de acordo com o procedimento descrito em (SPINACÉ *et al.*, 2009).

Através de um picnômetro a gás, determina-se o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás em uma câmara de volume conhecido. O hélio é o gás mais utilizado, pois além de inerte, penetra facilmente nos poros da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, possibilitando, assim, determinar o volume do sólido com mais precisão (SILVA, 2010).

As fibras não tratadas e tratadas foram secas a 100°C por 1 hora, conforme pedido pelo equipamento de análise. A densidade das fibras secas foi determinada usando um picnômetro de gás Hélio (Quantachrome Ultrapycnometer 1000). Foram conduzidas 5 medições de cada amostra a 23°C.

3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica da superfície da seção longitudinal das amostras FST, F025, F050, F1 e F2 foi conduzida em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM (modelo 6460 LV) com uma voltagem de aceleração de 15 e 20 KV. No preparo das amostras para o MEV, as fibras longitudinais foram presas com uma fita dupla-face

condutora em uma placa de alumínio. Em seguida, foi realizada deposição de ouro para tornar a superfície das fibras condutoras.

3.4.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

Essa análise foi utilizada para o estudo da estabilidade térmica das fibras de curauá para as diferentes condições de tratamento alcalino. As amostras FST, F025, F050, F1 e F2 foram cortadas em tamanhos entre 1 e 3mm. Para a análise, as amostras apresentaram massa entre 1 e 5mg. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min até 800°C em atmosfera de Nitrogênio. Foi utilizado o analisador termogravimétrico Perkin Elmer (Modelo Pyrus 1).

3.4.6. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de Baixo Campo (RMN ^1H)

A técnica de RMN de estado sólido (Ressonância Magnética Nuclear) foi utilizada para verificar o tempo de spin-rede (relaxação) (T_{1H}) das amostras FST, F025, F050, F1 e F2. As medidas foram obtidas em um espectrômetro de Maran Ultra 23 MHz ^1H , frequência de 23 MHz e com velocidade de rotação de 6 kHz, à temperatura ambiente de 27°C. A análise foi realizada em duplicata. A análise do tempo foi 100-5000000 mS. O atraso de relaxamento entre cada espera foi 1 segundo e quatro repetições foram realizadas por número de varreduras.

3.4.7. Análise de Área Superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Essa análise utiliza um gás inerte, geralmente Hélio (He), para percorrer determinada quantidade de amostra e por meio de adsorção é medida a área superficial do componente. Foi desenvolvida para a verificação da área superficial das amostras FST, F025, F050, F1 e F2 no equipamento Micrometrics, modelo ASAP 2020. As amostras foram previamente levadas à estufa por 100°C, por 2 horas, conforme padronizado pelo equipamento.

3.5. Fabricação dos Laminados Compósitos

Antes da produção dos compósitos, as fibras foram secas em estufa a 60°C por 2h baseado no trabalho de MARTINS (2012). Foi utilizado como matriz a resina epóxi MC130 e o endurecedor FD154 (Epoxyfiber). A razão dos componentes utilizada foi de 2:1 (epóxi:endurecedor), de acordo com a recomendação do fabricante. Os compósitos com as fibras não tratadas e tratadas foram fabricados por laminação, utilizando o laminador mecânico desenvolvido por MARTINS, 2012 (Figura 3.2). Os laminados foram produzidos com 100 g de fibras nas dimensões de 18 cm de largura e 25 cm de comprimento, com espessuras médias de 4,5 mm. Os mesmos foram denominados de CST, C025, C050, C1 e C2 para indicar a utilização de fibras não tratadas e tratadas com NaOH 0,25, 0,50, 1 e 2%, respectivamente.



Figura 3.2: Laminador mecânico (MARTINS, 2012).

3.6. Caracterização dos Laminados Compósitos

3.6.1. Fração Volumétrica de Fibras nos Compósitos

O método de queima é frequentemente utilizado para determinar a fração volumétrica de fibras de vidro em materiais compósitos de matriz polimérica. Porém, para os compósitos com fibras naturais, esse procedimento se torna inviável uma vez que a queima causaria a degradação térmica das fibras naturais. Com isso, nesse trabalho, determinou-se a fração volumétrica de fibras nos compósitos, através da seguinte metodologia:

A fração volumétrica de fibras ($\%V_f$) foi calculada baseada no volume dos laminados (Equação 3.2) e o volume de fibras de curauá nos compósitos (Equação 3.3), gerando a Equação 3.4.

$$V_c = lwt \quad \text{Eq.3.2}$$

Onde, V_c , l , w e t correspondem ao volume do compósito, comprimento, largura e espessura dos compósitos, respectivamente.

$$V_f = \frac{m_f}{\rho_f} \quad \text{Eq.3.3}$$

Onde, V_f , m_f e ρ_f , correspondem ao volume, massa e densidade das fibras nos compósitos, respectivamente. ρ_f foi determinada pela análise de picnometria de gás Hélio presente neste trabalho.

$$\%V_f = \frac{V_f}{V_c} \quad \text{Eq.3.4}$$

Onde $\%V_f$ corresponde a porcentagem de fração volumétrica de fibras no compósito e V_f e V_c o volume de fibras e volume do compósito, respectivamente.

3.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica da região de fratura das amostras CST, C025, C050, C1 e C2 foi conduzida em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM (modelo 6460 LV) com uma voltagem de aceleração de 15 e 20 KV. No preparo das amostras para o

MEV, foi realizada deposição de ouro para tornar as regiões de fratura dos compósitos condutoras.

3.6.3. Ensaios de Flexão em Três Pontos

Os ensaios de flexão em três pontos foram realizados para avaliar as propriedades mecânicas dos laminados CST, C025, C050, C1 e C2. Estes ensaios foram efetuados segundo o procedimento A da norma ASTM D7264 – 07, *Standart Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composites*, em uma máquina de ensaios universal Instron 5567 com acionamento eletromecânico a uma taxa de deslocamento do travessão de 1 mm/min e célula de carga de 2 KN.

Foram extraídos no mínimo 5 corpos de prova para as amostras CST, C025, C050, C1 e C2 a partir das placas produzidas no equipamento de laminação. Após terem sido fabricadas, cada placa foi cortada em tiras com a largura de 15 mm. O corte dos corpos de prova foi feito com uma serra de disco manual, em uma bancada projetada com uma guia para garantir a largura correta. Os cortes foram todos realizados com água para resfriar o disco e para diminuir a geração de pó residual durante o procedimento. Após o corte, os corpos de prova foram secos em estufa por 2 horas a 60°C (Figura 3.3).

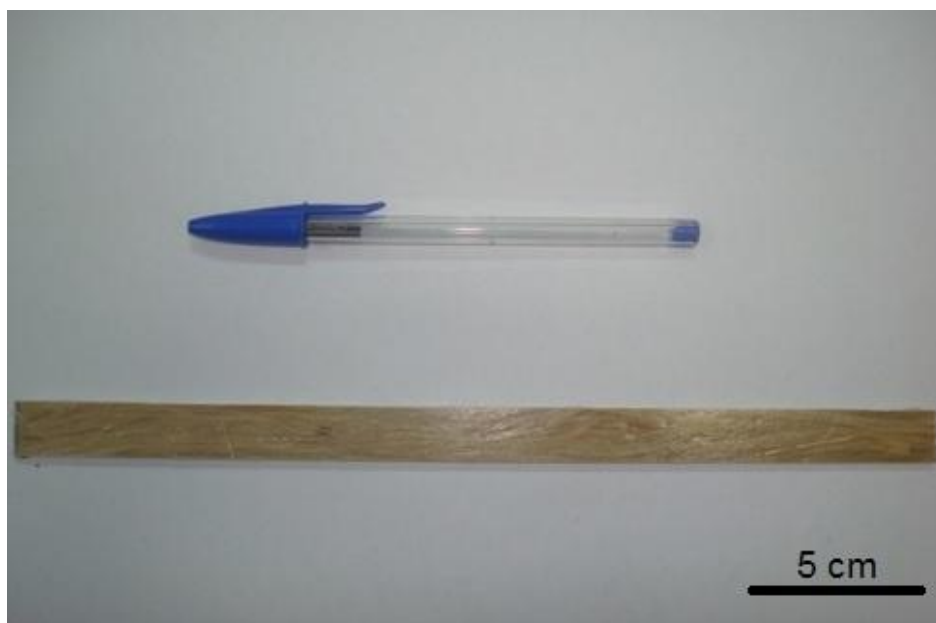


Figura 3.3: Corpo de prova para ensaio de flexão em 3 pontos.

Foi utilizado o teste *t student* com $\alpha=0,05$ para avaliar a significância dos resultados. Antes, foi verificada a normalidade dos dados obtidos pelo teste de *KolmogorovSmirnov*, também com $\alpha=0,05$.

3.6.4. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de Baixo Campo (RMN¹H)

A técnica de RMN de estado sólido (Ressonância Magnética Nuclear) foi utilizada para verificar a relação entre as amostras CST, C025, C050, C1, C2 e da matriz epóxi. As medidas foram obtidas em um espectrômetro de Maran Ultra 23 MHz ¹H, frequência de 23 MHz e com velocidade de rotação de 6 kHz, à temperatura ambiente de 27°C. A análise do tempo foi 100-5000000 mS. O atraso de relaxamento entre cada espera foi 1 segundo e quatro repetições foram efetuadas por número de varreduras.

3.6.5. Absorção de Água nos Compósitos

Os corpos de prova utilizados neste ensaio foram cortados nas dimensões de 15 x 15 mm, com a espessura do laminado. A absorção de água pelas bordas é muito elevada, devido às extremidades das fibras estarem expostas. Para contornar este problema e permitir avaliar a absorção pelas faces, as arestas foram impermeabilizadas com a própria resina utilizada na fabricação dos compósitos. As amostras foram secadas em estufa a 100°C por 30 minutos e pesadas antes de serem imersas em água.

Os ensaios foram efetuados segundo o procedimento B da norma ASTM D5229-92 *Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composites*. De acordo com este procedimento, a amostra deve ficar submersa em água à temperatura ambiente até que a absorção atinja o equilíbrio. As amostras foram, portanto, submersas em água durante 3 meses, quando não houve mais variação na massa. Foram preparados 5 corpos de prova para cada compósito, para os quais foram efetuadas 24 medições ao longo de 3 meses.

Foi utilizado o teste de *Kolmogorov Smirnov* para verificação da normalidade, com $\alpha = 0,5$. Após, utilizou-se o teste de *t student* com $\alpha = 0,5$ para avaliar a significância dos resultados.

O percentual de água absorvida foi calculado de acordo com a Equação 3.5.

$$\%Abs = \frac{Mf - Mi}{Mi} \times 100 \quad \text{Eq.3.5}$$

Onde: % Abs = percentual de água absorvido

M_i = massa inicial

M_f = massa final

3.6.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

Essa análise foi utilizada para o estudo da estabilidade térmica das fibras de curauá para as diferentes condições de tratamento alcalino. Para a análise, as amostras apresentaram massa entre 1 e 5 mg. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min até 800°C em atmosfera de Nitrogênio. Foi utilizado o analisador termogravimétrico Perkin Elmer (Modelo Pyrus 1).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Limpeza das Fibras

As fibras após limpas e penteadas tornaram-se mais homogêneas. Da observação visual, percebeu-se remoção efetiva de sujeiras e cascalhos (Figura 4.1).



Figura 4.1: (a) fibras no estado original e (b) fibras limpas e separadas manualmente.

4.2. Caracterização das Fibras

4.2.1. Difração de Raios-X

Os espectros de DRX das amostras FST, F025, F050, F1 e F2 podem ser vistos na Figura 4.2.

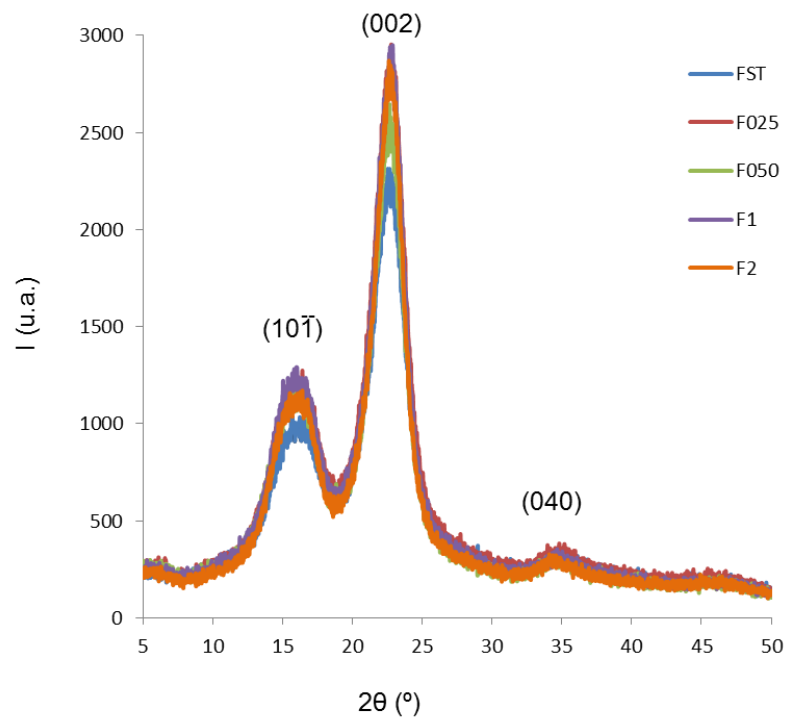


Figura 4.2: Espectros de DRX das amostras FST, F025, F050, F1 e F2.

Observou-se que o tratamento não modificou o padrão de difração das fibras. Podem ser visualizados em todos os espectros os picos de difração em $2\theta = 16^\circ$, $2\theta = 23^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$, equivalentes aos planos $(10\bar{1})$, (002) e (040) da celulose I, respectivamente (OUDIANI *et al.*, 2011).

Pode-se afirmar, portanto, que a celulose I é a fase cristalina presente nas fibras, independentemente do tratamento. Estes resultados ratificaram que não

ocorreu transformação de fase da celulose I para celulose II, que pode ocorrer em tratamentos alcalinos sob condições mais drásticas, conforme reportado por OUDIANI *et al.*, 2011. Estes autores citaram que a transformação de celulose I em II é causada pela remoção dos componentes da fibra que dessa forma, facilitam a penetração das moléculas de NaOH, causando um rearranjo na estrutura da celulose I, transformando-a em celulose II. A celulose II possui um grau de desordem que diminui a cristalinidade da fibra, podendo levar também a uma diminuição das propriedades mecânicas.

Além disso, foi observado que houve um aumento da cristalinidade das fibras tratadas em relação à fibra sem tratamento (Tabela 4.1). No entanto, as variações do índice de cristalinidade nas fibras em função da concentração da solução de NaOH utilizada não foram significativas. Pode-se supor que esse aumento de cristalinidade tenha ocorrido pela eliminação de frações da fase amorfa das fibras, o que aumentaria matematicamente o índice de cristalinidade. Outra sugestão estaria relacionada ao real aumento de cristalinidade do material em função pelo fato do tratamento ter favorecido um melhor empacotamento e relaxação de tensões das cadeias de celulose como resultado da remoção de moléculas da fase amorfa.

Esta segunda hipótese foi verificada por OUDIANI *et al* (2011) quando fibras de *Agave americana*, espécie semelhante ao sisal, foram tratadas com soluções de NaOH com concentrações menores do 2% (p/v), sem tracionamento. Por outro lado, MARTINS (2012) verificou que fibras de sisal tratadas com solução de NaOH 1% (p/v), sem tracionamento, não apresentaram variação no índice de cristalinidade comparado com as fibras não tratadas, enquanto que as fibras tratadas com a mesma solução alcalina e também submetidas à tração de 0,5 Kg/m³ apresentaram um aumento no índice de cristalinidade de 62% (não tratada) para 72%. Neste caso, o autor ressalta que o tracionamento foi importante para facilitar a mobilidade das cadeias de celulose, permitindo que elas se alinhassem e cristalizassem com maior facilidade.

Tabela 4.1: Índices de cristalinidade da celulose calculados para as amostras FST, F025, F050, F1 e F2

Amostras	Índice de cristalinidade (%)
FST	74,6
F025	78,7
F050	78,9
F1	79,8
F2	79,2

4.2.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Nos espectros de FTIR (Figura 4.3) foram observadas bandas características dos principais componentes da fibra de curauá (celulose, hemicelulose e lignina). De acordo com SPINACÉ *et al.* (2009), esses componentes são majoritariamente constituídos por alcenos, grupos aromáticos e diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, como éster, cetona e álcool.

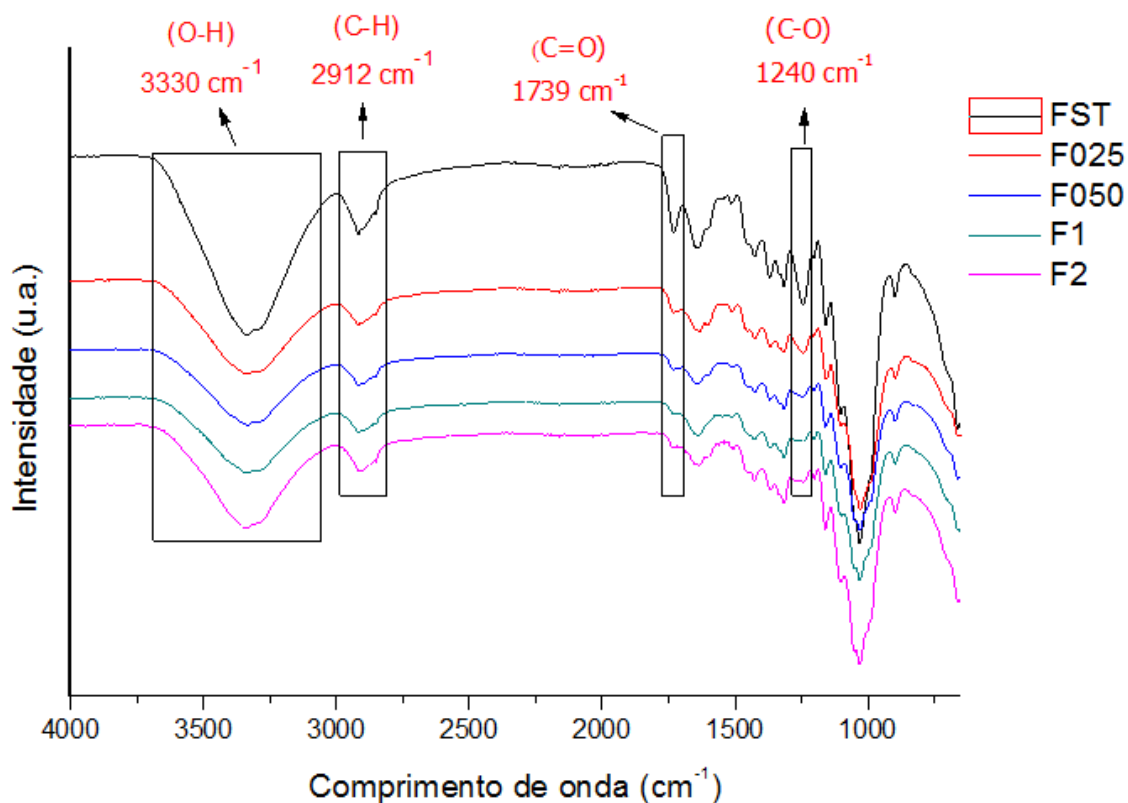


Figura 4.3: FTIR das amostras FST, F025, F050, F1 e F2.

Pela figura 4.3, observou-se nos espectros a presença de uma banda intensa em 3330 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H, que se refere às ligações de hidrogênio presentes na estrutura da celulose e nas moléculas de água. A redução da intensidade dessas bandas após tratamento das fibras pode ter sido decorrente da quebra das ligações de hidrogênio das moléculas da celulose da fase amorfa (SAHA *et al.*, 2010, SPINACÉ *et al.*, 2009, TOMCZAK *et al.*, 2007). Supõe-se também que a redução dessa banda possa estar relacionada com a redução de água absorvida pelas fibras após tratamento devido à redução do caráter hidrofílico das mesmas.

A banda de 2912 cm^{-1} encontrada está relacionada ao estiramento simétrico e assimétrico C-H de hidrocarbonetos saturados da celulose e hemicelulose. (SAHA *et al.*, 2010, TOMCZAK *et al.*, 2007). Com isso, a diminuição dessa banda pode estar relacionada com a remoção parcial da hemicelulose.

Observou-se a banda de 1739 cm^{-1} que está associada ao estiramento C=O de ácido carboxílico e éster presente na hemicelulose. Logo, a diminuição da banda retrata a remoção parcial deste componente (SPINACÉ *et al.*, 2009; TAIPINA *et al.*, 2012).

O comprimento de onda 1240 cm^{-1} é referente ao estiramento C-O do grupamento acetil presente na hemicelulose e lignina. (KIM & NETRAVALI, 2010, SAHA *et al.*, 2010, TAIPINA *et al.*, 2012). A atenuação do pico comprova a remoção parcial da hemicelulose.

Os autores SATYANARAYANA *et al.* (2007) e TAIPINA *et al.* (2012) citam as bandas de 1510 e 1600 cm^{-1} referentes à vibrações C=C de anéis aromáticos presentes na lignina. No entanto, essas bandas continuaram a serem observadas, independentemente da concentração da solução de NaOH em que foram tratadas.

4.2.3. Densidade das Fibras

Picnometria de Hélio é um método preciso para medir a densidade de fibras e materiais porosos. A análise das amostras FST, F025, F050, F1 e F2 revelou que o tratamento não afetou significativamente a sua densidade. A densidade de todas as amostras foi de $(1200 \pm 65)\text{ kg/m}^3$, em média, estando dentro do esperado, conforme o trabalho de SPINACÉ *et al.*, (2009). Estes autores citaram que este valor é comparável ao de outras fibras vegetais, mas, conforme esperado, é menor do que a fibra de vidro (SPINACÉ *et al.*, 2009).

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras FST, F025, F050, F1 e F2 foram observadas em corte longitudinal por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar as mudanças que ocorrem na superfície das fibras (Figura 4.4).

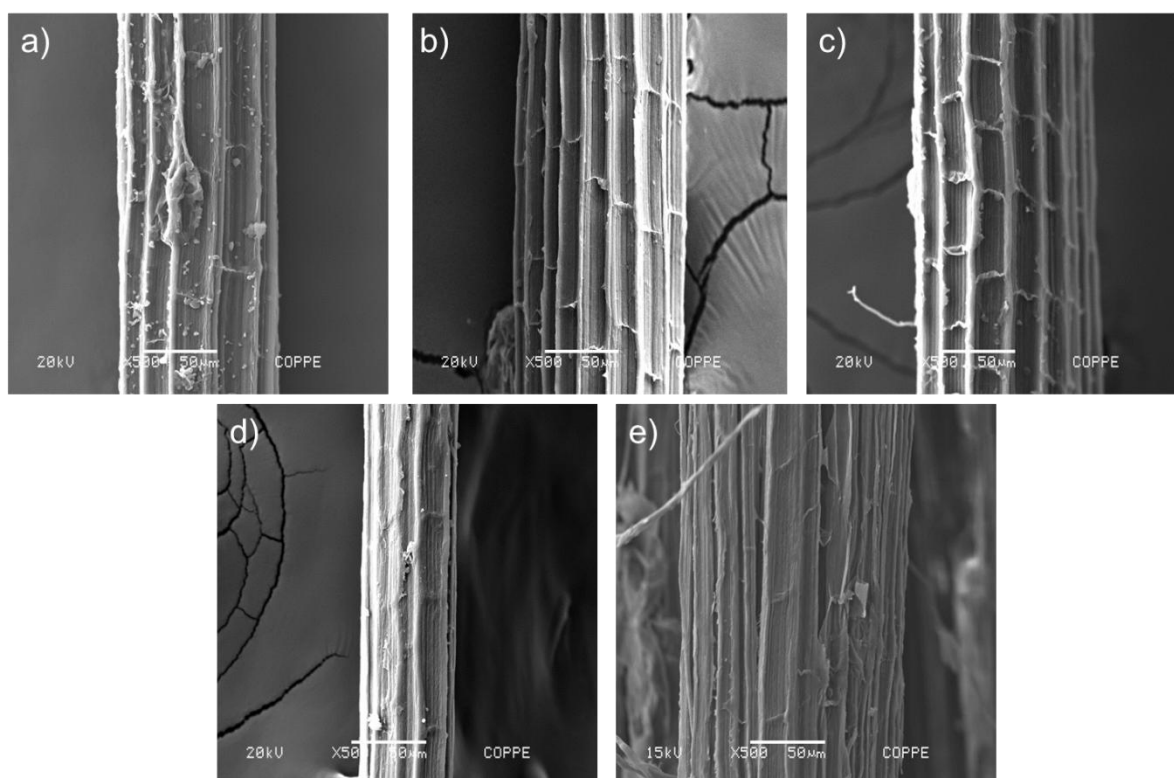


Figura 4.4: Micrografias de fibras (a) FST, (b) F025, (c) F050, (d) F1 e (e) F2.

Observou-se que as superfícies das fibras após o tratamento tornam-se mais limpas e expostas, devido à remoção de impurezas da superfície (Figura 4.4 (b)). A Figura 4.4 (c) mostra as imagens de fibra curauá tratada com NaOH a 0,5% onde é evidente que microfibrilas helicoidalmente dispostas ficaram expostas, devido ao tratamento alcalino, que pode estar associado à remoção parcial da hemicelulose como reportado por d'ALMEIDA *et al.*, 2005. Também foi possível identificar as marcas das células parenquimais (pequenas marcas transversais espaçadas regularmente). Segundo SILVA & AQUINO (2008), essas células estão presentes nas folhas das

plantas e envolvem a fibra completamente. Baseado nas amostras F1 e F2 (Figura 4.4 (d) e (e)), observou-se o início da desfibrilação das fibras e, também, danos, que podem prejudicar as propriedades mecânicas dos compósitos, uma vez que a adesão poderá ser depreciada.

4.2.5. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de Baixo Campo (RMN¹H)

A Figura 4.5 apresenta as curvas com os diferentes domínios e tempos de relaxação (T_1H) das amostras FST, F025, F050, F1 e F2.

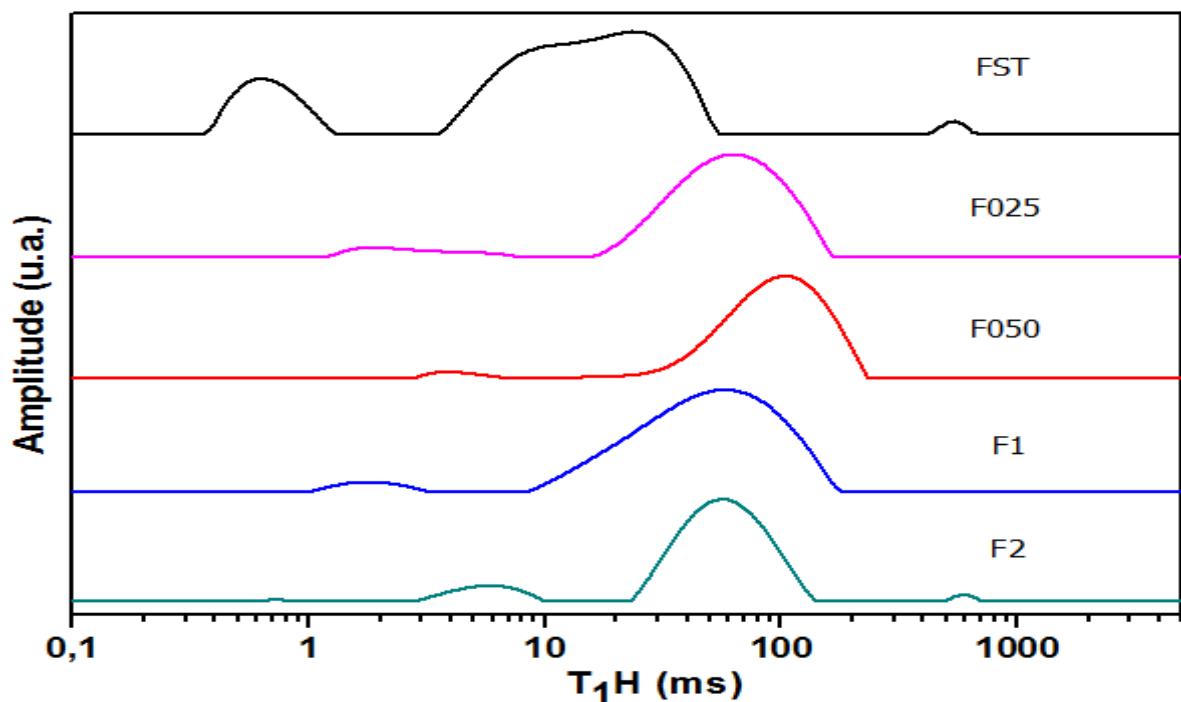


Figura 4.5: RMN¹H das amostras FST, F025, F050, F1 e F2.

ALBINANTE *et al.* (2012) utilizaram a técnica de determinação do tempo de relaxação para investigar o comportamento dos diferentes componentes de fibras de bananeira e de coco com relação à sua mobilidade. Estes autores associaram o

domínio mais móvel (menor tempo de relaxação) a umidade presente nas fibras, o segundo domínio, à celulose e hemicelulose e o terceiro domínio, à lignina. A presença de anéis aromáticos nas moléculas de lignina evidencia uma estrutura molecular mais rígida e entrelaçada com baixa mobilidade estrutural. Os autores afirmam que é possível acompanhar mudanças ocorridas nas estruturas das fibras por meio de medições do tempo de relaxação dos núcleos de ^1H das fibras, ou seja, medindo o tempo que o núcleo no estado excitado leva para retornar ao seu estado fundamental.

No presente trabalho, conforme evidenciado na Figura 4.5, a curva do domínio de relaxação da amostra FST também mostrou três domínios principais, sendo que o domínio mais móvel, além da umidade, pode estar relacionado à presença de impurezas e/ou substâncias de baixa massa molar. Para todas as amostras após tratamento foi observada uma diminuição significativa do domínio de menor tempo de relaxação de $T_1\text{H}$ podendo ser um indicativo da remoção das impurezas e moléculas menores. Para todos os casos, o tempo de $T_1\text{H}$ das fibras aumentou em relação a FST, indicando que pode ter havido um enrijecimento das cadeias devido ao alinhamento das microfibrilas de celulose decorrente do tracionamento. O alinhamento possivelmente provocou a reorganização das cadeias de celulose e o aumento de cristalinidade (Tabela 4.1). A ocorrência de interações intermoleculares mais intensas faz com que as fibras demorem mais tempo para relaxar e retornar ao seu estado fundamental. Além disso, o aumento do tempo de $T_1\text{H}$ também pode estar associado à remoção parcial da hemicelulose, que constitui a fase amorfa da fibra, a qual apresenta maior mobilidade estrutural.

O tempo de $T_1\text{H}$ das amostras F1 e F2 diminuíram em relação à amostra F050. Isso pode ter ocorrido devido à ocorrência de desfibrilação das amostras F1 e F2, conforme evidenciado na Figura 4.4, que facilitou a movimentação e o rearranjo das moléculas das cadeias de celulose.

4.2.6. Análise Termogravimétrica

A Figura 4.6 mostra as curvas termogravimétricas das fibras sem e após modificação. As curvas de TGA e de DTG de cada amostra são apresentadas nas Figuras 4.7a – 4.7e.

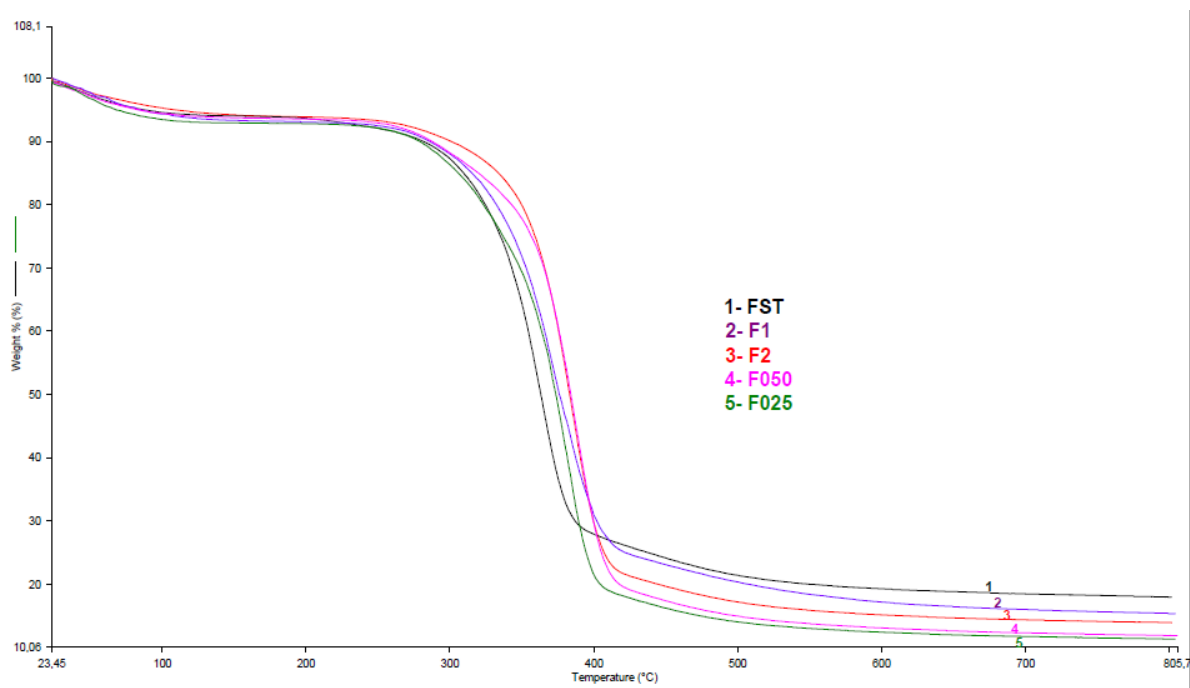
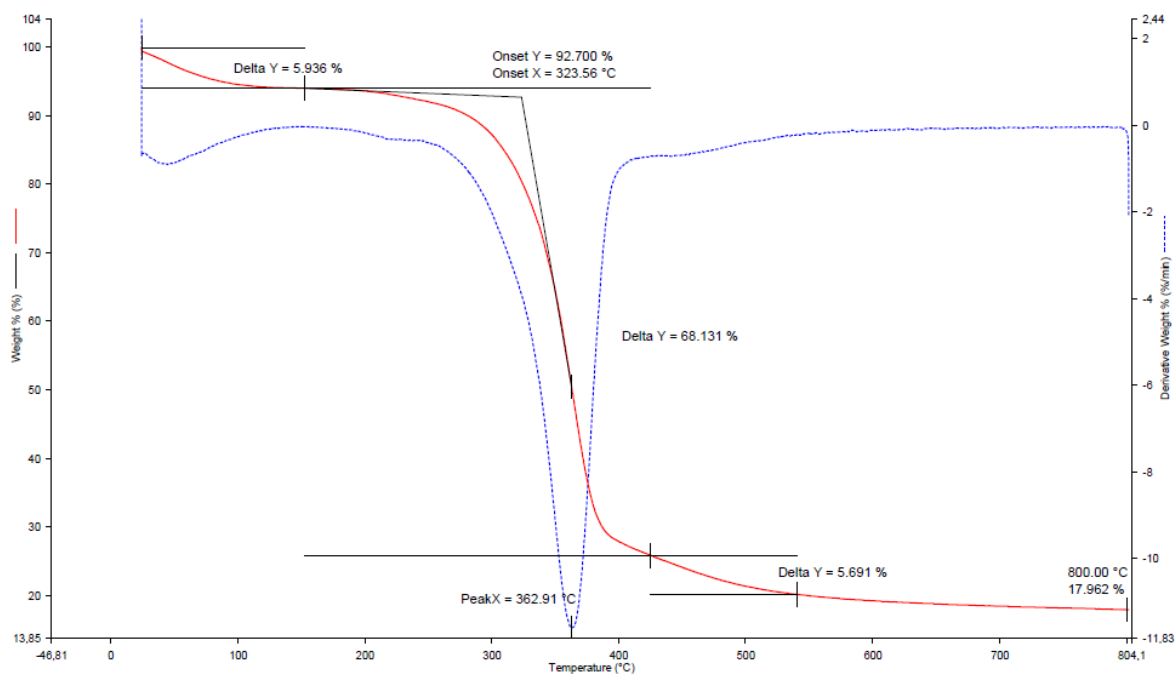
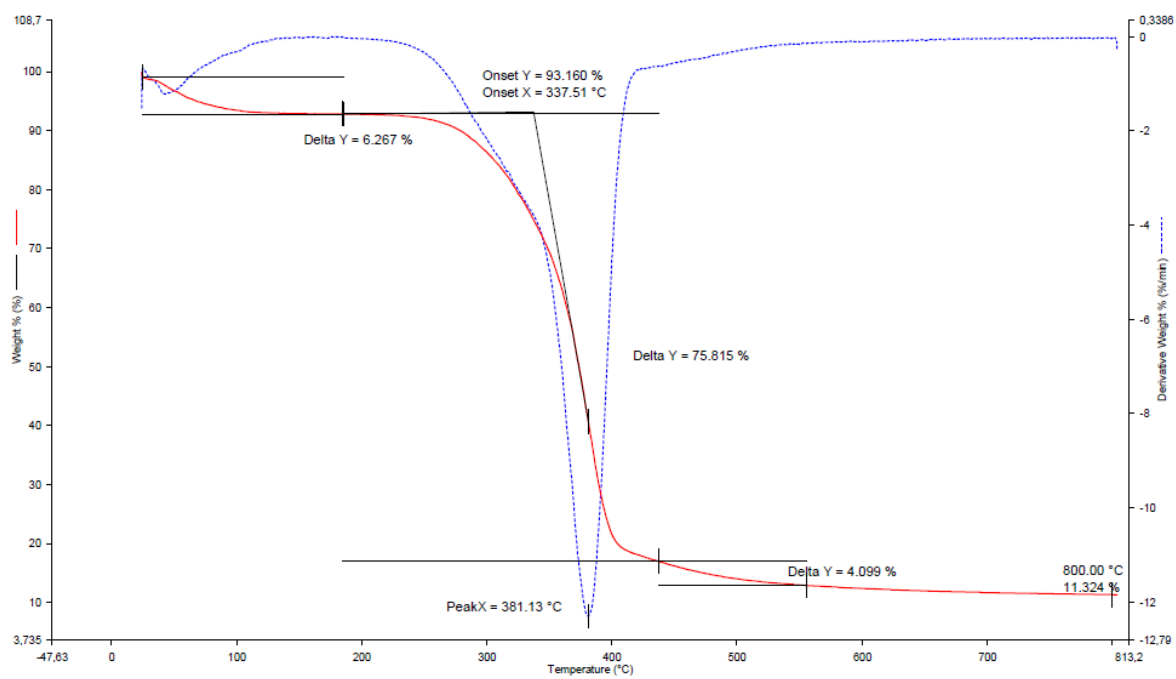


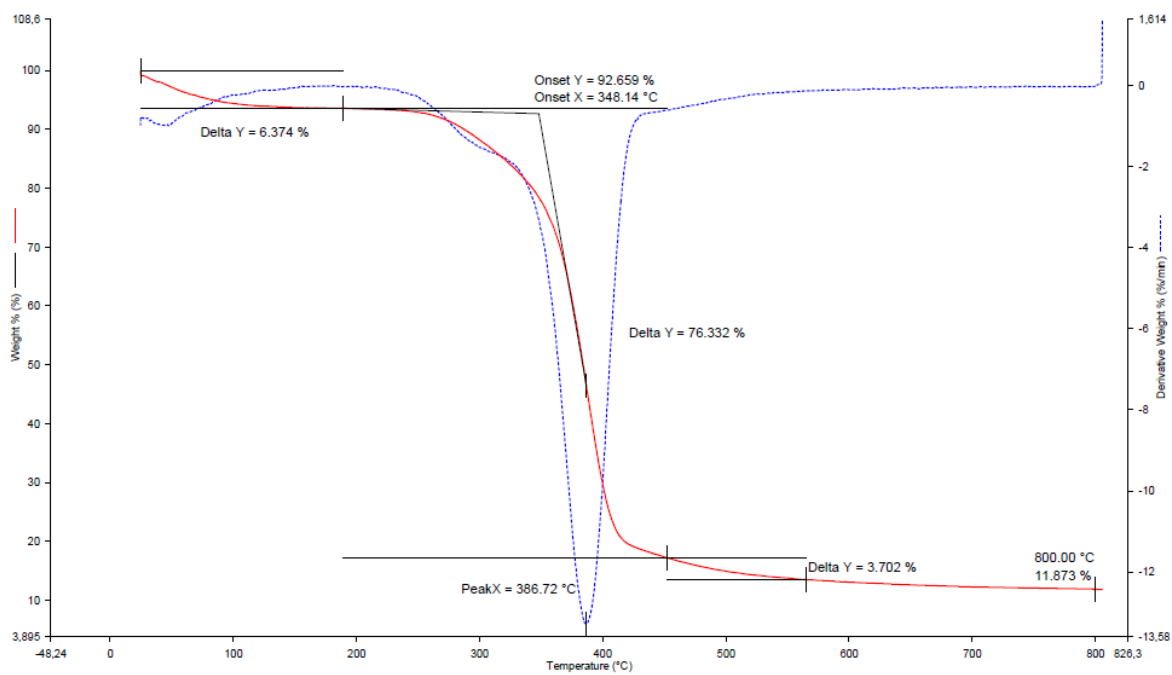
Figura 4.6: Curvas termogravimétricas de todas as amostras.



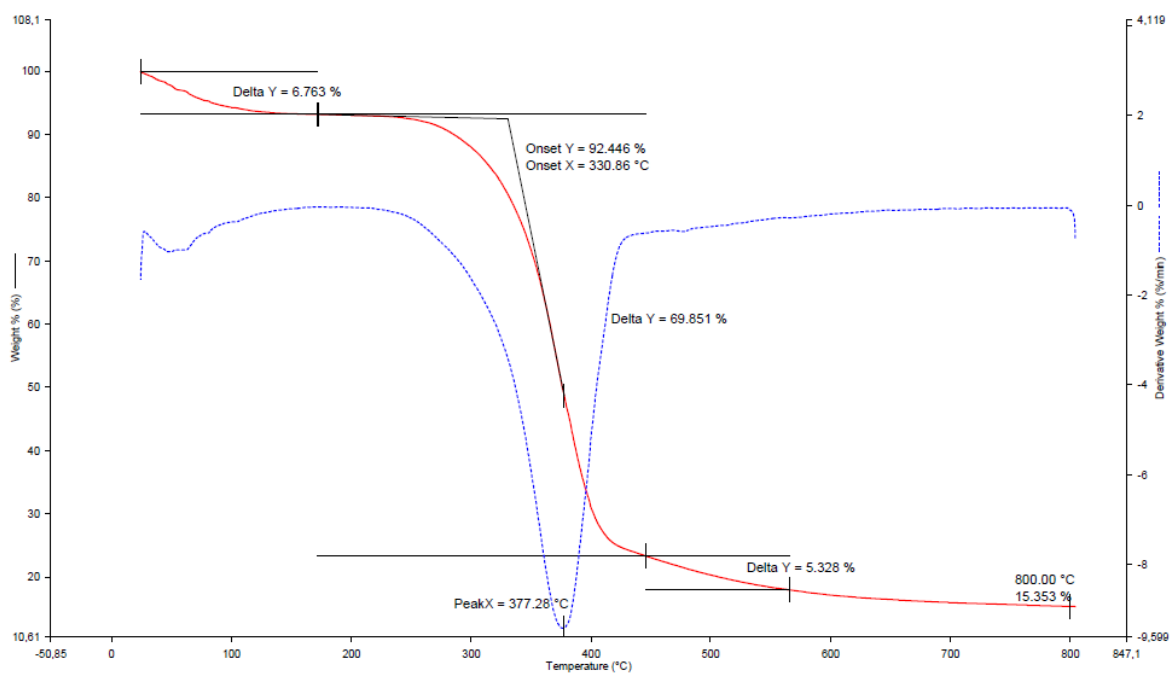
(a)



(b)



(c)



(d)

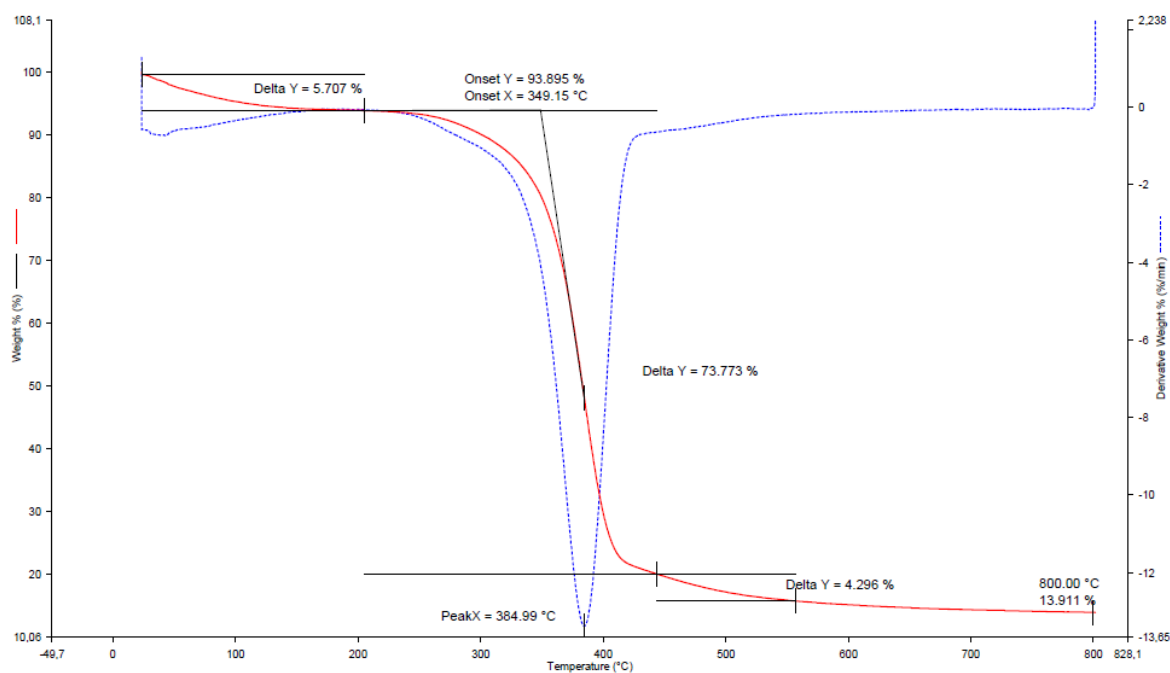


Figura 4.7: Curvas Termogravimétricas da (a) FST, (b) F025, (c) F050, (d) F1, (e) F2.

Foi possível observar nas curvas termogravimétricas a presença de três estágios de perda de massa das fibras de curauá. O 1º estágio está relacionado à perda de massa de água que ocorreu em uma temperatura de até 100°C. O segundo estágio ocorre na faixa de 200 – 420°C correspondente à decomposição da hemicelulose e da celulose, as quais apresentam faixas de decomposição muito próximas, havendo uma sobreposição.

De acordo com BREBU & VASILE (2010), a degradação térmica da lignina é complexa e ocorre em uma ampla faixa de temperatura, uma vez que possui muitos componentes em sua estrutura, os quais se decompõem em diferentes temperaturas, possuindo reações competitivas ou até mesmo consecutivas. Eles relatam que sua estrutura é composta por vários grupos funcionais de oxigênio com diferentes estabilidades térmicas, onde a cisão dos mesmos ocorre em diferentes temperaturas.

A perda de massa máxima da lignina ocorreu entre 430°C – 570°C que está associada à clivagem de anéis aromáticos e de ligações (C–C) presentes em sua

estrutura (AZWA *et al.*, 2013, FROLLINI *et al.*, 2013, RAMIRES *et al.*, 2013, SPINACÉ *et al.*, 2009).

A temperatura inicial do 2º estágio de perda de massa, correspondente à decomposição da hemicelulose e celulose, aumentou para as amostras F025, F050, F1 e F2 em relação à amostra FST. Isso ocorreu possivelmente devido à remoção parcial da hemicelulose com o tratamento alcalino, uma vez que esse componente é responsável pelo início da degradação térmica nesse estágio (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Temperaturas de início do 2º estágio de perda de massa das fibras sem e com tratamento (T_{onset})

Amostras	$T_{onset}(^{\circ}\text{C})$
FST	323,56
F025	337,51
F050	348,14
F1	330,86
F2	349,15

SPINACÉ *et al.* (2009) discorrem mais especificamente sobre os processos de decomposição dos componentes das fibras. Esses autores dizem que a termodegradação de polissacarídeos, como a celulose e a hemicelulose, podem ocorrer por clivagem de ligações glicosídicas, bandas de C-H, C-O e C-C, reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação, com formação de ligações C-C, C=C, C-O e grupos carbonil e carboxil. Ainda relatam que a decomposição da lignina está relacionada com a desidratação, gerando derivados com cadeias laterais insaturados e liberando água, CO_2 , CO e metano.

4.2.7. Análise de área superficial BET

A análise superficial pelo método BET mostrou que com o tratamento alcalino houve o aumento da área superficial das fibras (Tabela 4.3). Isso ocorreu possivelmente devido à remoção parcial da hemicelulose e lignina, deixando a superfície mais rugosa. O maior aumento da área superficial foi observado para F2, possivelmente devido a desfibrilação das fibras causado pelo tratamento alcalino, conforme observado na imagem de MEV (Figura 4.4).

Tabela 4.3: Área superficial das fibras sem e com tratamento alcalino

Amostras	Área Superficial (m ³ /g)
FST	0,0290
F025	0,0345
F050	0,0954
F1	0,0859
F2	0,1011

4.3. Fabricação dos Laminados

4.3.1. Fração Volumétrica de Fibras nos Laminados Compósitos

A fração do volume de fibra de laminados (%V_f) foi calculada com base no volume dos laminados (equação 3.2) e volume das fibras de curauá nos compósitos (Equação 3.3), de acordo com a Equação 3.4. Foi encontrada a fração volumétrica de fibras de 40%. Com isso, é possível dizer que a laminação mecânica é uma técnica bastante viável, uma vez que, permitiu maior compactação de fibras pelos rolos do laminador mecânico.

4.4. Caracterização dos Laminados Compósitos

4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.8a - 4.8d são apresentadas as imagens das superfícies de fratura dos compósitos CST, C025, C050 e C1.

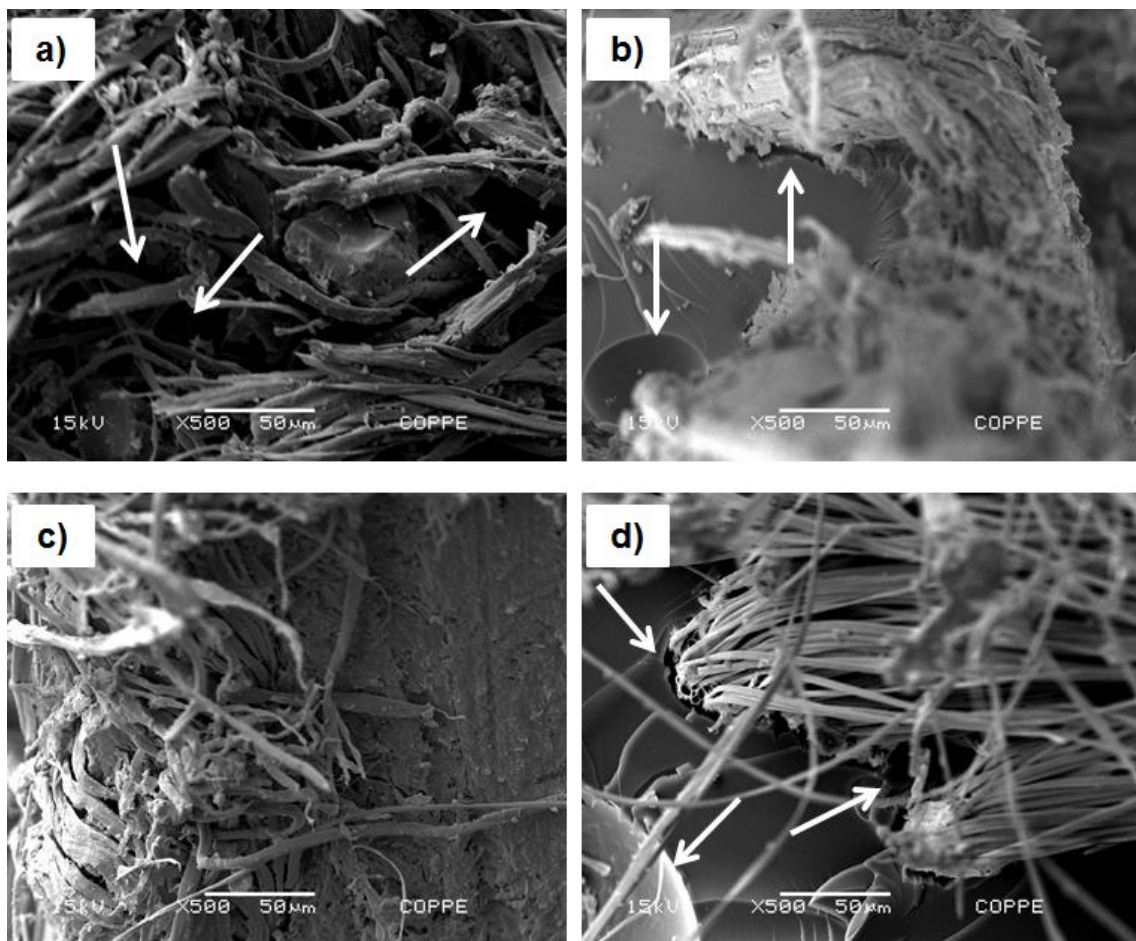


Figura 4.8: Micrografias das regiões de fratura das amostras (a) CST, (b) C025, (c) C050 e (d) C1, obtidas após o teste de flexão.

Nas amostras CST, C025 e C1 foi possível observar vazios na região de interface fibra-matriz. Como as imagens mostram que houve molhamento das fibras pela resina, esses vazios podem não ter sido gerado durante o processo de

fabricação, mas terem sido causados durante os testes de flexão. Possivelmente, a região de interface fibra-matriz nestes compósitos apresentou baixa resistência. Desta forma, quando submetida à tensão, houve, então, uma decoesão das fibras na matriz, levando a formação dos vazios. Também foram observadas bolhas que se caracterizam como um defeito de fabricação indicados pelas setas brancas.

Para a amostra C050, não foi observada a presença de vazios após o teste de flexão e que a adesão da fibra na matriz foi eficiente.

A amostra C2 encontra-se na Figura 4.9 com um aumento menor, onde foi possível fazer uma melhor visualização. Nesses compósitos, também foi possível observar a formação de vazios na interface após teste mecânico, indicadas pelas setas.

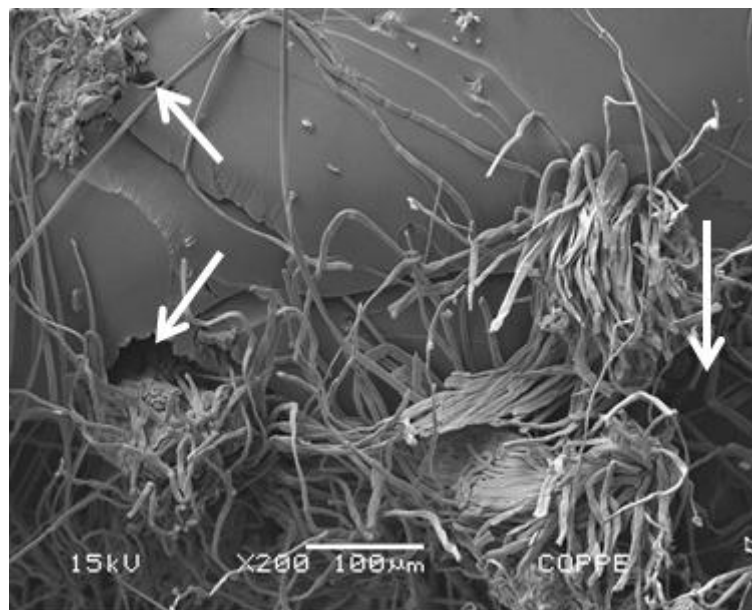


Figura 4.9: Micrografia da região de fratura da amostra C2.

A diminuição da resistência à flexão para esses compósitos (C2) foi causada provavelmente pela formação dos vazios na interface fibra/matriz que caracterizaram falha na adesão fibra-matriz.

4.4.2. Ensaio de Flexão em Três Pontos

A fração volumétrica de fibras para todos os compósitos foi calculada para um valor de 40%, o que é bastante relevante, uma vez que, a fibra de curauá é bastante flexível e difícil de comprimir na laminação mecânica. Os valores de módulo de elasticidade e resistência à flexão dos compósitos e seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Figura 4.10.

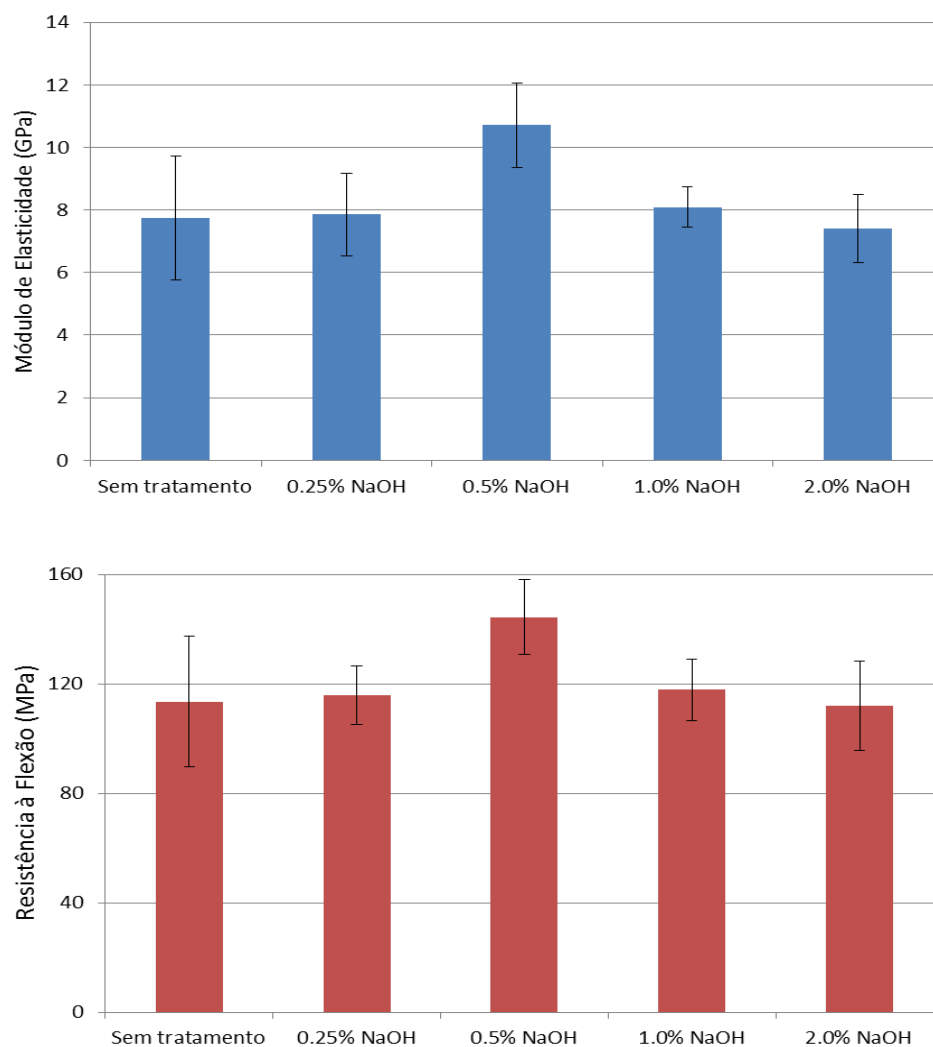


Figura 4.10: Propriedades mecânicas dos compósitos com os diferentes tratamentos.

O teste estatístico mostrou que só houve diferença significativa entre as propriedades dos compósitos contendo fibras tratadas com solução de NaOH 0,5% e os demais compósitos. Com isso, é possível afirmar que o tratamento com NaOH a 0, 25%, 1% e 2% não alterou as propriedades de flexão dos compósitos em relação aos produzidos com fibras não tratadas. O tratamento das fibras com NaOH 0,5% sob tração possibilitou um aumento do módulo de elasticidade em flexão em aproximadamente 38% e da resistência à flexão em aproximadamente 27% em comparação ao compósito com fibras não tratadas, mostrando que o tratamento alcalino/mecânico foi eficiente, uma vez que proporcionou um aumento significativo na resistência à flexão do laminado. Esse fato poderia estar relacionado com a imagem de microscopia da região de fratura dos laminados com fibras tratadas a 0,5% NaOH (Figura 4.8 (c)) que mostraram uma boa adesão das fibras na matriz, uma vez que, o teste de flexão não levou a formação de vazios na interface fibra/matriz. O aumento das propriedades mecânicas em flexão também pode estar relacionado com a etapa de tracionamento aplicada durante o tratamento alcalino, uma vez que, aumentou a cristalinidade das fibras, conforme reportado no trabalho de MARTINS, 2012.

A redução da resistência mecânica em flexão nos compósitos com fibras tratadas a 1 e 2% de solução NaOH em relação aos compósitos com fibras tratadas a 0,5% NaOH, pode estar relacionada à ocorrência de desfibrilação das fibras por quebra de ligações de hidrogênio e remoção da hemicelulose. A quebra das ligações de hidrogênio cria grupos hidroxila ativos que aumentam a absorção de água nas fibras, provocando aumento da deformação permanente das fibras (GOMES *et al.*, 2007, OUDIANI *et al.*, 2011). Além disso, como foi observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos (seção 4.4.1.), houve baixa adesão na interface fibra/matriz caracterizada pela formação dos vazios nessa região, provavelmente ocorrida durante o teste de flexão, que também podem ter contribuído

para a menor resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão dos compósitos F1 e F2.

O modo de falha predominante para todos os laminados foi tração, ocorrendo na região inferior do corpo de prova (Figura 4.11). Seguindo a recomendação da norma ASTM D7264 - *Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials*, foi possível caracterizar a falha segundo o modo (*tension* – T), a área (*at loading nose* - A) e a localização da falha (*Bottom* – B). Ou seja, os corpos de prova romperam na região inferior onde a carga foi aplicada, sendo que ocorreu falha por tração.



Figura 4.11: Região de falha de todos os laminados compósitos.

Na Tabela 4.4, estão listados alguns resultados de propriedades mecânicas comparativas entre compósitos fabricados com fibras vegetais não tratadas e com fibras tratadas por solução de NaOH em diferentes condições experimentais. Com base nestes exemplos, pode-se afirmar que, no presente trabalho, foi possível obter um aumento significativo do módulo e de resistência à flexão com condições de

tratamento alcalino mais brandas do que encontra-se na Literatura, com um tempo menor de imersão das fibras na solução de NaOH, sendo ainda, economicamente viável. Na Literatura, não são encontrados estudos de fibras de curauá tratadas com solução de NaOH concomitante com aplicação de carga, mostrando o ineditismo deste presente trabalho.

Tabela 4.4: Exemplos de compósitos reforçado com fibras naturais tratadas com solução de NaOH e os resultados obtidos comparando as propriedades mecânicas dos compósitos contendo fibras não tratadas e tratadas.

Compósitos	Tratamento aplicado	Resultados nas propriedades mecânicas	Referências
Blenda amido de milho/ policaprolactana + fibras de curauá	10% e 15% NaOH, temperatura ambiente, 2h	2 vezes e 3 vezes, respectivamente de resistência à fratura em tração	GOMES <i>et al.</i> (2007)
Epóxi + fibras de linho	5% NaOH, temperatura ambiente, 30 min	Aumento de resistência à tração em 21,9% e à flexão de 16,1%	YAN <i>et al.</i> (2012)
Epóxi + fibras de palmeira	0,25M e 0,50M NaOH, (1, 4 e 8 h)	Aumento do módulo de elasticidade em tração	BACHTIAR <i>et al.</i> (2008)
Epóxi +fibras de sisal	2% NaOH, 4h, 60 °C	15% aumento na resistência à tração; Aumento de resistência em tração e flexão e módulo de elasticidade	RONG <i>et al.</i> (2001)
Resina de proteína de soja + fibras de sisal	NaOH 2M, 2h, temperatura ambiente, sob tração (0,5 Kg/m ³)	12,2% de fratura em tração e 36,2% em rigidez	KIM & NETRAVALI (2010)
Epóxi + fibras de sisal	1% NaOH, 30 min, temperatura ambiente, sob tração 5N	Aumento de 42% em resistência à flexão e 52% de módulo de elasticidade	MARTINS (2012)
Epóxi + juta	2% NaOH, 30 min, temperatura ambiente, sob tração 5N	Aumento de 17% em resistência à flexão e 25% de módulo de elasticidade	MARTINS (2012)

4.4.3. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de Baixo Campo (RMN ^1H)

A Figura 4.12 apresenta os domínios da matriz epóxi, fibras para verificação e diferenciação das interações fibra/matriz para cada tratamento.

PASSOS *et al.* (2011) e RODRIGUES *et al.* (2012) mostraram que a técnica de RMN ^1H pode ser empregada em nanocompósitos poliméricos reforçados com sílica e argila organofílica, respectivamente, para avaliação da qualidade da interação carga-matriz. No entanto, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho empregando esta técnica para análise de compósitos com fibras vegetais.

Considerando os domínios das mobilidades moleculares, observou-se uma maior tendência a convergência dos domínios do epóxi observados nas curvas dos compósitos com os domínios das fibras tratadas com 0,5% de solução de NaOH. Com isso, pode-se dizer que o tratamento com 0,5% de solução de NaOH propiciou maior interação fibra/matriz nos compósitos. Esse resultado corrobora com as imagens de MEV da região de fratura dos compósitos (Figura 4.8) e com os testes mecânicos (item 4.4.2) que indicaram maior resistência mecânica para os compósitos C050.

Esses resultados podem ser um indicativo de que as análises de RMN ^1H possam ser utilizadas para avaliação da adesão interfacial nos materiais compósitos com fibras vegetais.

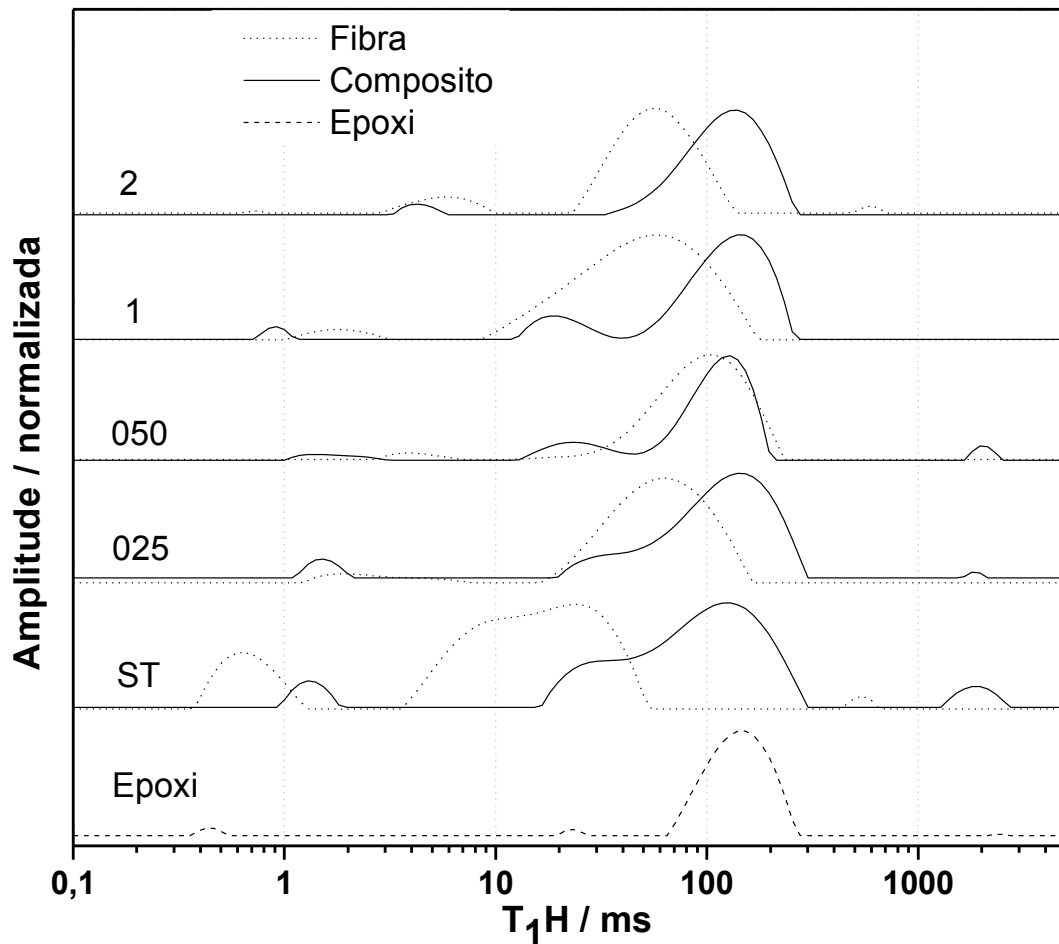


Figura 4.12: Curvas dos domínios no tempo de T1H das fibras, dos compósitos e da matriz epóxi.

4.4.4. Absorção de Água

A Figura 4.13 relaciona a absorção de água dos compósitos contendo fibras sem e com tratamento em função do tempo de imersão.

Baseado em SILVA *et al.* (2009), o gráfico apresenta uma diminuição contínua da inclinação da curva que corresponde a taxa de absorção de água para todos os compósitos até atingirem a saturação, sendo esse, um comportamento característico.

Por meio da Figura 4.13 e da Tabela 4.5, foi possível observar que a taxa de absorção de água (inclinação da reta) diminuiu para todos os compósitos com fibras

tratadas, conforme esperado após o tratamento, uma vez que houve remoção parcial de hemicelulose das fibras presentes nesse compósito. No entanto, dentre os compósitos com fibras tratadas, a taxa de absorção de água foi mais elevada para os compósitos C025 e C2. Como observado na Figura 4.4, o tratamento causou a desfibrilação das fibras tratadas a 2% NaOH (F2), ou seja, separação dos feixes de fibrilas que compõe a fibra, formando assim lacunas e assim, a água é absorvida por capilaridade, como relatado por SPINACÉ *et al.* (2009). Segundo AZWA *et al.* (2013), esses vazios na fibra estão relacionados com um grau de porosidade, condição que promove maior absorção de água. No caso de C025, a maior taxa pode estar relacionada possivelmente com a menor quantidade de hemicelulose removida.

Tabela 4.5: Taxa de absorção de água dos compósitos contendo fibras sem e com tratamento

Amostras	Taxa de Absorção de água (%/dias)
CST	0,960
C025	0,584
C050	0,293
C1	0,342
C2	0,584

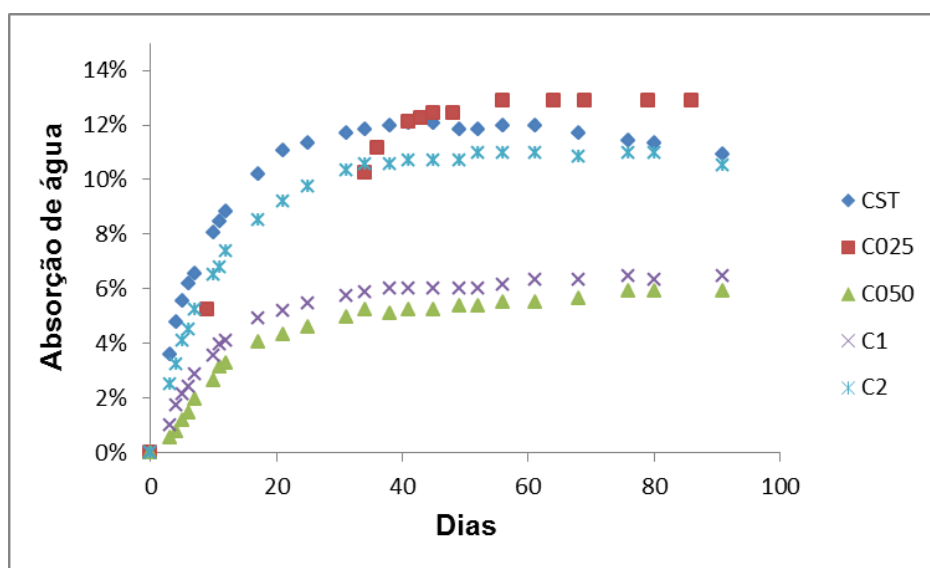


Figura 4.13: Absorção de água no equilíbrio dos laminados (Dias)

Pela Tabela 4.6, foi possível observar a porcentagem de absorção de água nos compósitos após 3 meses de imersão. Foi observado que neste tempo todos os compósitos atingiram o equilíbrio. O teste estatístico de *t student* com nível de significância (α) igual a 0,05 mostraram que não houve diferença na porcentagem de absorção de água para os pares CST-C025, CST-C2 e C050-C1. Para os demais foi observado diferença de valor na absorção de água no equilíbrio.

Tabela 4.6: Valor percentual da absorção de água após 3 meses de imersão dos compósitos contendo fibras sem e com tratamento

Amostras	% Absorção de água no equilíbrio
CST	$10,9 \pm 0,9$
C025	$12,9 \pm 0,8$
C050	$5,90 \pm 0,39$
C1	$6,45 \pm 1,20$
C2	$10,5 \pm 0,7$

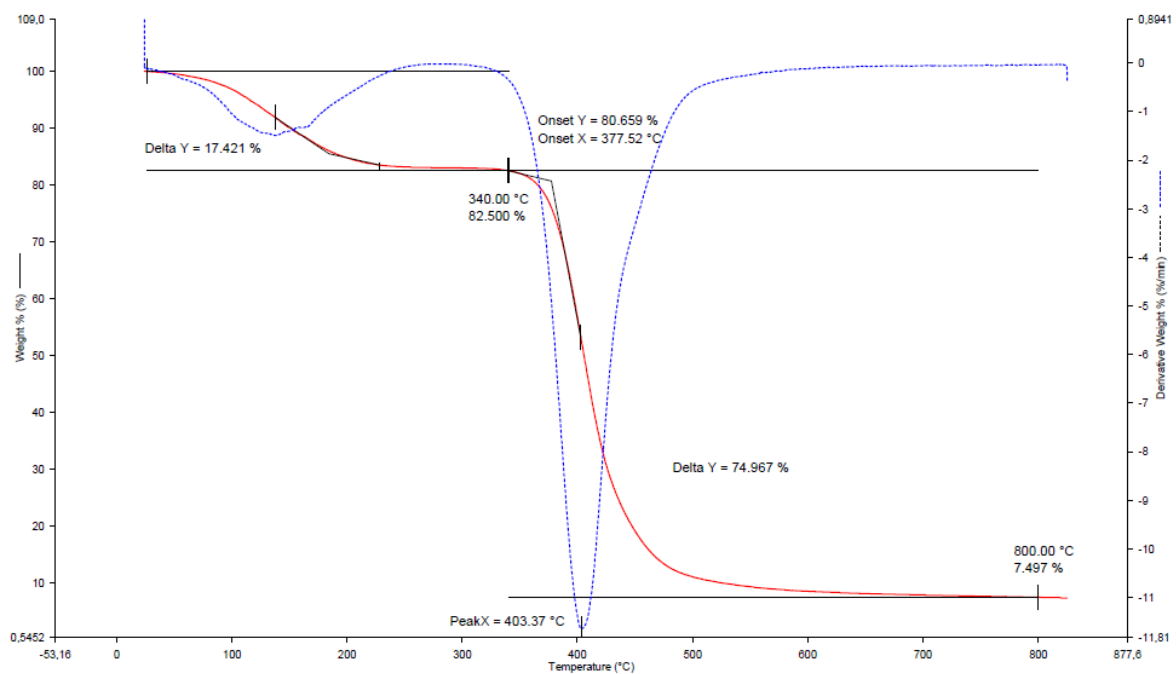
Com exceção do compósito produzido com fibras tratadas com NaOH a 0,25% (C025), observou-se que a percentual de absorção de água no equilíbrio reduziu para todos os compósitos produzidos com fibras tratadas em comparação com CST. Este resultado pode indicar que a remoção parcial de hemicelulose foi eficiente, já que este elemento presente na fibra é responsável pela absorção de água.

A menor absorção de água foi observada para C050. Neste caso, além da remoção parcial dos componentes responsáveis pela hidrofiliidade da fibra, este resultado mostra que possivelmente houve a ocorrência de um menor número de microvazios na interface fibra-matriz que poderiam alojar as moléculas de água, ou seja, a adesão interfacial foi maior, conforme indicado pelos ensaios mecânicos, dificultando a absorção de água.

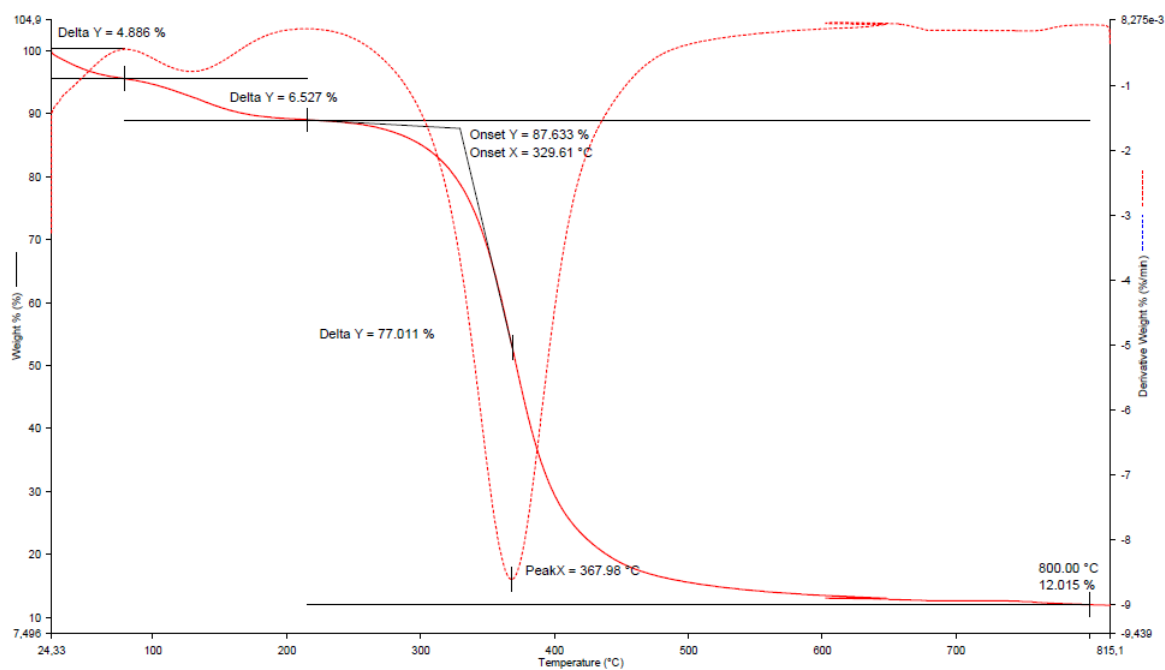
Segundo SPINACÉ *et al.* (2009), este procedimento pode ser considerado uma premissa indireta da adesão interfacial.

4.4.5. Análise Termogravimétrica

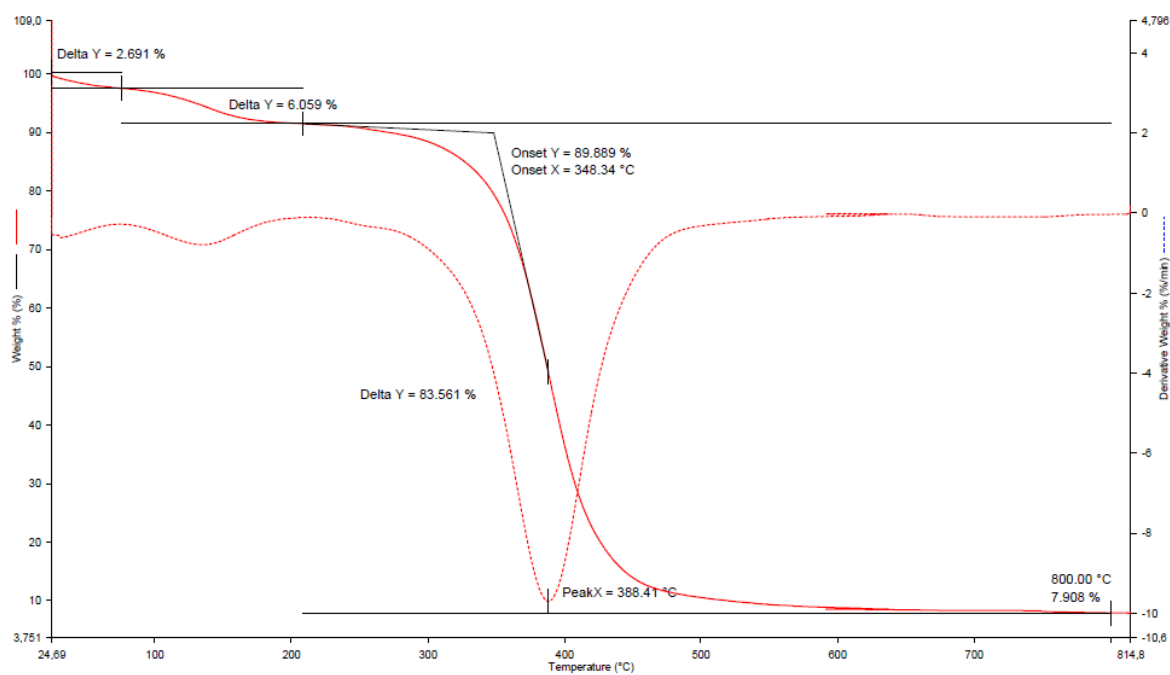
Nas Figuras 4.14 a – 4.14f são apresentadas as curvas de TGA e de DTG da resina epóxi e dos compósitos produzidos a partir das fibras com e sem tratamento.



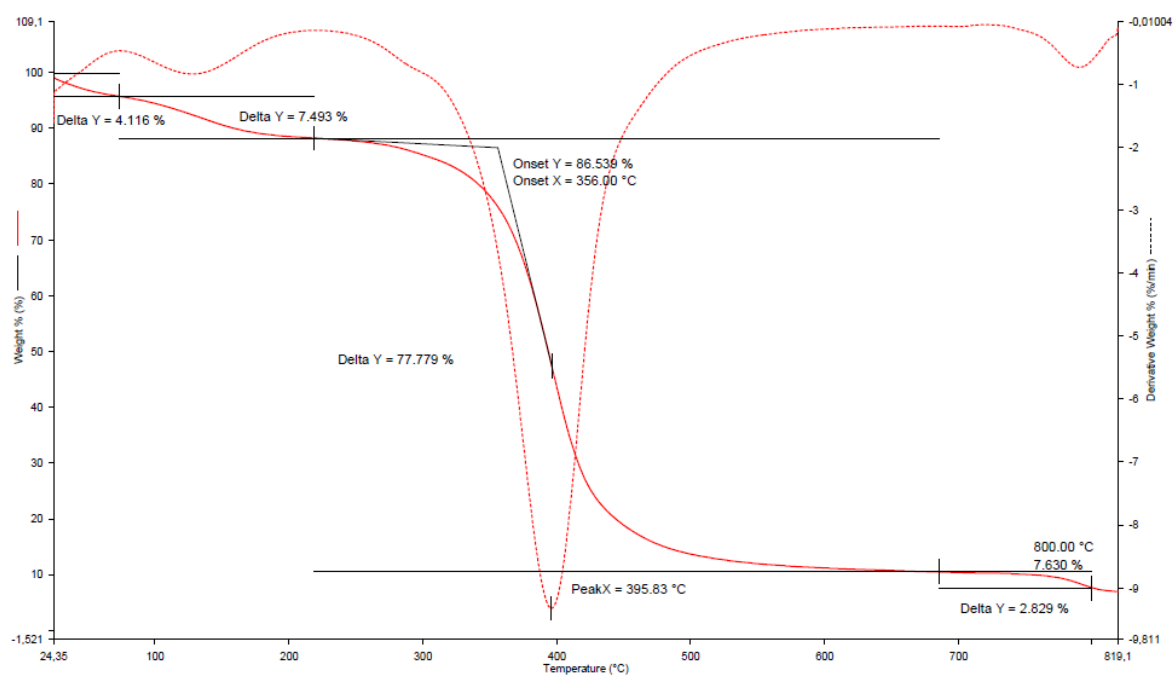
(a)



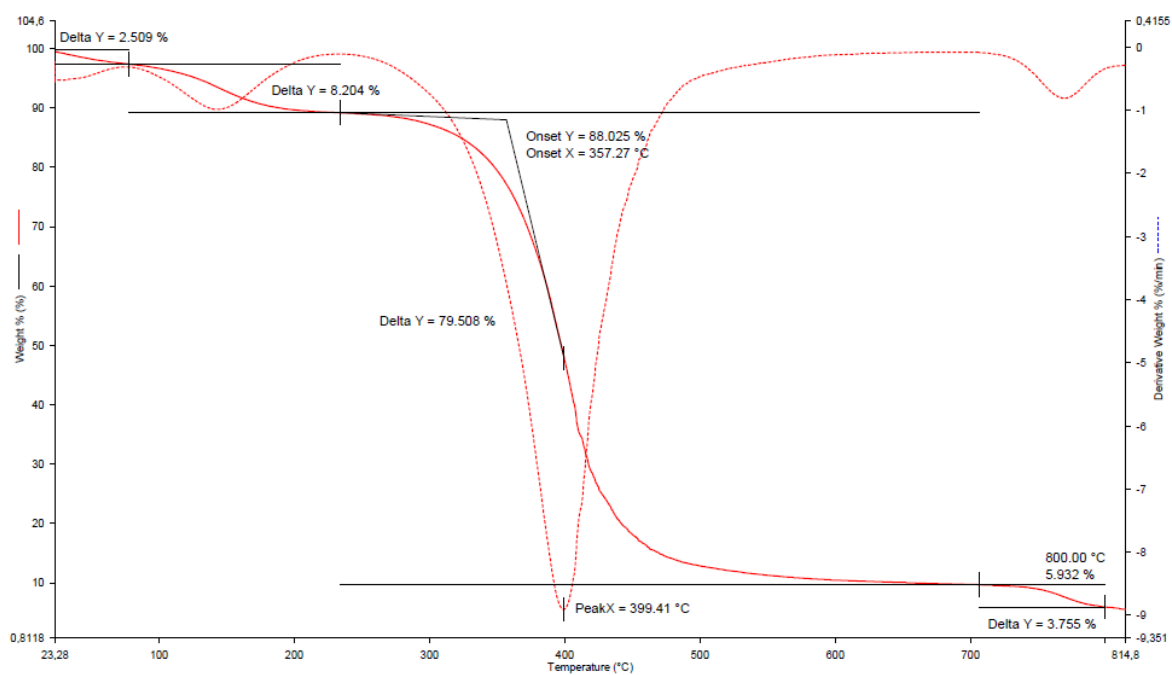
(b)



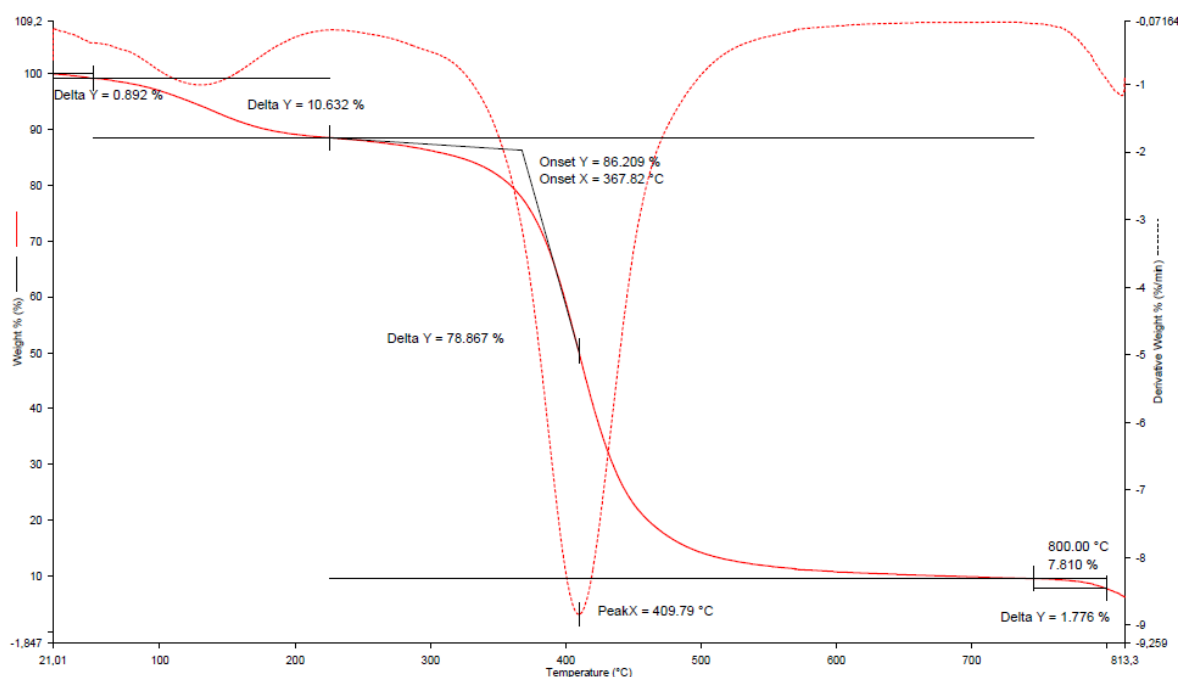
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.14: Curvas Termogravimétricas da (a) resina epóxi e dos compósitos (b) CST, (c) C025, (d) C050, (e) C1, (f) C2.

Para o termograma da matriz epóxi, o 1º estágio de perda de massa observado na curva pode estar relacionado com a perda de água absorvida. A decomposição da matriz epóxi ocorreu a partir da temperatura 377,52°C.

Pelas curvas termogravimétricas, foi possível constatar a sobreposição da curva de decomposição do epóxi com a de decomposição da hemicelulose e celulose presentes nas fibras, uma vez que possuem degradação térmica nas mesmas faixas de temperatura.

A Tabela 4.7 apresenta os valores das temperaturas iniciais de degradação (T_{onset}) dos compósitos e da matriz epóxi. Observou-se que a temperatura inicial de decomposição diminuiu para todos os laminados compósitos em comparação a matriz epóxi pura. Isso se deve a incorporação da fibra na matriz, uma vez que o início da sua decomposição térmica ocorre em temperaturas pouco inferiores a do epóxi.

Foi verificado que para os compósitos com fibras tratadas a T_{onset} aumentou em relação à do compósito contendo fibras sem tratamento. Isso pode ser explicado pela remoção parcial da hemicelulose após o tratamento alcalino, já que este componente apresenta uma menor temperatura de decomposição.

Tabela 4.7: Temperatura inicial de degradação da matriz epóxi e dos compósitos

Amostras	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$
Epóxi	377,52
CST	329,61
C025	348,34
C050	356
C1	357,27
C2	367,82

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5.1. Conclusões

A análise de FTIR das fibras antes e após modificação comprovou a remoção parcial da hemicelulose esperado após o tratamento alcalino.

A análise por difração de raios-X mostrou que não houve transformação cristalina da celulose I para a celulose II e que houve aumento do índice de cristalinidade com o tratamento das fibras.

O tratamento das fibras de curauá com NaOH 0,5% sob tração permitiu a obtenção de um compósito de matriz epóxi reforçado com fibras de curauá com propriedades mecânicas melhores do que utilizando fibras não tratadas, possivelmente devido a maior adesão interfacial provocada pelo tratamento alcalino, como observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

A técnica BET mostrou que houve um aumento da área superficial das fibras conforme esperado, devido a remoção parcial da hemicelulose.

Pelas análises de RMN¹H dos compósitos, verificou-se que os compósitos C050 apresentaram a melhor adesão da fibra na matriz, comprovados pelo teste de flexão e pelas imagens de MEV. O RMN¹H mostrou-se como uma técnica em potencial para avaliação da adesão interfacial em compósitos de fibras vegetais.

Foram obtidos compósitos com boas propriedades mecânicas utilizando condições de tratamento alcalino muito mais brandas do que as reportadas na Literatura, possivelmente devido à incorporação da etapa de tracionamento junto ao tratamento alcalino das fibras.

As imagens das fibras apresentadas pela microscopia eletrônica de varredura permitiram mostrar que a desfibrilação e danos das amostras F1 e F2 podem ser a causa da redução da resistência mecânica dos compósitos fabricados com estas fibras. Já as imagens dos compósitos evidenciaram que a melhor adesão na interface fibra-matriz foi para o compósito fabricado com fibras tratadas a 0,5% de solução de NaOH, comprovando a melhor resistência mecânica.

O teste de absorção de água mostrou que com o tratamento das fibras, os laminados absorveram menor quantidade de água, sendo que a menor taxa de absorção e o menor valor de absorção de água no equilíbrio foram obtidos para o C050. Tal resultado poderia ser atribuído à remoção parcial da hemicelulose, molécula responsável pela absorção de água nas fibras, e à melhor adesão da fibra na matriz.

Em relação aos compósitos com fibras tratadas a 0,5% de solução de NaOH (C050), que foi o melhor tratamento, os resultados da análise térmica mostraram que a estabilidade térmica deste material diminui apenas 5,7 % em relação à matriz epóxi pura.

Os laminados com fibras tratadas a 0,5% de solução de NaOH apresentaram boa resistência à flexão, boa estabilidade térmica e baixa taxa de absorção de água, sendo potencialmente capazes para possíveis aplicações como, por exemplo, em revestimentos internos de carros, móveis para casas, revestimentos na indústria civil, entre outras.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Analisar diretamente a adesão fibra/matriz por meio de testes de cisalhamento.
- Avaliar o efeito apenas do tratamento mecânico das fibras de curauá nos compósitos de matriz epóxi.
- Determinar o teor de lignina das fibras de curauá sem e após modificação por tratamento alcalino pelo método Klason.
- Avaliar a tenacidade dos compósitos.
- Estudar novos compósitos com fibras vegetais, a fim de confirmar a utilização da técnica de RMN ¹H para avaliação da adesão interfacial dos compósitos.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIN, D. E. Chemistry of Plant Fibres. In: MÜSSIG, J. **Industrial Applications of Natural Fibres: structure, properties and technical applications**. Cap. 2.1. 1 ed. Bremen: Wiley, 2010.

ALBINANTE, S. R., PACHECO, E. B. A. V., VISCONTE, L. L. Y. *et al.*, “Caracterização de Fibras de Bananeira e de Coco por Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução no Estado Sólido”, **Polímeros**, v. 22, n. 5, pp. 460-466, 2012.

ALMEIDA, C. N., 2005, *Propriedades Mecânicas e Térmicas do Sistema Epóxi DGEBA/Etilenodiamina Modificado Com Nanoplateformas de Silsesquioxano Substituídas Com Grupos Ésteres*. M.Sc. dissertação, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, Brasil.

AMARASEKERA, J., SANTOS, P. A., GIRIOLLI, J. C. *et al.*, “The Curaua Challenge: Optimizing Natural Fibers”, **Plastics Additives & Compounding**, v. 11, ISS. 5, pp. 1 - 31, 2009.

ARAUJO, J. R., MANO, B., TEIXEIRA, G. M. *et al.*, “Biomicrofibrilar Composites of High Density Polyethylene Reinforced With Curauá Fibers: Mechanical, Interfacial and Morphological Properties”, **Composites Science and Technology**, v. 70, pp.1637–1644, 2010.

AZWA, Z. N., YOUSIF, B. F., MANALO, A.C. *et al.*, “A Review on the Degradability of Polymeric Composites Based on Natural Fibres”, **Materials and Design**, v. 47, pp. 424 – 442, 2013.

BACHTIAR, D., SAPUAN, S. M., HAMDAN, M. M., “The Effect of Alkaline Treatment on Tensile Properties of Sugar Palm Fibre Reinforced Epoxy Composites”, **Materials and Design**, v. 29, pp. 1285 – 1290, 2007.

BLEDZKI, A. K., “**Natural and Wood Fibre Reinforcements in Polymers**”. 1 ed. [S.l.]: Rapra Technology, v. 13, 2002.

BREBU, M., VASILE, C., “Thermal Degradation of Lignin – A Review”, **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, nº 9, pp 353-363, 2010.

CANEVAROLO JR, S. V., 2010, **Ciência dos Polímeros um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. 3 ed. São Paulo, Artliber ABpol.

Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária (CEAPAC), **Curauá – Fibra do Desenvolvimento**, Olhar Nativo Produtora, Santarém, Pará, 2012.

CHAWLA, K. K., **Composite Materials**. 1 ed., New York, Springer-Verlag, 1987.

CORRÊA, A. C., PESSAN, L. A, MATTOSO, L.. H. C. *et al.*, “Cellulose Nanofibers from Curaua Fibers”, **Cellulose**, v. 17, pp. 1183-1192, 2010.

D’ ALMEIDA, A. L. F. S., CALADO, V., BARRETO, D. W. *et al.*, “Efeito do Tratamento de Mercerização em Fibras de Curauá (*Ananas erectfolius*)”, *8º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Águas de Lindóia, São Paulo, SP, Brasil, 2005.

FARO, A. A. S., 2008, **Desenvolvimento de Tubos Compósitos Produzidos Por Enrolamento Filamentar Para Possíveis Aplicações Como Risers Rígidos**. M.Sc. dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FROLLINI, E., BARTOLUCCI, N., SISTI, L. *et al.*, "Poly(butylene succinate) Reinforced With Different Lignocellulosic Fibers", **Industrial Crops and Products**, v. 45, pp. 160 – 169, 2013.

FARUK, O., BLEDZKI, A. K., FINK, HP., SAIN, M., "Biocomposites Reinforced With Natural Fibers: 2000–2010", **Progress in Polymer Science**, v. 37, pp. 1552 – 1596, 2012.

GIBSON, R. F., **Principles of Composite Material Mechanics**. 1 ed., Mc Graw Hill, 1994.

GODA, K., SREEKALA, M. S., GOMES, A., KAJI, T., OHGI, J., "Improvement of Plant Based Natural Fibers for Toughening Green Composites — Effect of Load Application During Mercerization of Ramie Fibers", **Composites: Part A**, v. 37, pp. 2213 – 2220, 2006.

GOMES, A., MATSUO, T., GODA, K., OHGI, J., "Development and Effect of Alkali Treatment on Tensile Properties of Curaua Fiber Green Composites", **Composites: Part A**, v. 38, p. 1811 – 1820, 2007.

GUTIÉRREZ, M. C., DE PAOLI, M. A., FELISBERTI, M. I., "Biocomposites Based on Cellulose Acetate and Short Curauá Fibers: Effect of Plasticizers and Chemical Treatments of the Fibers", **Composites: Part A**, v. 43, pp. 1338-1346, 2012.

HOYOS, C. G., ALVAREZ, V. A., ROJO, P. G. *et al.*, Fique Fibers: “Enhancement of the Tensile Strength of Alkali Treated Fibers During Tensile Load Application”, **Fibers and Polymers**, v. 13, nº 5, pp. 632 – 640, 2012.

JÚNIOR, J. H. S. A., JÚNIOR, H. L. O., AMICO, S. C. *et al.*, “Study of Hybrid Intralaminar Curaua/Glass Composites”, **Materials and Design**, v. 42, pp. 111 – 117, 2012.

KABIR, M. M., WANG, H., LAU, K. T. *et al.*, “Chemical Treatments on Plant-Based Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: An Overview”, **Composites: Part B**, v. 43, pp. 2883 – 2892, 2012.

KALIA, S., KAITH, B. S., KAUR, I., “Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites - A Review”, **Polymer Engineering and Science**, v. 49, pp.1253 – 1272, 2009.

KERSTING, D. F., 2004, **Avaliação de Resinas Epóxi para Fabricação de Materiais Compósitos pelo Processo de Pultrusão**. M.Sc. dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

KIM, J. T.; NETRAVALI, A. N. “Mercerization of Sisal Fibers: Effect of Tension on Mechanical Properties of Sisal Fiber and Fiber-Reinforced Composites”. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, pp. 1245–1252, 2010.

KLEMM, D. *et al.* **Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods**. 1 ed. Weinheim: Wiley-VCH, v. 1, 1998.

LEÃO, A. L., CARASCHI, J. C., TAN, I. H., “Curaua Fibers – A Tropical Natural Fibers From Amazon Potential and Applications in Composites”. In: FROLLINI, E., LEÃO, A., MATTOSO, L. H. C. (eds), *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites*, 1 ed., chapter 11, São Paulo, Brasil, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2000.

LEHTINIEMI, P., DUFVA, K., BERG, T., SKRIFVARS, M., JARVELA, P., “Natural Fiber-Based Reinforcements in Epoxy Composites Processed by Filament Winding”, **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, nº 23, p. 1947 – 1955, 2011.

LEITE, C. G. C. L., 2011, *Desenvolvimento e Caracterização de Tubos Compósitos para Aplicação em Risers Rígidos*. M.Sc. dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MALLICK, P. K., 2007, **Fiber-Reinforced Composites, Materials, Manufacturing, and Design**. 3 ed., Michigan, LLC.

MARINUCCI, G., **Materiais Compósitos Poliméricos – Fundamentos e Tecnologia**, 1 ed, São Paulo, Artliber Editora, 2011.

MARTINS, R. L., 2012, *Desenvolvimento de Compósitos Reforçados por Fibras Naturais Para Aplicações Estruturais*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

MAY, C. A., **Epoxy Resins Chemistry and Technology**, 2 ed. Nova York, Marcel Dekker, 1988.

NETO, F. L, PARDINI, L. C., **Compósitos Estruturais – Ciência e Tecnologia**, 1 ed. São Paulo, Edgard Blucher, 2006.

ORNAGHI Jr. H. L., SILVA, H. S. P., ZATTERA, A. J. *et al.*, “ Hybridization Effect on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Curaua Composites”, **Materials Science & Engineering**, v. 528, pp. 7285 – 7289, 2011.

OUDIANI, A. E., CHAABOUNI, Y., MSAHLI, S. *et al.*, “Crystal Transition From Cellulose I to Cellulose II in NaOH Treated Agave americana L. Fibre”. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, pp. 1221 – 1229, 2011.

OZTURK, A., KAYNAK, C., TINCER, T., “Effects of Liquid Rubber Modification on The Behaviour of Epoxy Resin”, **European Polymer Journal**, v. 37, pp. 2353 – 2363, 2001.

PAIVA, J. M. F., FROLLINI, E., “**Natural Fibers Reinforced Thermoset Composites**”. In: FROLLINI, E., LEÃO, A., MATTOSO, L. H. C. (eds), *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites*, 1 ed., chapter 10, São Paulo, Brasil, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2000.

PASSOS, A. A., TAVARES, M. I. B., NETO, R. C. P. *et al.*, “Obtenção de Nanocompósito de EVA/SÍLICA e Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido Polímeros, v. 21, nº 2, pp. 98 - 102, 2011.

RODRIGUES, E. J. R., NASCIMENTO, S. A. M., TAVARES, M. I. B. *et al.*, “Investigação da Influência do Processamento na Dinâmica Molecular de Nanocompósitos de Policarbonato e Argila Organofílica Obtidos via Intercalação por Fusão”, **Polímeros**, v. 22, n. 5, pp. 436 - 439, 2012.

RODRIGUES, L. P. S., SILVA, R. V., AQUINO, E. M. F., “Effect of Accelerated Environmental Aging on Mechanical Behavior of Curaua/Glass Hybrid Composite”, **Journal of Composite Materials**, v. 46, nº 17, pp. 2055 – 2064, 2012.

RONG, M. Z., ZHANG, M. Q., LIU, Y. *et al.*, “The Effect of Fiber Treatment on The Mechanical Properties of Unidirectional Sisal-Reinforced Epoxy Composites”, **Composites Science and Technology**, v. 61, pp. 1437–1447, 2001.

SAHA, P. MANNA, S., CHOWDHURY, S. R. *et al.*, "Enhancement of Tensile Strength of Lignocellulosic Jute Fibers by Alkali-Steam Treatment", **Bioresource Technology**, v. 101, pp. 3182 – 3187, 2010.

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**, v. 38, pp. 1694 – 1709, 2007.

SEGAL, L., CREELY, J. J., MARTIN JR, A. E., *et al.*, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer", **Textile Research Journal**, v. 29, pp. 786 – 794, 1959.

SHALWAN, A., YOUSIF, B. F., In State of Art: Mechanical and Tribological Behaviour of Polymeric Composites Based on Natural Fibres, **Materials and Design**, v. 48, pp. 14 – 24, 2013.

SHIM, M.-J., Kim, S.-W., "Cure Reaction and Mechanical Properties of DGEBA/MDA/Nitrile System", **Materials Chemistry and Physics**, v. 47, pp. 198 - 202, 1997.

SILVA, H. S. P., **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos Com Fibras de Curauá e Híbridos Com Fibras de Vidro**. 2010, M.Sc. dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

SILVA, R. V., AQUINO, E. M. F., RODRIGUES, L. P. S. *et al.*, "Curaua/Glass Hybrid Composite: The Effect of Water Aging on the Mechanical Properties", **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, nº 15, pp. 1857 – 1868, 2009.

SILVA, R. V., AQUINO, E. M. F., "Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites", **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, nº 1, p. 103 – 112, 2008.

SOBRINHO, L. L., 2009, **Desenvolvimento de Tubos Compósitos Visando Aplicação Como Risers**. D.Sc. tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SPINACÉ, M. A. S., LAMBERT, C. S. FERMOSELLI, K. K. G., DE PAOLI, M. A., “Characterization of Lignocellulosic Curaua Fibres”, **Carbohydrate Polymers**, v. 77, pp. 47-53, 2009.

TAIPINA, M. O., FERRAREZI, M. M. F., GONÇALVES, M. C., “Morphological Evolution of Curauá Fibers Under Acid Hydrolysis”, **Cellulose**, vol. 19, pp. 1199 – 1207, 2012.

THOMAS, S. *et al.* **Natural Fibres: Structure, Properties and Applications**. In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. *Celulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. Cap. 1. 1 ed. [S.l.]: Springer, 2011.

TOMCZAK, F., SATYANARAYANA, K. G., SYDENSTRICKER, T. H. M., “Studies on Lignocellulosic Fibers of Brazil: Part III – Morphology and Properties of Brazilian Curauá Fibers”, **Composites: Part A**, vol. 38, p. 2227–2236, 2007.

YAN, L., CHOUW, N., YUAN, X., “Improving the Mechanical Properties of Natural Fibre Fabric Reinforced Epoxy Composites by Alkali Treatment”, **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, nº 6, pp. 425 – 437, 2012.

ZAH, R., HISCHIER, R., LEÃO, A. L. *et al.*, I., “Curauá Fibers in the Automobile Industry e a Sustainability Assessment”, **Journal of Cleaner Production**, vol. 15, pp. 1032 – 1040, 2007.

ZOU, H., WANG, L., GAN, H., YI, C., , “Effect of Fiber Surface Treatments on the Properties of Short Sisal Fiber/Poly(lactic acid) Biocomposites”, **Polymer Composites**, vol. 33, pp. 1659 – 1666, 2012.