

ESTUDOS ADICIONAIS DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR
FIBRAS DE CURAUÁ

Dissertação de Mestrado

FELIPE PERISSÉ DUARTE LOPES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO - 2011

ESTUDOS ADICIONAIS DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR
FIBRAS DE CURAUÁ

FELIPE PERISSÉ DUARTE LOPES

“Dissertação de Mestrado apresentado ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.”

Orientador: Prof. Sergio Neves Monteiro

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

11 DE MAIO - 2011

ESTUDOS ADICIONAIS DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR
FIBRAS DE CURAUÁ

FELIPE PERISSÉ DUARTE LOPES

“Dissertação de Mestrado apresentado ao Centro de Ciência e tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.”

Comissão examinadora:

Prof. Sergio Neves Monteiro – Orientador (PhD, Engenharia de Materiais) – UENF

Prof^a. Ana Lúcia Diegues Skury (DSc, Engenharia de Materiais) – UENF

Prof. Ailton da Silva Ferreira (DSc, Engenharia de Materiais) – UFF

Prof^a. Márcia Giardinieri de Azevedo (DSc, Engenharia de Materiais) – UENF

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Fenelon e Rita de Cássia, aos meus irmãos Fenelon e Kamilla por tudo que eles representam em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus por ter me proporcionado tantas alegrias e ensinamentos para vencer na vida, sem o qual nada seria possível.

A toda minha família por todos os momentos que no decorrer deste trabalho foram privados da minha companhia, por ter acreditado e por ter me dado apoio, carinho e força para que eu concluísse mais uma etapa de minha vida.

Ao professor e meu orientador Sergio Neves Monteiro pela confiança, incentivo, apoio e amizade, durante todo o tempo que estive orientando-me.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa Compósitos, pela atenção quando solicitada na elaboração deste trabalho e pela amizade.

A todos os amigos do mestrado: André, Lara, Leonardo, Verônica, Mariane, Thaís, Márcio, Sílvio e Aline os quais nunca esquecerei e estarão sempre presente em minha lembrança.

Ao Técnico Carlan Ribeiro pela ajuda nos trabalhos realizados nos laboratórios.

Aos professores do LAMAV, que contribuíram diretamente para minha formação.

A CAPES pela bolsa concedida durante todo o período do mestrado.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para que este momento se tornasse realidade.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| ÍNDICE DE FIGURAS | III |
| ÍNDICE DE TABELAS | VII |
| RESUMO..... | VIII |
| ABSTRACT | VIII |
| CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO 2: JUSTIFICATIVAS | 3 |
| CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1. Fibras Naturais | 4 |
| 3.1.1. Curauá | 8 |
| 3.2. Resinas Poliméricas | 11 |
| 3.2.1. Resina Epóxi | 13 |
| 3.2.1.1. Características Estruturais e Propriedades da Resina Epóxi..... | 14 |
| 3.2.1.2. Aplicações da Resina Epóxi | 16 |
| 3.2.1.3. Resina Epóxi do tipo Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA) | 17 |
| 3.2.1.4. Agentes de Cura: Aminas | 18 |
| 2.2.1.4.1 Aminas Alifáticas Lineares | 19 |
| 3.2.2. Resina Poliéster | 20 |
| 3.3. Materiais Compósitos | 25 |
| 3.3.1. Classificação dos Compósitos | 28 |
| 3.3.2. Compósitos Poliméricos..... | 29 |
| 3.3.2.1. Compósitos Poliméricos com Fibras de Curauá..... | 34 |

| | |
|--|----|
| 3.3.2.1.1. Propriedades Mecânicas..... | 35 |
| 3.3.2.1.2. Propriedades Térmicas..... | 41 |
| 3.3.2.1.3. Irradiação..... | 47 |
| CAPÍTULO 4: OBJETIVO..... | 48 |
| CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS..... | 49 |
| 5.1. Materiais Utilizados..... | 49 |
| 5.2. Caracterização Morfológica por MEV | 49 |
| 5.3. Ensaio Mecânicos | 50 |
| 5.3.1. Ensaio de Tração | 50 |
| 5.4. Ensaio Térmicos | 52 |
| 5.5. Irradiação..... | 55 |
| CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES | 56 |
| 6.1. Ensaio Termoacústico..... | 56 |
| 6.2. Ensaio de Tração nas Fibras de Curauá Irradiadas | 58 |
| 6.3. Ensaio de Tração nos Compósitos de Poliéster Reforçados por Fibras de Curauá..... | 59 |
| 6.4. Ensaio de Tração nos Compósitos de Epóxi Reforçados por Fibras de Curauá | 64 |
| CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES..... | 68 |
| REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA..... | 70 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Representação da macromolécula de celulose..... | 4 |
| Figura 2. (a) micrografia obtida por MEV da superfície da fibra de Curauá; (b) modelo estrutural da fibra vegetal. | 5 |
| Figura 3. Ciclo de reaproveitamento para materiais reforçados com fibras vegetais. . | 7 |
| Figura 4. Processo de Fabricação do curauá plantação de curauá (a) com 6 meses; (b) com 18 meses (c) tamanho adulto pronto para a colheita (d) batelamento das folhas (e) fibra extraída e secando (f) armazenada pronta para a venda..... | 9 |
| Figura 5. Tampa da porta malas do Fox feita de fibras de curauá | 10 |
| Figura 6. Comparação da resistência à tração (nominal e específica) de fibras vegetais com a de vidro. | 11 |
| Figura 7. Anel epóxi (grupo epoxídico)..... | 13 |
| Figura 8. Esquema de cura da resina epóxi. | 14 |
| Figura 9. Reação entre a epícloridrina e bisfenol A originando o DGEBA..... | 17 |
| Figura 10. Cadeia estrutural do DGEBA. | 17 |
| Figura 11. Representação da amina do tipo DETA..... | 19 |
| Figura 12. Processo de cura de uma resina poliéster. | 21 |
| Figura 13. Exemplo de uma poliéster ortoftálica.. | 22 |
| Figura 14. Exemplo de uma poliéster tereftálica | 23 |
| Figura 15. Exemplo de uma poliéster isoftálica. | 23 |
| Figura 16. Exemplo de uma poliéster bisfenólica..... | 24 |
| Figura 17. Evolução de alguns materiais nos EUA. | 26 |
| Figura 18. Um esquema de classificação para os vários tipos de compósitos..... | 29 |
| Figura 19. Compósitos Utilizados na Aeronave Tucano da Embraer..... | 31 |
| Figura 20. Resultados do ensaio de pullout da fibra de curauá nas resinas poliéster (a) e epóxi (b)..... | 35 |
| Figura 21. Resultados de flexão dos compósitos com fibras de curauá in natura, secas e lavadas (a), em resina poliéster (b) e epóxi (c)..... | 36 |
| Figura 22. Análise comparativa da resistência à flexão dos laminados.. | 37 |
| Figura 23. Resistência ao impacto Charpy dos compósitos com fibras in natura, secas e lavadas, e de compósitos com a resina epóxi..... | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 24. Resistência ao impacto Izod dos compósitos com fibras in natura, secas e lavadas, e de compósitos com a resina: poliéster (a) e epóxi (b). Fonte: Moraes et al, 2008. | 38 |
| Figura 25. Configuração do Laminado híbrido vidro/curauá | 40 |
| Figura 26. Curvas Tensão x Deflexão do Laminado híbrido vidro/curauá. | 40 |
| Figura 27. Curvas TG para Poliuretano e compósitos com 5, 10 e 20% de curauá... .. | 41 |
| Figura 28. Curvas DTG para Poliuretano e compósitos com 5, 10 e 20% de curauá... .. | 42 |
| Figura 29. Curvas DTA para Poliuretano e compósitos com 5, 10 e 20% de curauá..... | 42 |
| Figura 30. Curvas de DMA para a primeira corrida (a) e a segunda corrida (b) do compósito com 30% de fibra..... | 43 |
| Figura 31. Variação de E' (a), E'' (b) e tan δ (c) com a temperatura para os compósitos de fibra de curauá.. .. | 44 |
| Figura 32. Curvas de DMA com a resina poliéster (a) e o compósito com 30 % em volume de fibras de curauá (b)..... | 46 |
| Figura 33. Variação de E' (a) e tan δ (b) com a temperatura para os compósitos de fibra de curauá | 46 |
| Figura 34. Máquina Instron Mod. 5582 utilizada para os ensaios de tração. | 49 |
| Figura 35. Fibras longas de curauá como comercializadas. | 51 |
| Figura 36. Esquema do ensaio de tração nas fibras..... | 51 |
| Figura 37. Esquema do corpo de prova de tração para os compósitos..... | 52 |
| Figura 38. Amostra da fotoacústica (a), os aparatos da célula aberta (b) para as medidas térmicas e o sistema montado (c)..... | 55 |
| Figura 39. Variação da fase ϕ do sinal fotoacústico com a frequência f para uma fibra de curauá..... | 56 |
| Figura 40. Evolução da temperatura com o tempo de retorno da superfície da amostra depois do desligamento da iluminação | 57 |
| Figura 41. Histogramas da distribuição dos diâmetros das fibras de curauá..... | 58 |
| Figura 42. Gráfico da resistência a tração vs. doses de irradiação extrapolado..... | 59 |

| | |
|---|----|
| Figura 43. Curva de tração típica força vs. alongamento: (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30% e (e) 40% de fração em volume de fibras de curauá nos compósitos de poliéster..... | 60 |
| Figura 44. Corpos de provas de tração para cada fração em volume de fibra de curauá incorporada na matriz poliéster..... | 61 |
| Figura 45. Variação da tensão máxima (a) e módulo de elasticidade (b) com a fração em volume de fibras de curauá reforçando os compósitos de poliéster..... | 62 |
| Figura 46. Fratura da ponta dos compósitos de poliéster rompidos com (a) 0%, (b) 20% e (c) 40% de fração em volume de fibras de curauá..... | 63 |
| Figura 47. Microestrutura de um compósito com 30% vol. de curauá: (a) 100X e (b) 700X..... | 63 |
| Figura 48. Curvas de carga vs. alongamento para compósitos de epóxi reforçados com (a) 0%, (b) 15% e (c) 30% de fração em volume de fibras de curauá..... | 64 |
| Figura 49. Amostras de tração rompidas para cada fração em volume de fibra de curauá incorporada na matriz de epóxi..... | 65 |
| Figura 50. Variação da tensão máxima (a) e módulo de elasticidade (b) com o volume de fibras de curauá reforçando compósitos de epóxi..... | 66 |
| Figura 51. Compósito com 25% em volume de curauá depois de ensaio de tração: (a) vista de frente (b) vista de lado..... | 67 |
| Figura 52. Compósito com 35% em volume de fibra de curauá, com diferentes aumentos: (a) 200X e (b) 500X..... | 68 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Algumas fibras vegetais. Adaptado de | 6 |
| Tabela 2. Valores comparativos de propriedades de algumas fibras vegetais com a fibra vegetal..... | 6 |
| Tabela 3. Composição da fibra de Curauá..... | 10 |
| Tabela 4. Principais Características e Limitações das Resinas Termorrígidas. | 12 |
| Tabela 5. Propriedades das resinas epóxi à temperatura ambiente | 15 |
| Tabela 6. Propriedades das resinas epóxi. | 16 |
| Tabela 7. Estrutura e características das aminas alifáticas..... | 20 |
| Tabela 8. Alguns exemplos de resinas poliéster | 22 |
| Tabela 9. Apresenta as principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos. | 32 |
| Tabela 10. Propriedades de tração para os compósitos de poliéster reforçados por fibras de curauá..... | 61 |
| Tabela 11. Propriedades de tração para compósito de epóxi reforçado por fibras de curauá. | 66 |

RESUMO

Atualmente é possível notar uma tendência mundial de interesse nos materiais compósitos que, além de baixo custo, podem ser ambientalmente corretos. Esta última condição refere-se aos aspectos renováveis, biodegradáveis e recicláveis que possam ser apresentados pelo material. Muitas iniciativas já reconhecem a fibra do curauá como um importante material natural que apresenta vantagens técnicas, econômicas e ambientais; por exemplo, o POEMA. A combinação de tais vantagens com as propriedades das resinas epóxi e poliéster, foram os compósitos investigados. Os compósitos reforçados com fibras naturais, em especial a de curauá, estão sendo estudados como possíveis substitutos dos produtos de madeira e dos compósitos de fibras sintéticas. Como algumas aplicações para compósitos de curauá demandariam resistência mecânica, o principal objetivo deste trabalho será dar continuidade no estudo das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de matriz epóxi e poliéster reforçado com fibras de curauá. Através de ensaios fotoacústicos, doses de irradiações nas fibras e de ensaios de tração tanto nas fibras de curauá individualmente quanto nos compósitos. Como complemento do estudo, serão realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura das superfícies das fibras e de fraturas dos compósitos.

ABSTRACT

Actually is possible noticed a global trend of interesting in composites materials which, besides low cost, can be environmentally friendly. This last condition refers to renewable, biodegradable and recyclable aspects that can be presented by the material. Many initiatives have already recognized the curaua fiber as an important natural material which has technical, economic and environmental advantages, for example, the POEMA. The combination of these advantages with the properties that offers the epoxy and polyester resins, results in the investigated composites. The composites reinforced with natural fibers, especially the curaua, are being studied as a possible substitute for wood products and synthetic fibers reinforced composites. As some applications to composites with curaua fiber would demand strength, the main objective of this work will be continuous to study the mechanical properties of epoxy and polyester matrix composites reinforced with curaua fibers. Trough photoacoustic tests, doses of irradiation in the curaua fibers and tensile tests both on curaua fibers individually and in composite materials. As a complement to the study, this will be analyzed by scanning electron microscopy of composites fracture surfaces.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Os materiais, de maneira geral podem ser divididos em quatro grandes categorias: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos. Dentre essas categorias a que mais cresce é a dos materiais compósitos pelo desenvolvimento científico e necessidade de produção industrial iminente da sociedade e pela necessidade de se conseguir novas propriedades e aplicações em vários setores da sociedade (Neto e Pardini, 2006; Mazumdar, 2002).

O rápido crescimento populacional, a escassez de recursos minerais e energéticos, a produção de resíduos e fatores sociais (êxodo rural) criam atualmente um cenário favorável para a busca de materiais renováveis e de baixo custo como compósitos e fibras que vem sendo alvo do trabalho de inúmeros pesquisadores (Blezdki et al.,1996).

A grande ênfase dos materiais compósitos vem de suas diferentes aplicações científicas e industriais, principalmente quando associados aos reforços e matrizes de todos os tipos como metálicos, cerâmicos e poliméricos (Mazumdar, 2002).

Diante de toda essa diversidade de aplicações, os materiais compósitos não tem sua importância ligada somente à possibilidade de inovar com a obtenção de novos materiais, mais pela possibilidade de se ter uma maior flexibilização de novos projetos, a partir não só do material, mas também da orientação, da distribuição e da seleção apropriada do reforço (Callister, 2000).

Em décadas recentes os compósitos reforçados com fibras sintéticas têm sido estudados e utilizados em muitas aplicações envolvendo alta tecnologia tais como componentes para setores aeroespaciais e de defesa. Todavia para algumas empresas o custo é intrinsecamente importante, sendo necessário o estudo de fibras mais econômicas como a fibra de vidro, ou mesmo aquelas ambientalmente corretas e de baixo custo como as fibras naturais lignocelulósicas (Callister, 2000).

As fibras lignocelulósicas possuem muitas características que tornam seu uso vantajoso como: baixo custo, baixa densidade, resistência específica e módulo de elasticidade elevados, não são abrasivas e, portanto, não desgastam os equipamentos de processo. Além disto, estas fibras não tóxicas podem ser facilmente modificadas por agentes químicos, são abundantes e provém de fontes renováveis (Joseph, et al, 1981).

Porém o emprego destas fibras apresenta, algumas desvantagens podendo-

se citar como exemplo o fato de que as fibras vegetais não possuem propriedades uniformes, apresentando uma grande variação nos valores das suas propriedades (Leão et al, 1998).

A forma fibrosa apresentada pela celulose e suas características estruturais, proporcionam a este material requisitos necessários para diversas aplicações na área de engenharia. A utilização desses materiais, inicialmente de maneira empírica e intuitiva, deu origem à nova área de ciência e engenharia de materiais com características tecnológicas e econômicas bem definidas (Joseph, 1981).

Um exemplo de fibra vegetal que está sendo estudada é o curauá, esta fibra provém de uma planta característica da Amazônia paraense que cresce em solo arenoso e pouco fértil chegando a atingir um metro e meio de altura. Essa fibra foi descoberta pelos povos primitivos da floresta. Os índios já usavam a fibra resistente contida dentro das folhas longas e duras do curauá para amarrar embarcações, fazer redes e cestaria (Zah, et al, 2006).

Neste contexto a proposta do presente trabalho é verificar as principais características mecânicas e térmicas de compósitos reforçados por fibras contínuas e alinhadas, de uma das principais fibras lignocelulósicas o curauá, com matriz de resina tanto epóxi, quanto poliéster, complementando as pesquisa iniciadas pelo Doutor Ailton da Silva Ferreira em sua tese de doutorado.

CAPÍTULO 2: JUSTIFICATIVAS

O trabalho proposto deverá trazer vantagens ambientais, científicas, tecnológicas e econômicas, permitindo o aproveitamento de fibras da região amazônica.

Do ponto de vista ambiental justifica-se o trabalho pelo aproveitamento de fibras e pela possível substituição de produtos convencionais a base de gesso, madeira e a possível substituição da fibra de vidro na indústria automobilística.

Do ponto de vista científico justifica-se pelo entendimento dos mecanismos de reforço entre a fibra de curauá e a matrizes poliméricas.

Do ponto de vista econômico e social justifica-se pelo custo inicialmente baixo, quando comparado com fibras sintéticas, como a fibra de vidro ou de carbono. Podendo assim ser um incentivo para a região amazônica e para o Brasil no aspecto social, a partir deste estudo, aumentar a produção e renda dos trabalhadores da região.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os conceitos utilizados para que o trabalho fosse realizado com o embasamento teórico e prático essenciais.

3.1 – Fibras Naturais

O componente principal das fibras vegetais é a celulose. A unidade elementar da macromolécula da celulose (Figura 1) é a anidro-d-glicose, que contém três radicais hidroxilas (-OH). Estas hidroxilas formam ligações de hidrogênio dentro das moléculas (intra-moleculares) e entre moléculas de celulose (inter-moleculares), bem como com grupos hidroxila da umidade do ar. Portanto, todas as fibras vegetais são hidrofílicas, isto é, absorvem água numa faixa de 8 a 12,6 %. Uma outra característica importante das fibras vegetais é seu grau de polimerização. As moléculas de cada fibra diferem neste aspecto e, conseqüentemente, as fibras é uma mistura complexa da série homóloga $(C_6 H_{10} O_5)_n$. As fibras da entrecasca das plantas normalmente apresentam o maior grau de polimerização (aproximadamente 10.000) (Bledzki et al., 1996).

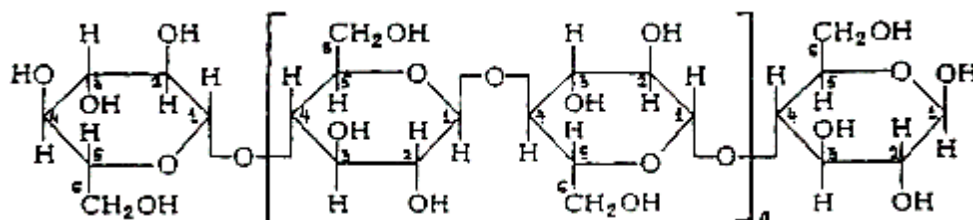


Figura 1 – Representação da macromolécula de celulose (Bledzki et al., 1996).

Observações feitas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, revelaram que as fibras de Curauá são constituídas por um feixe de fibrilas ocas de macromoléculas de celulose recobertas e coladas por uma matriz de lignina e hemicelulose (Figura 2) (Gomes et al., 2004).

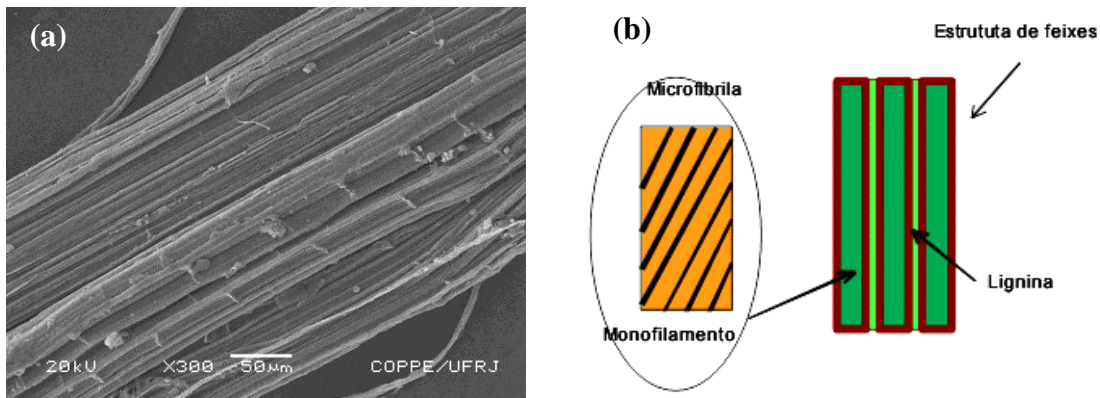


Figura 2 – (a) micrografia obtida por MEV da superfície da fibra de Curauá; (b) modelo estrutural da fibra vegetal (Gomes et al., 2004).

Cada fibrila possui uma estrutura complexa e em camadas, consistindo de uma fina casca envolvendo uma segunda camada interna mais espessa. Esta última é que determina as propriedades mecânicas da fibra. As fibrilas formam espirais ao longo do eixo das fibras, Figura 2 (b). A resistência e rigidez das fibras correlacionam-se com o ângulo entre a fibrila e esse eixo. Quanto menor esse ângulo, melhor são as propriedades mecânicas da fibra (Bledzki, 1996).

Assim, as propriedades mecânicas das fibras vegetais dependem do teor de celulose, do seu grau de polimerização e do ângulo das fibrilas. Fibras com maior conteúdo de celulose, alto grau de polimerização e um baixo ângulo micro-fibrilar, exibem alta resistência à tração e rigidez (Jayaraman, 2003). Também fazem parte da composição das fibras, as ceras, porém em menor quantidade. Elas são responsáveis pelas características de molhabilidade e adesão das fibras (Bledzki, 1996).

As propriedades das fibras vegetais podem variar consideravelmente, dependendo de onde são retiradas das plantas, se do caule ou das folhas, do local da plantação e do pré-condicionamento das mesmas (Bledzki, 1996).

A Tabela 1 ilustra os principais centros brasileiros produtores e/ou processadores de alguns tipos de fibras vegetais (Savastano, Jr. et al, 1997).

Tabela 1 – Algumas fibras vegetais. Adaptado de (Neto e Pardini, 2006).

| Fibra | Nome Botânico | Parte da Planta | Centros Produtores e/ou Processadores |
|------------------------------|------------------------------------|------------------------|--|
| Curauá | <i>Ananas erectifolius</i> | Folha | Amazônia paraense |
| Sisal | <i>Agave sisalana Perrine</i> | Folha | Semi-árido da Bahia e da Paraíba |
| Piaçava | <i>Attalea funifera Mart.</i> | Bainha foliar | Região de Valença BA |
| Coco | <i>Cocos nucifera Linn.</i> | Mesocarpo do fruto | Região de Recife PE e Aracaju SE |
| Algodão | <i>Gossypium herbaceum Linn.</i> | Semente | Campina Grande PB |
| Celulose de eucalipto | <i>Eucalyptus grandis – clones</i> | Caule | Aracruz ES |
| Rami | <i>Boemmiria nivea Gaud.</i> | Caule | Região de Londrina PR |
| Juta | <i>Corchorus capsularis</i> | Caule | Amazônia |

A Tabela 2 mostra um comparativo de propriedades entre as fibras vegetais e a de vidro, ressaltando o alto atrativo que as primeiras possuem em termos de densidade, o que torna possível produzir materiais que combinam boa resistência mecânica com baixo peso (Giacomini, 2003).

Tabela 2 – Valores comparativos de propriedades de algumas fibras vegetais com a fibra vegetal (Giacomini, 2003).

| Propriedade | Linho | Ramie | Juta | Sisal | Curauá | Vidro |
|--------------------------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|---------------|--------------|
| Densidade (g cm⁻³) | 1,2-1,4 | 1,5 | 1,45 | 1,4 | 0,67 - 1,4 | 2,5 |
| Resistência à tração (GPa) | 0,25-0,39 | 0,5 | 0,25-0,5 | 0,2-0,8 | 0,48 | 3,4-3,5 |
| Módulo elástico (GPa) | 12-26 | 27,2 | 11-35 | 9,5-45 | 9,7-11,8 | 72 |
| Alongamento na ruptura (%) | 1,2-1,4 | 1,8 | 0,8-3,1 | 2-7 | 2,2 | 3,3-4,8 |

De forma geral, podem-se destacar como principais vantagens das fibras vegetais:

- ✓ são provenientes de fontes renováveis;

- ✓ são produtos bio-degradáveis;
- ✓ são materiais recicláveis, podendo ser facilmente convertidas em energia térmica através da combustão em fornos ou caldeiras sem deixar resíduos, com menos poluentes (CO₂, etc) e com adicional crédito de carbono (Figura 3);
- ✓ possuem baixa densidade trazendo economia de energia por meio da redução de peso dos componentes;
- ✓ representam uma nova fonte de renda para população rural, especialmente nas regiões mais pobres.

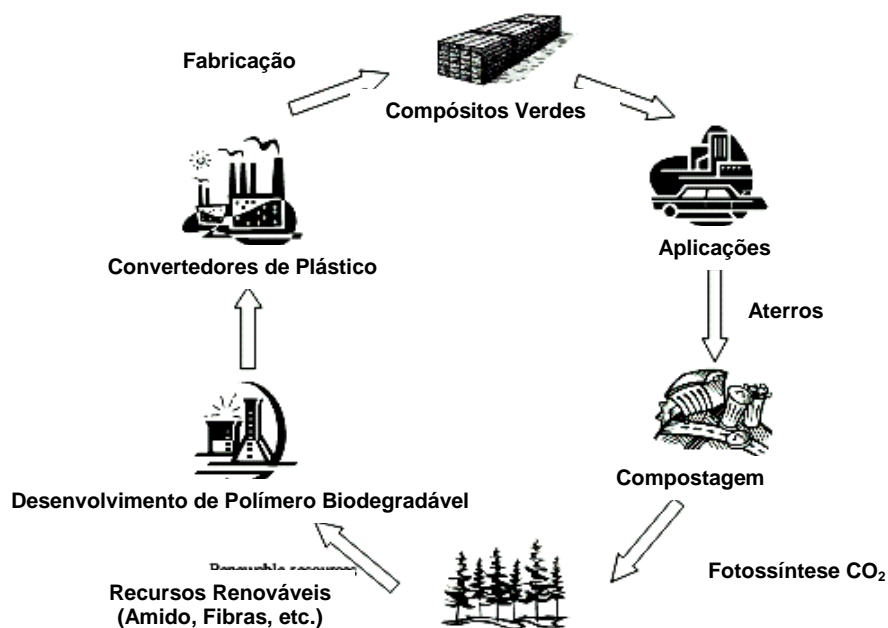


Figura 3 – Ciclo de reaproveitamento para materiais reforçados com fibras vegetais (Goda e Cao, 2007).

Suas desvantagens são:

- ✓ baixa temperatura de degradação;
- ✓ alta absorção de umidade;
- ✓ grande volume (dificuldade de manuseio);
- ✓ difícil compatibilidade com a matriz polimérica (caráter hidrofílico);
- ✓ sazonalidade, produção artesanal e limitada.

3.1.1 – Curauá

Dentre as fibras vegetais com potencial de aplicação como reforço de polímeros destaca-se o Curauá que, por suas boas propriedades mecânicas, tem recebido recentemente atenção especial dos pesquisadores. O Curauá (*Ananas erectifolius*) é uma planta da família das bromeliáceas, cultivada na região Amazônica, particularmente no Estado do Pará. Suas folhas, que podem chegar a 1,5 m de comprimento e 4 cm de largura, são duras, eretas e planas; cada planta produz entre 12 e 15 folhas, das quais são extraídas cerca de dois quilos de fibras (Figura 4) (Leão, 1998; Ramalho, 2005). Depois de extraídas, as fibras são lavadas, batidas e colocadas em água para mercerizar por 36 horas. Elas são, então, lavadas novamente e postas para secar ao ar (Figura 4b). Essas fibras possuem alta resistência mecânica, superior a de seus concorrentes tradicionais como o Sisal, Juta e Linho.

A Figura 6 mostra o processo de fabricação da fibra de curauá a partir de seu plantio, passando pela sua fase adulta, aonde cada planta já produz de 50 a 60 folhas por ano; a colheita onde os trabalhadores estão batendo as folhas para soltar as fibras; secagem e o armazenamento.



Figura 4 – Processo de Fabricação do curauá: plantação de curauá (a) com 6 meses; (b) com 18 meses (c) tamanho adulto pronto para a colheita (d) batelamento das folhas (e) fibra extraída e secando (f) armazenada pronta para a venda. (Pematec Triangel do Brasil Ltda, 2005)

A composição da fibra de Curauá é mostrada na Tabela 3 (Trindade et al., 2004).

Tabela 3 – Composição da fibra de Curauá (Trindade et al., 2004).

| Composição da Fibra de Curauá (%) | | | |
|--|--------------|------|------|
| Celulose | Holocelulose | 83,5 | 73,6 |
| | Hemicelulose | 9,9 | |
| Lignina | 7,5 | | |
| Humidade | 7,9 | | |
| Teor de Cinzas | 1,1 | | |

Nos últimos 5 anos houve uma crescente demanda das fibras de curauá ganhando gradualmente uma certa importância por grupos empresariais com perspectivas socioambientais. A Volkswagen Corp. e Mercedes Benz Corp. têm procurado centros que estão interagindo e cooperando com a POEMA (*Poverty and Environment in Amazon*) programa de desenvolvimento e criação de novos empregos na região da Amazônia, aonde as fibras de curauá são extraídas, pois a indústria automobilística pretende substituir a fibra de vidro pelo curauá na fabricação de peças como: pára-choques, painel, friso e tampas de porta malas de carros de passeio e de transporte (Ramalho, 2005; Zah et al., 2006).

Como é o caso da Volkswagen Corp. que já teve sucesso aplicando fibras de curauá misturadas com rejeitos da indústria têxtil e polipropileno em tampas dos porta malas de carros como VW Fox e VW Pólo (Figura 5) (Volkswagen, 2008). Por essa razão, as fibras de curauá são altamente vista como um provável material de reforço para compósitos ambientalmente corretos (Gomes et al., 2007).



Figura 5 – Tampa da porta malas do Fox feita de fibras de curauá (Volkswagen, 2008).

A Figura 6 mostra a resistência à tração específica (em função da densidade) de diferentes fibras vegetais comparadas à de vidro (Silva, 2004). Como se nota, considerando-se essa propriedade, os compósitos com fibras vegetais podem apresentar uma redução de peso de até 15 % em comparação com os materiais reforçados com fibras de vidro, sendo o Curauá uma das que mais se sobressai.

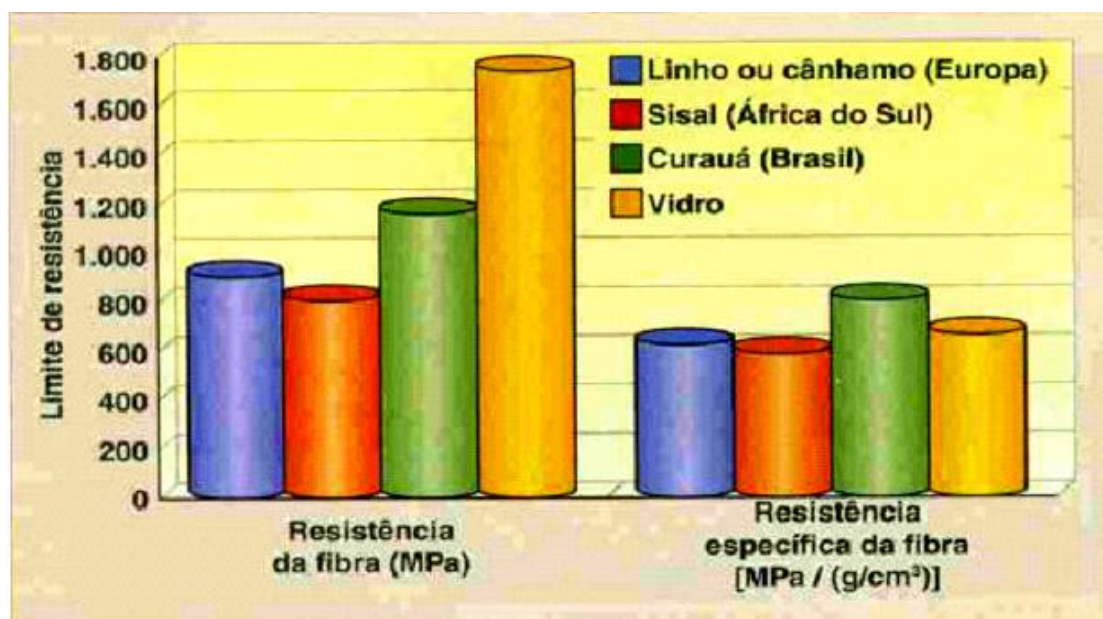


Figura 6 – Comparação da resistência à tração (nominal e específica) de fibras vegetais com a de vidro (Silva, 2004).

3.2 – Resinas Poliméricas

A pesquisa para obtenção de novos materiais tem apresentado um contínuo desenvolvimento nos últimos anos. As resinas poliméricas dos tipos epóxi e poliéster constituem de bons exemplos deste desenvolvimento. Estas resinas são uma das mais importantes classes de polímeros termorrígidos amplamente utilizados nos materiais estruturais e em aplicações de compósitos, pois oferecem uma combinação única de propriedades que são inatingíveis com outras resinas termorrígidas (Bridson, 1966).

A Tabela 4 ilustra as principais características e limitações das resinas termorrígidas mais comumente utilizadas.

Tabela 4 – Principais Características e Limitações das Resinas Termorrígidas

| RESINA | CARACTERÍSTICAS | LIMITAÇÕES |
|--------------------|--|--|
| Epóxi | <ul style="list-style-type: none"> - excelente propriedade em compósitos - muito boa resistência química e propriedades elétricas - boas propriedades térmicas - baixa contração na cura | <ul style="list-style-type: none"> - longos ciclos de cura - melhores propriedades obtidas em altas temperaturas de cura |
| Fenólica | <ul style="list-style-type: none"> - ótimas propriedades térmicas - boa resistência ao fogo - boas propriedades elétricas | <ul style="list-style-type: none"> - cor |
| Poliéster | <ul style="list-style-type: none"> - amplamente utilizada - fácil uso - cura a temperatura ambiente - ótimas propriedades em compósitos - boa resistência química - boas propriedades elétricas | <ul style="list-style-type: none"> - emissão de estireno - contração durante a cura - inflamável |
| Poliamida | <ul style="list-style-type: none"> - excelentes propriedades térmicas - boas propriedades em compósitos - boa resistência ao fogo - boas propriedades elétricas | <ul style="list-style-type: none"> - cor |
| Poliuretano | <ul style="list-style-type: none"> - boas propriedades em compósitos - muito boa resistência química - alta dureza (resistência ao impacto) - boa resistência a abrasão | <ul style="list-style-type: none"> - cor - isocianetos como agentes de cura |
| Silicone | <ul style="list-style-type: none"> - ótimas propriedades térmicas - excelente resistência química - ótimas propriedades elétricas - resistente a hidrólise e oxidação - boa resistência ao fogo - não tóxico | <ul style="list-style-type: none"> - adesão - longos ciclos de cura - cura somente a altas temperaturas |
| Vinil Éster | <ul style="list-style-type: none"> - boa resistência à fadiga - excelente propriedades em compósitos - muito boa resistência química - boa dureza | <ul style="list-style-type: none"> - emissão de estireno - contração durante a cura - inflamável |

3.2.1 – Resina Epóxi

A palavra epóxi vem do grego EP (sobre ou entre) e do OXI (oxigênio), o termo significa: oxigênio entre carbonos, em geral refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono como mostra na Figura 7 (May e Tanaka, 1973).

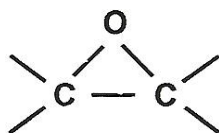


Figura 7 – Anel epóxi (grupo epoxídico) (May e Tanaka, 1973).

Embora a presença deste grupo funcional defina a molécula como epoxídica a base molecular vinculada a este anel pode variar muito, resultando em várias classes de resinas epóxi. O êxito comercial de epóxi deve-se a diversidade de estruturas moleculares que pode ser produzido usando processos químicos semelhantes. Em combinação com uma seleção de agentes de cura e adequados modificadores resinas epóxi pode ser utilizadas para várias aplicações (Lee e Neville, 1967).

A reação do grupo epóxi, devida a sua reatividade, com compostos químicos, resulta na abertura do anel formando assim ligações cruzadas o que acarreta endurecimento e eventualmente leva a solidificação do produto polimerizado. A solidificação por reação química e a formação de ligações cruzadas caracteriza as resinas epóxi como termofixas, porém quando líquidas, antes da reação, elas se caracterizam como termoplásticas. Na Figura 8 podemos observar esta transição de cura (Lee e Neville, 1967).

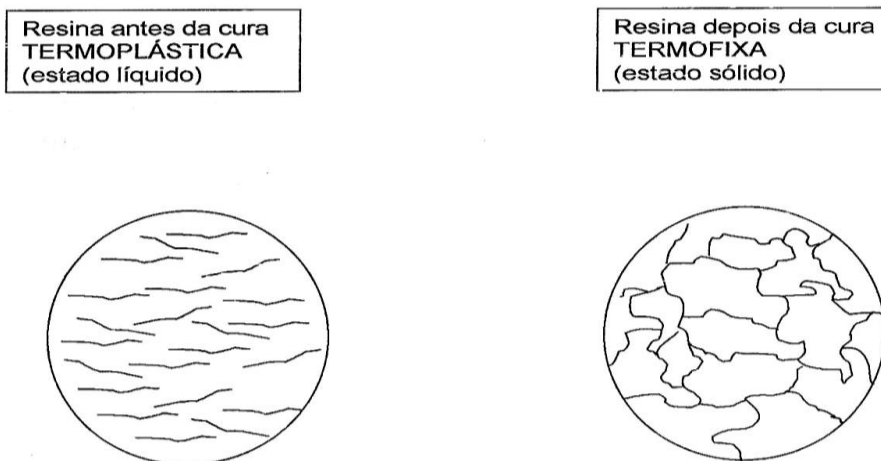


Figura 8 – Esquema de cura da resina epóxi (Lee e Neville, 1967).

A primeira resina epóxi com características similares as das atuais foi sintetizada na Alemanha em 1933 por Schlack a partir da reação de epiclorigrina com bisfenol A. Logo após a segunda guerra a Devoe e Reynolds, Estados Unidos, e a Ciba na Suíça, começaram importantes trabalhos com a finalidade de identificar usos de importância econômica para tais resinas, destacando-se então o uso em laminados, adesivos e revestimentos. No final da década de 40 outras companhias químicas iniciaram as pesquisas em resinas epóxi entre as quais destacaram a Shell, a Union Carbide e a Dow Chemical. Agora são materiais que fornecem a base para a maioria das formulações de epóxi (Goodman, 1986).

3.2.1.1 - Características estruturais e propriedades da resina epóxi:

As resinas epóxi antes da cura têm características termoplásticas, pois quando aquecida sofre amolecimento e se funde (Callister, 2000). As propriedades desejáveis destas resinas normalmente aparecem após a cura, que são convertidos em um sistema termorrígido. Tais reações químicas provocam uma mudança no estado físico do material, partindo de um líquido viscoso para um gel e se transformando em um material vitrificado onde apresentam excelentes propriedades, tais como: baixa viscosidade, fácil cura, baixa contração durante a cura, alta adesão de ruptura e módulo de Young, fácil processamento, boa resistência térmica e química. Adequadas propriedades mecânicas, elétricas, adesivas aos diferentes substratos. Boa inércia química e versatilidade. Baixo custo e baixa toxicidade (Rangel, 2006).

São facilmente curados sem evolução de voláteis por uma ampla espécie de produtos químicos e compatíveis com a maioria dos substratos. Tornando-os especialmente bem adaptada às aplicações de compósitos (Bridson, 1966).

Entretanto, são quebradiços e possui baixa resistência a propagação de trinca (Rangel, 2006). Na Tabela 5 podemos observar algumas propriedades das resinas epóxi à temperatura ambiente (Callister, 2000).

Tabela 5 - Propriedades das resinas epóxi à temperatura ambiente (Callister, 2000).

| | |
|--------------------------------|--|
| Densidade | 1,11-1,40 g/cm ³ |
| Módulo de elasticidade | 2,41 GPa |
| Limite de resistência á tração | 27,6-90,0 MPa |
| Tenacidade á fratura | 0,6 MPa√m |
| Condutividade térmica | 0,19 W/m-K |
| Calor específico | 1050 J/Kg-K |
| Resistividade elétrica | 10 ¹⁰ -10 ¹³ Ω-m |
| Alongamento Percentual | 3-6 |

A temperatura de transição vítrea, T_g , é normalmente usada como um dos principais parâmetros para monitorar a reação de cura de um sistema epóxi, e, portanto caracterizar o comportamento de sistemas ricos em epóxi (Simon e Gillham, 1992). Assim sendo, um estudo de calorimetria diferencial de varredura é adequado para está análise (Neto e Pardini, 2006).

Outra característica fundamental que determina a capacidade para a utilização da resina epóxi é o peso equivalente que pode ser definida como o peso da resina epoxídica por grupo. O peso equivalente de um polímero é utilizado para calcular a relação estequiométrica entre o epóxi e o agente de cura, a fim de aperfeiçoar as propriedades do material depois de curado. Dividindo-se o peso molecular de uma resina pelo número de grupos epoxídicos podemos chegar ao peso equivalente de uma resina.

Outras propriedades são aplicadas às resinas epóxi onde são especificadas na Tabela 6 (Harper, 1996).

Tabela 6 - Propriedades das resinas epóxi (Harper, 1996).

| Cura | Aderência | Choque térmico | Propriedades elétricas | Propriedades mecânicas |
|----------------------|------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Temperatura ambiente | Bom | Razoável | Razoável | Razoável |
| Temperatura alta | Bom | Razoável | Bom | Bom |

3.2.1.2 – Aplicações das resinas epóxi

As resinas epóxi são utilizadas freqüentemente como colas e tintas. Algumas de suas aplicações mais interessantes são encontradas nas indústrias aeroespaciais e militar onde são desenvolvidos projetos de compósitos, incluindo estrutura tubular, estabilizador vertical e horizontal. Atualmente, esta mesma indústria tem desenvolvido bicicletas, tacos de golfe, carros de corrida e instrumentos musicais mais leves (Goodman, 1986).

Ainda são aplicados como compósito polimérico, devido à baixa retração durante a cura, moldes elétricos, ralos, revestimentos protetores, usados com laminados de fibra de vidro (Callister, 2000).

Uma nova série de resinas epóxi vem sendo desenvolvida para utilização como envasamento de materiais supercondutores magnéticos (Brennan et al., 1995). Durante este estudo verificou-se que sistemas epóxi, curados com amina, de baixa viscosidade, ou seja, menos que 200 cps, com resistência ao choque e isolante térmico, não são simples de serem projetados, por serem inaceitável envasamento nestas condições nas operações. Embora sejam de difícil manuseio nesta situação descrita representam um avanço significativo com relação a aplicações envolvendo supercondutividade magnética.

Resinas epóxi são de interesse para os engenheiros porque fornecem uma balança de propriedades mecânicas combinados com extrema versatilidade. Em todos os casos, a resina poderá de alguma forma satisfazer as exigências particulares de formulação. Muitas vezes são mantidos como segredos comerciais (Goodman, 1986).

3.2.1.3 – Resina epóxi do tipo Diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA)

Dois processos básicos são usados para a fabricação da resina epóxi difuncional. A reação da epícloridrina com compostos contendo átomos de hidrogênio reativo, tais como fenol ou aminas e o processo do perácido epoxido, ácido de olefinas, sendo que o primeiro processo é o mais comum. A primeira resina epóxi tecnológica é o diglicidil éter de bisfenol A e os seus homólogos superiores. A síntese da resina resulta da reação da epícloridrina e bisfenol A como mostra a Figura 9 (Gall e Greenspan, 1955). Esta reação pode ser controlada para produzir diferentes pesos moleculares. Baixo peso molecular as moléculas tendem a ser líquidas e maior peso tende a ser sólidas ou líquidos viscosos.

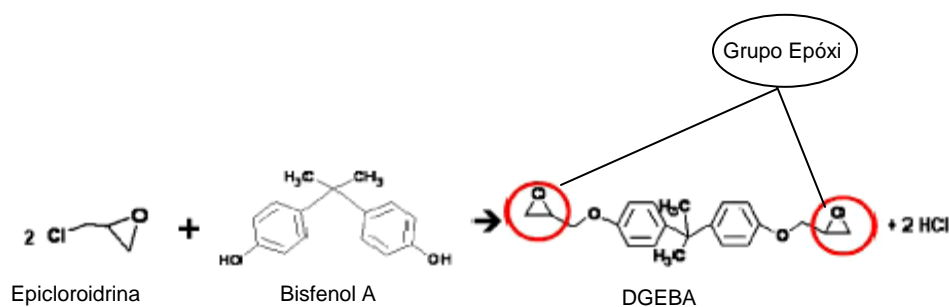


Figura 9 – Reação entre a epícloridrina e bisfenol A originando o DGEBA (Gall e Greenspan, 1955).

A Figura 10 mostra a Cadeia estrutural do DGEBA de maior peso molecular que foi produzida pela reação (Gall e Greenspan, 1955).

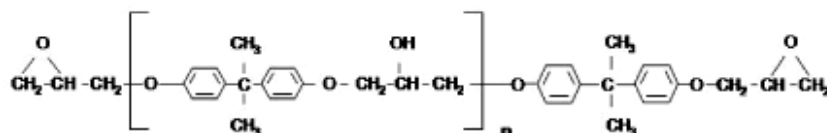


Figura 10 - Cadeia estrutural do DGEBA (Gall e Greenspan, 1955).

Também conhecida como resina 4,4 isopropilidenedifenolepícloridrina ou bisfenol A epícloridrina condensada o DGEBA é um líquido incolor com baixo ponto flash, insolúvel em água (0,5 mg/l a 20⁰C), possui uma baixa pressão e um leve odor.

O Diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA) é uma resina epóxi difuncional mais comumente utilizada por apresentar muitas propriedades atrativas como fluidez, baixo encolhimento durante a cura e facilidade de transformação. Os produtos curados possuem boa resistência química, física e excelente umidade. O problema principal segundo Jain et al., (2003) é relativamente a resistência á chama e á estabilidade térmica considerada baixa para aplicações em áreas mais exigentes como indústria aeroespacial e eletrônica.

As características desta resina epóxi são derivadas do bisfenol A (resistência e rigidez), de suas ligações (resistência química) e dos grupos hidroxil e epoxídico (propriedade adesiva e reatividade com uma variedade de agentes de cura) (Ozturk et al., 2001).

3.2.1.4 - Agentes de cura: Aminas

As aminas são compostos orgânicos, largamente encontrados em plantas e animais. A trimetilamina, por exemplo, é encontrada em tecidos animais e é parcialmente responsável pelo odor característico dos peixes. A nicotina, por exemplo, é encontrada no tabaco, enquanto a cocaína é um estimulante encontrado nos arbustos da planta da coca na América do sul (McMurry, 2005).

São compostos em que um ou mais grupos alquilo ou arilo estão ligados a um átomo de azoto:



Formalmente são derivados do amoníaco: NH_3 . As aminas podem ser primárias: RNH_2 , secundárias: R_1R_2NH ou terciárias: $R_1R_2R_3N$. Os sais de amônio quaternários são compostos iônicos nos quais o átomo de azoto se encontra ligado covalentemente a quatro grupos: $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$. podendo os diversos grupos R_n ser alquilo, arilo ou mesmo H(hidrogênio) (Solomons, 1996).

As aminas alifáticas simples de cadeia linear ou ramificadas são líquidos á temperatura ambiente, com exceção das mais simples, metilamina, dimetilamina e trimetilamina que são gases. Os pontos de fusão, ebulição e densidade aumentam com o aumento do peso molecular. A presença de pontes de hidrogênio entre os átomos de azoto e de hidrogênio ($N...H$) reflete nos pontos de ebulição e também nos de fusão (Solomons, 1996).

Todos os tipos de aminas podem formar ligações de hidrogênio com moléculas de água, e, em consequência disso, aquelas com até quatro ou cinco átomos de carbono são bastante solúveis nesse solvente. Com o aumento do número de átomos de carbono, a solubilidade em água diminui (Barbosa, 2004).

Devido à presença de um par de elétrons não ligantes no átomo de nitrogênio, as aminas comportam-se como bases de Lewis, assim como os alcoóis e os éteres. Como o nitrogênio é menos eletronegativo que o oxigênio, as aminas têm maior tendência a reagir com prótons que os alcoóis e éteres, sendo, portanto mais básica que esses compostos. A basicidade é, portanto, uma das propriedades características das aminas (Barbosa, 2004).

3.2.1.4.1 – Aminas Alifáticas Lineares

Em sua maioria são líquidos de baixa viscosidade com odor característico e irritante, são solúveis em água. Estes materiais são quimicamente estáveis e não são corrosivos. Alguns tipos mais usados são o etilenodiamina (EDA), dietilenotriamina (DETA), trietilenotetramina (TETA), tetraetilenopentamina (TEPA)... Em geral são moléculas pequenas e muito voláteis, que basicamente, reagem através dos seus hidrogênios reativos. Na Figura 11 podemos observar uma amina do tipo (DETA) (Serafim et al., 2006).

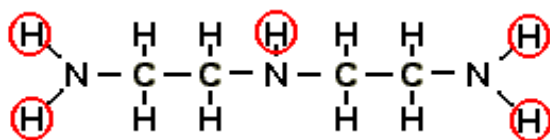


Figura 11 – Representação da amina do tipo DETA (Serafim et al., 2006).

Sendo amplamente utilizados para formulações adesivas porque permitem um tempo de manipulação adequado que garante a correta aplicação do adesivo, estes sistemas são geralmente bi-componente porque os produtos comerciais se apresentam em duas embalagens, um deles contendo a resina e o outro o endurecedor (González et al., 2005).

Como uns dos componentes ativos mais importantes da formulação, as aminas alifáticas possuem algumas vantagens como: rápida cura a temperatura ambiente, baixo custo, baixa viscosidade, boa resistência química e fácil mistura

com a resina e algumas desvantagens: curto tempo de trabalho, alta exotermia e toxicidade, relação crítica de mistura e pode causar blush (névoa ou oleosidade superficial) (Zahir, 1980).

Algumas estruturas e características das aminas alifáticas foram avaliadas por González e seus colaboradores apresentados na Tabela 7 (González et al.,2007).

Tabela 7 - Estrutura e características das aminas alifáticas (González et al.,2007).

| Aminas | Fórmula | Fornecedor | M(g.mol ⁻¹) |
|-----------------------|---|------------------------|-------------------------|
| Etilenodiamina | H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH ₂ | Aldrich (99,0%) | 60 |
| Dietilenotriamina | H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH ₂ | ACROS (98,5%) | 103 |
| Trietilenotetramina | H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH ₂ | Dow Chemical DEH 24 | 146 |
| Tetraetilenopentamina | H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH ₂ | ACROS (Technical) | 189 |

M: peso molecular

O mais comum é a cura das resinas epóxi com aminas alifáticas lineares, por serem altamente reativas. Estas são agentes de rápida reação de cura á temperatura ambiente, são rapidamente miscíveis e não são higroscópicos, transmitindo elevada resistência química e melhores propriedades físicas com o aumento de ligações cruzadas. Uma vez curados totalmente possuem redes tridimensional com forte adesividade e excelentes propriedades termomecânicas (Gersifi et al., 2003).

Uma boa retenção de propriedades só é possível a temperatura em torno de 100⁰C, tolerando exposições a temperaturas mais elevadas (Santos, 2005). Quando curados sob condições ambiente epóxi-aminas alifáticas alcança máxima propriedade física, como propriedades viscoelásticas, em função do aumento do grau de reticulação. Isto ocorre em cerca de quatro dias e máxima resistência mecânica em sete dias (Dow Chemical, 1986).

3.2.2 – Resina Poliéster

Os poliésteres insaturados são ésteres complexos formados pela reação de um diálcool (glicol) e um anidrido ou ácido dibásico (diácido) com liberação de uma molécula de água. Em virtude da reação ocorrer nas duas extremidades da cadeia, é

possível ter moléculas muito compridas e obter-se uma multiplicidade de grupos éster.

O poliéster insaturado é produzido quando qualquer dos reagentes contém insaturações. A denominação insaturado é proveniente da presença de duplas ligações presentes na sua cadeia molecular. A insaturação do poliéster é fornecida, geralmente, pelo ácido ou anidrido maleíco, assim como pelo seu isômero, ácido fumárico, (Silaex, 2010).

Os poliésteres insaturados podem ser formados em duas etapas, condensação do ácido e do álcool, para formar uma resina solúvel, e depois, adição de um agente de interligação, para formar uma resina termoestável que são os filmes de poliéster(Mylar e Terphane) ou fibras têxteis (Dacron).

Neste texto vamos nos ater a comentar sobre o poliéster insaturado na sua fase solúvel com o monômero de estireno, que também possui insaturações, e que são sistemas de resinas líquidas catalisáveis a temperatura ambiente ou com pequena elevação para torna-los termoestáveis sem a necessidade de sistemas complexos de catalisação e transformação como nos filmes de poliéster.

As duplas ligações serão quebradas pela ação de um catalisador(peróxido orgânico, calor ou radiação), para reagirem novamente entre si, dando origem a um polímero tridimensional de características termoestáveis, e portanto infusíveis e irreversíveis, Figura 12. (Silaex, 2010)

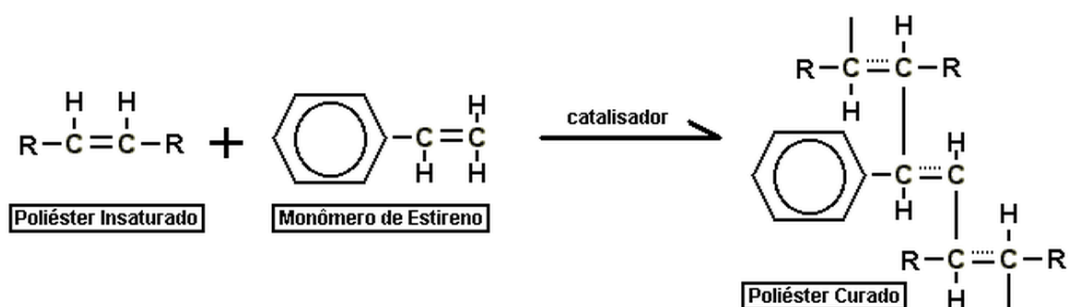


Figura 12 – Processo de cura de uma resina poliéster. (Silaex, 2010)

Algumas destas resinas são, são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8 – Alguns exemplos de resinas poliéster. (Silaex, 2010)

| TIPOS | COMENTÁRIOS |
|-------------------|---|
| Ortoftálica | resina mais comum de menor custo para usos básicos não nobres |
| Tereftálica | possui resistências físicas pouco superiores a ortoftálica porém baixa resistência a UV |
| Isoftálica | melhores características mecânicas , químicas e térmicas que as anteriores |
| Isoftálica c/ NPG | o NPG melhora a resistência a hidrólise |
| Bisfenólica | possui melhores características químicas e térmicas |

Existem ainda algumas outras variações que são desenvolvidas periodicamente para necessidades específicas como as de ácido HET(melhor resistência química), bromadas(características anti-chamas), low-profile (baixa contração), emulsionadas(baixo teor de estireno-ecológica), etc. (Silaex, 2010).

- Resinas Ortoftálicas

São aquelas que na sua composição, são utilizadas como ácidos modificadores, o ftálico ou seu anidrido. Suas propriedades mecânicas e químicas são inferiores às demais, devido à dificuldade de se obter polímeros de alto peso molecular. A anidrido ftálico tem forte tendência de se regenerar à partir dos meios ésteres do ácido ftálico (reação reversível), fato que incrementa a presença de espécies de baixo peso molecular, altamente sensíveis ao ataque químico, como ilustra a Figura 13. (Silaex, 2010)

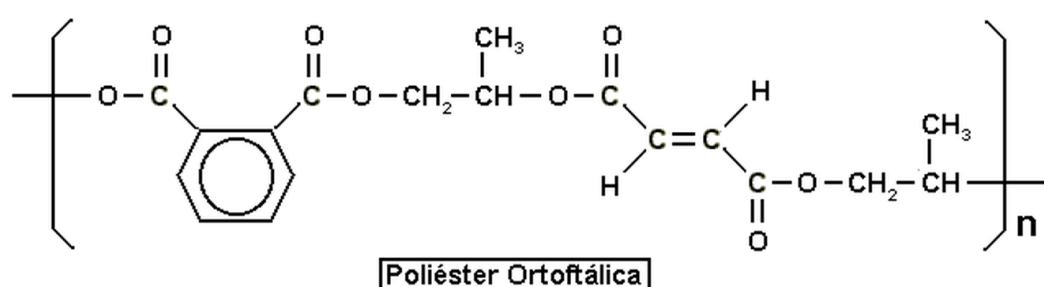


Figura 13 – Exemplo de uma poliéster ortoftálica.

- Resinas Tereftálicas

São resinas, Figura 14, onde parte dos ácidos são substituídos por ácido tereftálico, apresentado desempenho similar às resinas isoftálicas, quanto à resistência química, hidrólise e térmica. Porém possuem baixa resistência a UV amarelando com facilidade. (Silaex, 2010)

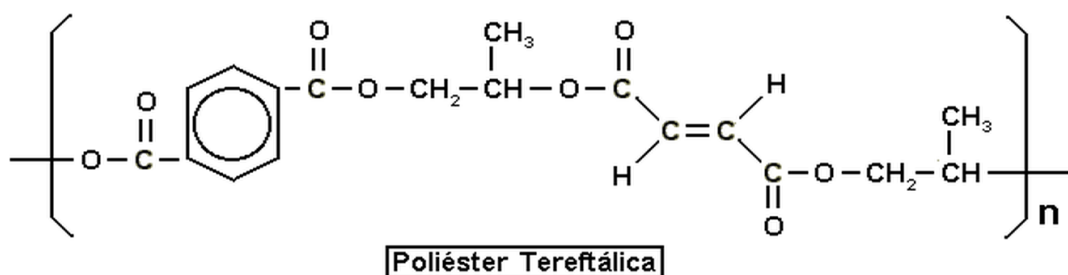


Figura 14 – Exemplo de uma poliéster tereftálica.

- Resinas Isoftálicas

O ácido isoftálico não forma anidrido cíclico, não sofre desvantagem de regeneração, como no caso das ortoftálicas, e conseqüentemente, podem ser obtidos poliésteres de alto peso molecular, ou seja, com cadeias mais longas. Tais cadeias conferem ao produto final maior resistência mecânica pois absorvem melhor impactos. Conseqüentemente tornam-se polímeros de maior resistência química e térmica. Ilustrada na Figura 15. (Silaex, 2010)

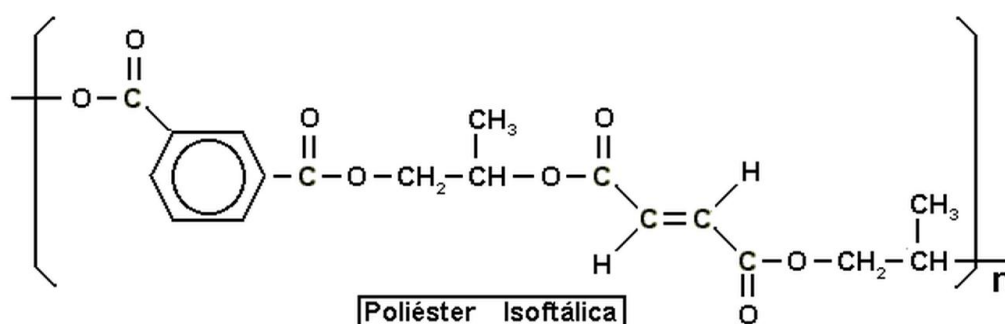


Figura 15 – Exemplo de uma poliéster isoftálica.

- Resinas Isoftálicas com Neo Pentil Glicol(NPG)

Para melhorar a resistência a hidrólise do poliéster substitui-se o glicol por neo pentil glicol pois em toda a fabricação de resina sempre sobra glicóis residuais,

no caso do NPG, ele possui baixo teor de hidroxilas livres que favorecem a hidrólise do poliéster e sua degradação e "solubilização". Sendo assim ele é mais indicado em situações onde o polímero vai estar continuamente exposto a umidade. (Silaex, 2010)

- Resinas Bisfenólicas

São produtos da reação simplificada do óxido de propileno e o bisfenol A, resultando no bisfenol A propoxilado que depois reagirá com o ácido insaturado. Por isso este tipo de resina, Figura 16, possui poucos pontos sujeitos a hidrólise. Sua estrutura com anéis aromáticos deixa o polímero com uma estrutura mais fechada, tornando-a mais resistente térmica e quimicamente com uma alta dureza. Recomendada principalmente para peças que vão sofrer ataques químicos. (Silaex, 2010)

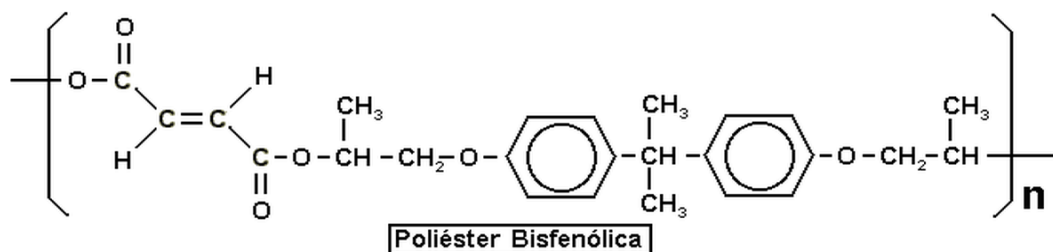


Figura 16 – Exemplo de uma resina poliéster bisfenólica.

A seleção da resina a ser utilizada depende exclusivamente do fim específico a que se propõe a peça final. Tudo depende do custo-benefício da resina, sendo que algumas das várias possibilidades de uso da resina são:

- Ortoftálica: bijouterias, artesanato, laminação em reforço de fibra, gel-coat primer;
- Tereftálica: laminação em reforço de fibra, embutimento eletrônico, artesanato;
- Isoftálica: gel coat para exteriores, laminados exposto a intempéries;
- Isoftálica com NPG: peças e laminados expostos a ataques químicos leves e contato direto com água;
- Bisfenólica: peças e laminados expostos a ambientes agressivos e temperaturas elevadas;

Obviamente para toda aplicação, tem ser realizado um ensaio prévio ou histórico de uso para o mesmo fim anteriormente. Sempre é necessário a orientação de um técnico para saber qual tipo de resina, catalisador e que quantidade dos mesmos deve ser utilizado para cada aplicação. (Silaex, 2010)

3.3 – Materiais Compósitos

A grande questão que permeia nos materiais é a sua utilidade. Neste âmbito existe uma necessidade da vida moderna de se conseguir materiais adequados aos segmentos industriais e a vida diária. Sendo assim os pesquisadores dedica-se a desenvolver produtos específicos para o atendimento da satisfação da sociedade e ao progresso científico.

Neto e Pardini (2006) relatam que desde a antiguidade os povos primitivos criaram os primeiros compósitos como à mistura de argila e bambu, entre outras aplicações de materiais conjugados chamados de compósitos. Porém houve uma grande ênfase na utilização destes materiais, nas últimas décadas no mundo.

Os materiais estão totalmente a nossa volta e engajados em nossa cultura e presentes em nossa existência, sendo ligados à ascensão do homem no tempo, que acabaram por nomear a idade ou eras das civilizações. Como a idade da pedra, cerca de 2,5 milhões de anos atrás, onde nossos ancestrais utilizavam pedras para a caça; a era do bronze, existiu aproximadamente a 4000 e 3000 a.C. na Europa tendo como característica a utilização do cobre e estanho; a era do ferro cerca de 1000 até 1 a.C, onde ligas de ferro substituíram o bronze e do finalmente a era do plástico uma referência aos materiais poliméricos leves e baratos (Van Vlack, 1984).

Ainda nos primórdios da civilização humana surgiram os primeiros compósitos reforçados com fibras naturais como, por exemplo, a mistura de argila com palha para fabricar tijolos de adobe. Até algumas décadas atrás, existia pouco interesse tecnológico em relação a estes compósitos naturais, pois todo o esforço de desenvolvimento concentrava-se nas fibras sintéticas, sobretudo a fibra de vidro e a de carbono, como reforço à matriz de compósitos (Crocker, 2008; Monteiro, et al 2009).

A necessidade de se conseguir materiais que atendessem a uma quantidade maior de características em termos de estrutura e propriedades gerou a idéia de se unir um ou mais materiais, visando obter novos materiais, com propriedades ainda não exibidas por materiais convencionais (Neto e Pardini, 2006 ; Hull, 1996).

A transição entre a maior utilização de diferentes materiais é recente, mesmo com a grande utilização dos materiais metálicos, ocorreu uma grande expansão no desenvolvimento e no uso dos materiais compósitos na década de 1970, nos EUA conforme mostra a Figura 17, e posteriormente no mundo (Padilha, 2000).

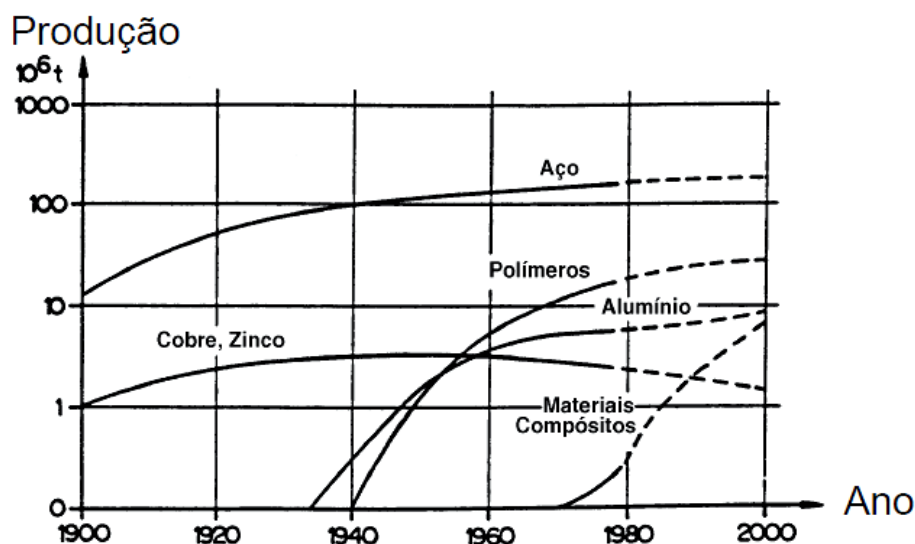


Figura 17 – Evolução de alguns materiais nos EUA (Padilha, 2000).

Segundo Chawla (1993); Callister (2000) e Morozov et al. (1989) os materiais compósitos ainda podem ser denominados de materiais compostos, conjugados ou reforçados. Um grande progresso tem sido feito no entendimento e desenvolvimento de materiais avançados, porém persistem desafios tecnológicos que requerem materiais cada vez mais sofisticados e especializados ao mesmo tempo em que surgem desafios econômicos e ambientais.

Os compósitos são materiais que apresentam excelentes propriedades mecânicas, químicas e físicas, quando comparadas com os seus componentes isoladas. Estes aspectos despertaram as atenções do meio científico, técnico e produtivo. Os principais aspectos norteadores são os altos custos dos materiais chamados convencionais e no âmbito ambiental, a responsabilidade de aproveitamento de resíduos ambientais e industriais (Broutman e Krock, 1967; Kristiina, et al, 2009).

Os materiais compósitos ainda podem ser definidos como a combinação dos materiais de dois ou mais materiais, seja em escalas macroscópica e microscópica, de diferentes formas, contínuas, descontínuas e aleatórias e de composição química, em que um dos componentes, descontínuo, oferece a principal resistência ao

carregamento (componente reforçador), e o outro contínuo, oferece o meio de transferência desse carregamento (componente matricial ou matriz), que sejam insolúveis, entre si, e tenham as propriedades desejadas (Chou et al., 1986; Hollaway, 1994).

O material compósito tem como características duas fases: a matriz que também tem a finalidade de proteger o reforço contra a ação do meio ambiente e abrasão e o reforço que pode reduzir a quantidade de material e proporcionar uma maior resistência (Gassan e Bledzki, 1999; Argawal e Broutman, 1990).

Para Zafeiropoulos, Dijon e Baillie (2007) os materiais compósitos, também denominados de materiais conjugados, podem ser descritos como a combinação de dois ou mais diferentes materiais, o que resulta em propriedades não apresentadas pelos constituintes individuais. Além disso, os materiais constituintes do material compósito não dissolvem um no outro e exibe uma interface bem definida entre eles. Esses materiais podem ser divididos em materiais compósitos naturais ou tradicionais e em materiais compósitos avançados.

Já para Folkes (1982) o componente reforço aumenta à resistência mecânica e resistência à fluência da matriz. Sendo importante estudar a interface matriz e o reforço, pois a influência da interface é muito importante no desacoplamento da fibra na matriz.

Para Gassan (2002) o tipo da fibra, a textura, a arquitetura são fatores importantes na adesão da fibra matriz. Porém conforme citado por Folkes (1982) a interface e a morfologia também são importantes.

Os materiais compósitos são projetados de modo a conjugar características desejáveis de dois ou mais materiais. Um exemplo típico é o compósito de fibra de vidro em matriz polimérica. A fibra de vidro confere resistência mecânica, enquanto a matriz polimérica, na maioria dos casos constituída de resina epoxídica, é responsável pela flexibilidade do compósito. A matriz pode ser polimérica, metálica ou cerâmica. O mesmo vale para o reforço, que pode estar na forma de dispersão de partículas, fibras, bastonetes, lâminas ou plaquetas (Jones, 1994 ; Ratnam et al, 2008).

A palavra compósito foi criada quando a indústria exigiu uma expressão mais abrangente do que reforço “plástico reforçado” para descrever o produto final resultante de associações de matrizes de resina e os diversos reforços (Piggott, 1980).

A partir desse conceito Chawla (1993) e Richardson (1977) consideram compósito como um material que existe em duas ou mais fases químicas distintas, das quais uma é reforço e outro o meio de transferência do reforço.

Já para Schwartz (1992) o compósito é um material composto de pelo menos duas fases uma carga (agente de reforço) e um aglutinante matricial (ou resina), que são selecionados para algum fim.

Do ponto de vista de Strong (1989) compósitos são formados pela associação de um polímero com um sólido não polímero.

Já no conceito proferido por Callister (2000) um compósito é um material multifásico feito artificialmente, em contraste com um material que ocorre ou se forma naturalmente.

Ainda para Schwartz (1992) os materiais compósitos representam um caso particular de dentro de um grupo de misturas imiscíveis, resultantes da combinação de dois ou mais materiais.

Assim a partir da diversidade de conceitos, aliado a divergência de critérios citados pode-se dizer que: os compósitos constituem uma classe heterogênea, multifásica, sendo polímero ou não. Sendo que assim os conceitos propagados se complementam e não se contradizem.

3.3.1 – Classificação dos Compósitos

Os compósitos como matérias oferecem aos especialistas uma maior versatilidade para atender às exigências do mercado, pouco apresentadas por especificações pouco comuns, bem como responder aos desafios representados no ambiente como o calor, umidade, frio etc (Weeton, 1986).

Os elementos de um compósito podem ser orgânicos ou inorgânicos, de forma regular ou irregular, fibroso ou não, com fragmentos ou como fibras curtas. Sendo que os parâmetros estruturais afetam o desempenho dos compósitos, tais como a concentração da fibra, adesão da fibra à matriz e os espaços vazios entre as fibras (Aquino et al, 2005; Ashbee,1993).

As principais características que desejamos nos compósitos é o aumento da rigidez, tenacidade à fratura, resistências entre outros desempenhos mecânicos e térmicos (Woishnis, 1993).

Muitos materiais compósitos são compostos apenas por duas fases à matriz e a fase dispersa, sendo que as principais propriedades dos compósitos são em função de sua fase dispersa. Segundo Callister (2000) os materiais compósitos se classificam em três divisões principais, os compósitos reforçados por fibras; os compósitos reforçados por partículas e os compósitos estruturais, conforme pode ser observado na Figura 18, a seguir:

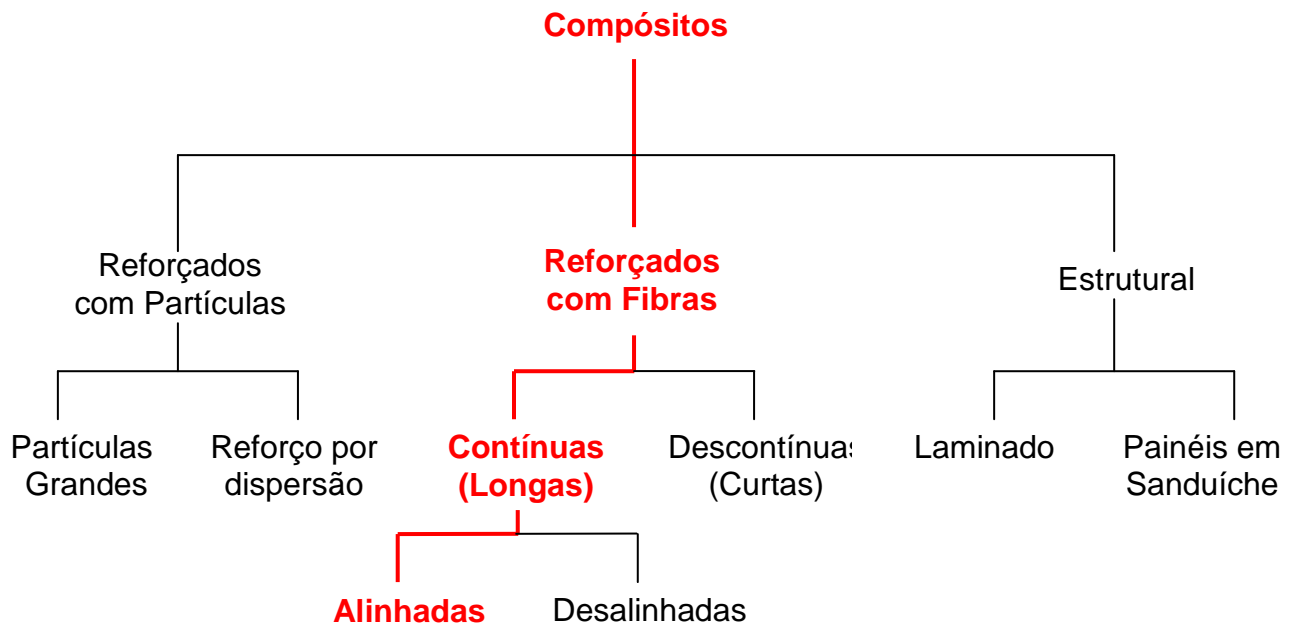


Figura 18 – Um esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.
(Callister, 2000)

Assim pode-se incorporar à matriz uma ou mais fibras que tenham a finalidade reforçante, provocando a rigidez do material e resistência mecânica em si ou o material que tenha atuação como carga (Neto E Pardini, 2006).

Nos países desenvolvidos como Austrália e EUA e em desenvolvimento como Chile e Brasil onde o beneficiamento das fibras é em sua maioria a de fibras sintéticas, porém quando tange aos avanços limitavam-se ao emprego de fibras naturais, os mesmos se limitavam a comparações entre resistência com materiais usuais como a madeira e gesso (Silva e Aquino, 2008).

3.3.2 – Compósitos Poliméricos

Os materiais compósitos com matriz polimérica, além de aliarem uma boa resistência mecânica com boa ductilidade, oferecem a possibilidade de se obter

materiais com boas combinações de propriedades desejadas (Aquino, 2005).

No século XX o desenvolvimento de pesquisas sobre compósitos para aplicações estruturais foi enfatizado pela necessidade ambiental e de custo. Assim principal motivação desse amplo desenvolvimento foi à probabilidade de se produzir compósitos com excelentes características mecânicas e baixas densidades que, potencialmente, poderiam substituir materiais usualmente utilizados como o aço e a madeira (Weeton, 1986).

A combinação de polímeros de elevado desempenho com fibras cerâmicas ou poliméricas de elevado módulo elástico e resistência mecânica, permitiu o desenvolvimento de novos compósitos com propriedades específicas semelhantes ou superiores ao aço, alumínio e outros. Esses compósitos podem proporcionar materiais com elevados módulos de elasticidade e peso e resistência superiores e principalmente com o custo menor que o dos materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos (Chawla, 1993; Garcia et al., 2000).

A tendência em se obter ligas poliméricas, misturas e compósitos existe devido a alguns fatores: elevado custo no desenvolvimento de novos polímeros; aplicações específicas de compósitos e ligas; aperfeiçoamento de propriedades e redução de custos através da combinação de materiais caros com materiais mais baratos; entre outros (Rowell et al., 1997).

Os reforços aplicados aos compósitos poliméricos propiciam melhorias em suas propriedades físicas e térmicas modificam sua aparência superficial e características de processamento, além de reduzir o custo do material (Lavengood e Silver, 1988). As cargas podem ser classificadas como unidimensional como fibra de vidro ou como fibras de carbono; bidimensionais, como mica, asbestos e carbonato de cálcio, ou tridimensionais, como talco e caulim (Freire, 1992).

A constituição dos compósitos poliméricos reforçados por fibras é: a fibra, matriz e interface. Sendo a interface responsável por assegurar a ligação entre a matriz e a fibra (Rowell et al., 1997).

As matrizes poliméricas em compósitos poliméricos reforçados por fibras são utilizadas para proteger, alinhar e estabilizar as fibras, bem como para assegurar a transferência de tensão de uma fibra para outra. Em geral, tanto a rigidez quanto a resistência da matriz são inferiores as das fibras reforçadoras (Lach, 1998).

As cargas conferem aos compósitos as seguintes vantagens: boa resistência térmica e mecânica, boa condutividade térmica, boa resistência à abrasão, boa

resistência superficial, baixo custo e baixa contração. Como desvantagens têm-se limites no processo de fabricação e inibição de cura algumas resinas termorrígidas (Wilkeres e Greene, 1995; Torreira, 1989).

A partir da década de 60, os compósitos de desempenho superior foram introduzidos na indústria aeroespacial. Fibras de carbono, boro, quartzo apresentaram aos projetistas propriedades de melhoria nos projetos estruturais, consentindo assim as propriedades de desempenho em voo de aeronaves e veículos de reentrada na atmosfera (Rezende e Botelho, 2000).

A Figura 19 apresenta a aeronave Tucano produzida pela Embraer, mostrando os componentes fabricados em compósitos termorrígidos, utilizando como reforço fibras de carbono, kevlar e vidro (Rezende e Botelho, 2000).

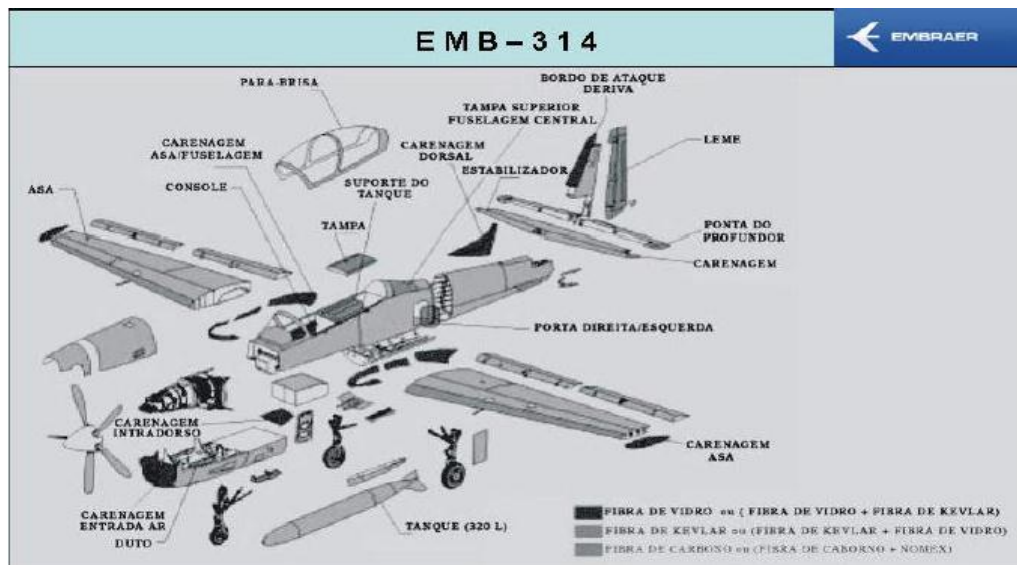


Figura 19 – Componentes do avião Tucano (Rezende e Botelho, 2000).

Os compósitos poliméricos podem ser termoplásticos ou termorrígidos, Tabela 9. A principal diferença entre eles está no comportamento característico quando se eleva a temperatura. Os compósitos termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados várias vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura e depois se solidificarem quando há um decréscimo de temperatura. Já os termorrígidos não se tornam fluidos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (Cantwell e Morton, 1991).

Tabela 9 – Apresenta as principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos.

| Comparação entre propriedade dos materiais Termoplásticos e Termorrígidos | |
|--|---|
| Termoplástico | Termorrígidos |
| Reciclável Mecanicamente | <i>Não reciclável mecanicamente</i> |
| Tempo ilimitado de armazenamento | <i>Tempo limitado durante o processamento</i> |
| Alta viscosidade quando fundido | <i>Alta resistência à fluência</i> |
| Baixa resistência à Fluência | <i>Alta resistência térmica e dimensional</i> |
| <i>Temperatura de uso limitada.</i> | |
| <i>Baixa Estabilidade Térmica</i> | |

Os polímeros termorrígidos são mais empregados como matrizes em materiais compósitos por apresentarem algumas vantagens em relação aos termoplásticos, tais como elevada estabilidade térmica, rigidez, estabilidade dimensional e também, resistência à deformação sob carregamento (Santos, 2006).

As resinas termorrígidas mais usadas e mais baratas são os poliésteres, poliuretanos, vinil-éster e resinas fenólicas; sendo usadas principalmente para compor compósitos reforçados com fibras de vidro. As resinas epóxi têm um custo mais elevado, sendo muito utilizadas em aplicações aeroespaciais por possuírem melhores propriedades mecânicas e melhores resistências à umidade do que os poliésteres, poliuretanos e as resinas vinílicas. Esses materiais podem também ser misturados fisicamente com fibras em métodos de processamento (Strong, 1989).

A maior desvantagem dos compósitos poliméricos em relação aos demais materiais é seu baixo desempenho, quando elevados a altas temperaturas (típicas entre 300 a 400 °C). A matriz orgânica decompõe-se, com a liberação de calor, produzindo fumaça e produtos tóxicos voláteis (Moutriz e Gibson, 2006).

A interface entre a fibra e a matriz é muito importante, pois está força de ligação entre a matriz e a fibra pode ser mais bem mensurada a partir do desempenho de muitos compósitos, sendo que a baixa força de ligação entre a matriz/fibra, poderá falhar a tensões relativamente baixas quando ensaiados transversalmente a fibras (Cantwell e Morton, 1991; Joseph et al, 1981).

A força de ligação entre a matriz e a fibra reforçadora é um fator determinante no desempenho de muitos compósitos poliméricos. Compósitos com baixa (Joseph et al, 1981; Yue et al, 1995).

A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. A região interfacial é a principal responsável pela transferência da sollicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início das falhas, comprometendo o desempenho dos compósitos (Cantwell e Morton, 1991; Yue, et al, 1995).

A interação entre os elementos, ou materiais na região interfacial depende na prática de dois fatores: o grau de contato das superfícies na interface, e das forças ligação nesta região (Gassan, 2002; Cantwell e Morton, 1991).

Os fatores de ligação e contato são dependentes, porque, se a área contato entre os componentes será difícil assegurar boa adesividade entre as fases. A força de ligação de uma superfície pela outra depende por sua vez da energia superficial destas e da área superficial de contato (Gassan, 2002; Yue, et al, 1995).

No processo de compatibilização entre os componentes do compósito é combinar as diferentes características químicas destes. As diferentes naturezas das ligações químicas envolvidas e da diferença entre os coeficientes da adesividade na interface tornam-se um parâmetro bastante complexo, no estudo do desacoplamento da fibra na matriz (Gassan, 2002; Cantwell e Morton, 1991).

Tecnologicamente, os compósitos mais importantes são aqueles nos quais as fases dispersas estão na forma de uma fibra. Os compósitos reforçados com fibra têm como objetivo principal alta resistência mecânica e/ou rigidez numa base de peso. Estas características estão expressas em termos dos parâmetros de resistência mecânica específica e módulo específico, que correspondem, respectivamente, às razões de resistência mecânica para massa específica e módulo de elasticidade para massa específica. Compósitos reforçados com fibra com excepcionalmente altas resistências mecânicas e módulos têm sido produzidos que utilizam materiais de fibra e de matriz de baixas densidades (Callister, 2000; Yue, et al, 1992).

As características mecânicas de um compósito reforçado com fibra dependem não apenas das propriedades da fibra, mas também do grau no qual uma carga aplicada é transmitida às fibras pela fase matriz. Importante para a extensão desta transmitância de carga é a magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e

matriz. Sob a aplicação de uma tensão, esta ligação fibra-matriz cessa nas pontas das fibras (Gassan, 2002).

As propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados por fibras dependem de muitos aspectos como adesão fibra-matriz, fração volumétrica de fibras, razão de aspecto das fibras e orientação (Hull e Clyne, 1996; Agarwal e Broutman, 1990).

As frações volumétricas e mássicas das fibras são de grande relevância, haja vista que há uma faixa mínima e máxima que irá influenciar no reforço. Comumente, o aumento do reforço promove as propriedades mecânicas, embora um elevado carregamento de reforço possa favorecer o agrupamento de fibras e a baixa dispersão da matriz (Satyanaryana et al, 2005).

A orientação das fibras também é outro fator extremamente importante no que tange as propriedades mecânicas dos compósitos. As fibras orientadas podem ter uma maior resistência à tração, quando comparadas a fibras desorientadas, ao longo da matriz e a transferência de tensão no compósito assim produzido é favorecida (Folkes, 1982).

As cargas fibrosas têm como finalidade, melhorar a rigidez, a resistência mecânica, a estabilidade dimensional e o bom desempenho a temperaturas elevadas, porém suas vantagens superam as desvantagens (Freire, 1992).

3.3.2.1 – Compósitos Reforçados por Fibras de Curauá

A tentativa de se obter informações sobre desenvolvimento de compósitos poliméricos com carga de curauá, resultou em poucas informações na literatura, o que torna o tema do presente projeto com razoável originalidade. Devido à potencialidade desta fibra trata-se de um tema que necessita de pesquisa. Pois tanto nas universidades do Paraná quanto na Unicamp foram apenas iniciadas as pesquisas.

O Pesquisador Leão (1997), através da UNESP (Universidade do Estado de São Paulo) e da ABPOLI (Associação Brasileira de Polímeros) reuniu trabalhos realizados mundialmente sobre compósitos com fibras lignocelulósicas, trata-se de uma área da ciência dos materiais em crescente expansão.

Já os Pesquisadores Monteiro et al (2006) realizaram pesquisas para avaliar as propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de curauá. Os

resultados obtidos até agora são bastante animadores, uma vez que as fibras de curauá apresentam resistência mecânica comparável à das fibras de sisal e juta.

É importante mencionar que as investigações sobre compósitos de curauá realizadas até agora só utilizaram material picado, ou seja, o reforço à matriz polimérica é considerado como sendo de fibras curtas, descontínuas e aleatoriamente orientadas (Monteiro et al, 2006).

3.3.2.1.1 – Propriedades Mecânicas

Algumas propriedades mecânicas já foram estudadas por outros pesquisadores, principalmente na Tese de Doutorado de Ailton da Silva Ferreira, tais como: pullout, flexão, impacto charpy e izod, e resistência interfacial entre fibra e matriz.

- Ensaio Pullout

Em ensaios de pullout, onde os comprimentos da fibra de curauá variaram entre 3 a 40 mm, envolvidas nas resinas poliéster e epóxi, Figura 20. (Ferreira, A.S, 2010)

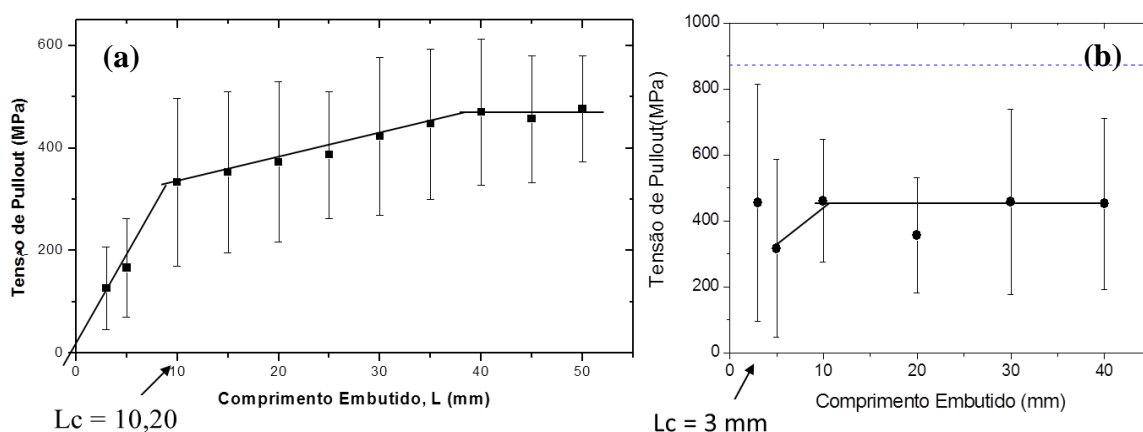


Figura 20 – Resultados do ensaio de pullout da fibra de curauá nas resinas poliéster (a) e epóxi (b) (Ferreira, A.S, 2010).

Nos ensaios de pullout, para a resina poliéster o comprimento crítico, L_c , foi de 10,20 mm e para a resina epóxi o $L_c = 3$ mm, isso indica que para uma fibra ser considerada longa, ou seja comprimento (L) ser maior que 15 vezes o L_c , ela deverá

ter no mínimo 153 mm para a resina poliéster e 45 mm para a resina epóxi, o que é garantido, pois as fibras de curauá como a já mencionado podem chegar a 1500 mm.

- Ensaio de Flexão

Nos ensaios de flexão dos compósitos, pode-se examinar as propriedades com a lavagem e secagem das fibras. O valores médios de resistência à flexão para os compósitos com fibras lavadas foi de 67,7 MPa, com fibras secas 63,3 MPa e com fibras naturais 48,3 MPa, conforme mostrado na Figura 21 (Silva et al, 2008; Moraes et al, 2008).

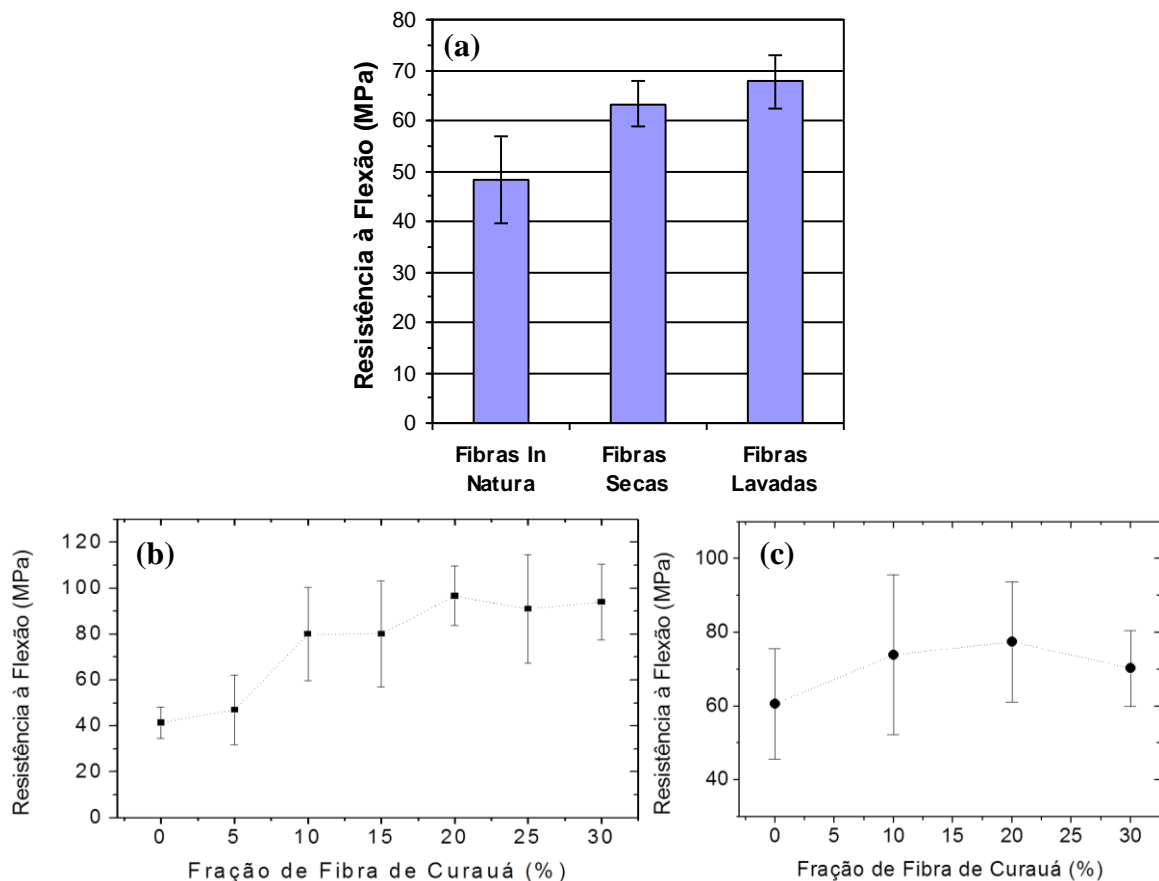


Figura 21: Resultados de flexão dos compósitos com fibras de curauá in natura, secas e lavadas (a), em resina poliéster (b) e epóxi (c). (Moraes et al, 2008 e Ferreira, A.S. 2010)

Compósitos fabricados com fibras contínuas e alinhadas de curauá apresentam resistência à flexão em nível superior ao de outros compósitos

poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas. A partir de 20% em peso de fibra de curauá os compósitos atingem resistência próxima a 100 MPa o que é o triplo do melhor até agora obtido com fibras descontínuas e aleatórias.

A análise comparativa das propriedades mecânicas dos laminados é apresentada nas Figuras 21, 22 e 23. A resistência à flexão possui valores próximos para os compósitos LV e LH (Silva et al, 2008; Moraes et al, 2008).

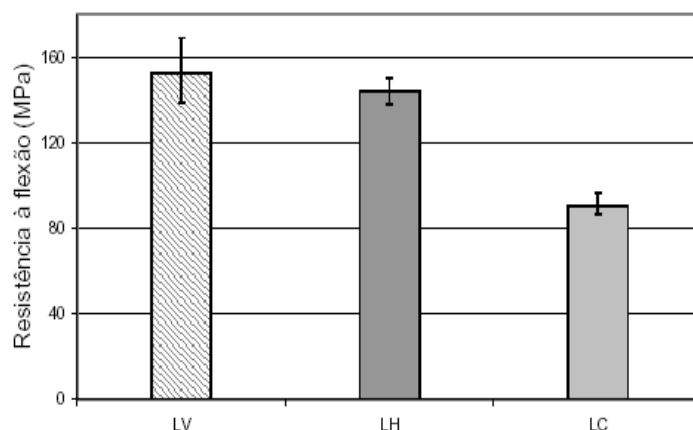


Figura 22: Análise comparativa da resistência à flexão dos laminados. (Silva et al, 2008).

O compósito LC mostrou um desempenho relativamente inferior apesar do uso de fibras contínuas de curauá que maximiza a transferência de carga para as fibras otimizando o desempenho mecânico do compósito. Vale lembrar que a técnica empregada na fabricação dos compósitos é bastante artesanal o que facilita possíveis desalinhamentos das fibras contribuindo para o baixo desempenho final do laminado (Silva et al, 2008; Moraes et al, 2008).

- Ensaio de Impacto

Nos ensaios Charpy, os compósitos com fibras lavadas absorveram maior energia ao impacto com valores médios de resistência ao impacto de 25,3 kJ/m², com fibras secas 20,0 kJ/m² e com fibras naturais 15,8 kJ/m². Observa-se também um elevado desvio padrão nos valores obtidos, conforme mostrado na Figura 23, a seguir (Silva et al, 2008; Moraes et al, 2008 e Ferreira, A.S. 2010).

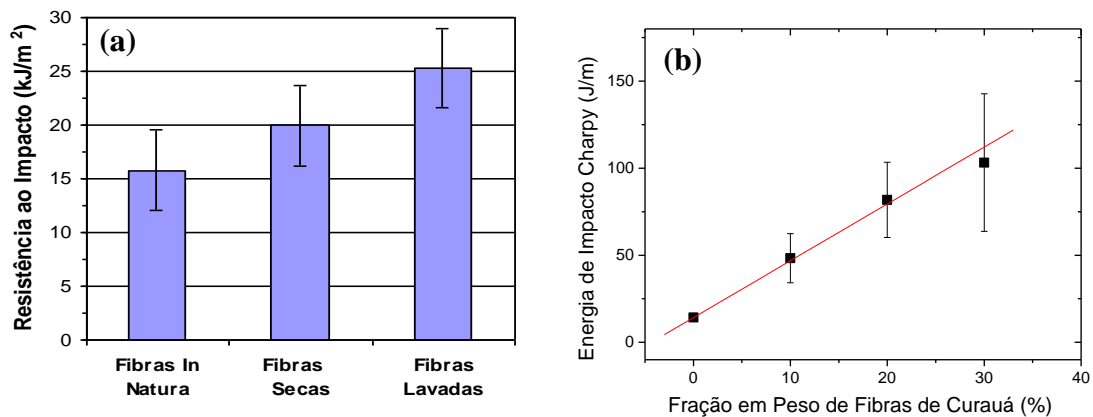


Figura 23 - Resistência ao impacto Charpy dos compósitos com fibras in natura, secas e lavadas (a), e de compósitos com a resina epóxi (b). (Moraes et al, 2008 e Ferreira, A.S. 2010).

Compósitos constituídos de fibras contínuas e alinhadas de curauá reforçando matriz poliéster, curada à temperatura ambiente, apresentam um significativo aumento na tenacidade ao entalhe, medida em ensaios de impacto Charpy, em relação à resina poliéster pura. Dentre estes compósitos, quanto maior a fração de fibra incorporada até 40% em peso, maior a tenacidade ao entalhe, Fig. 23 (b).

Parte deste aumento na tenacidade é devido à baixa tensão interfacial entre a fibra de curauá e a resina poliéster. Isto acarreta maior energia absorvida no impacto em decorrência da propagação longitudinal de trincas na interface fibra/matriz, gerando maior área de ruptura em relação a uma fratura transversal que ocorra na matriz rompendo as fibras (Ferreira, A.S. 2010).

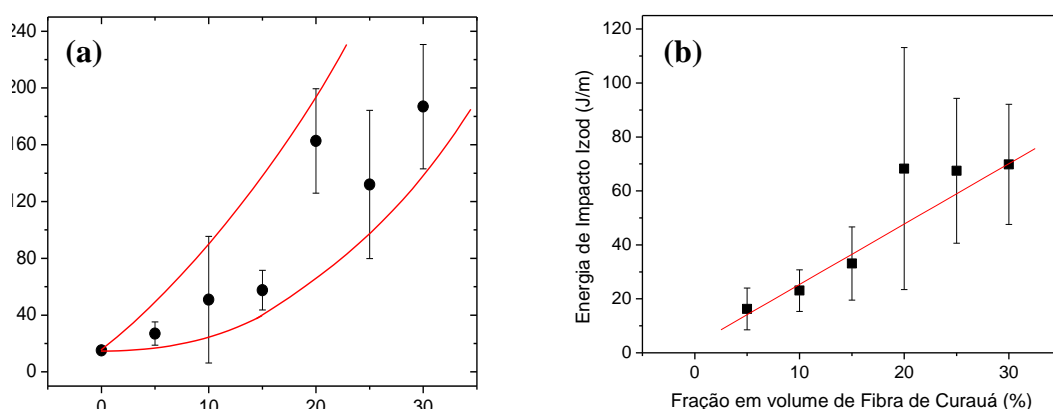


Figura 24 - Resistência ao impacto Izod dos compósitos com fibras in natura, secas e lavadas, e de compósitos com a resina: poliéster (a) e epóxi (b). Fonte: Moraes et al, 2008 (Ferreira, A.S., 2010).

Os ensaios de Izod, Figura 24, enfatizaram que a energia associada a tenacidade ao impacto, aumenta linearmente com a fração reforçadora de fibras em compósitos de fibras de curauá com matriz epoxídica. Nos ensaios de Izod de compósitos de fibras de curauá com matriz poliéster, observa-se um aumento relativo da energia ao impacto com a incorporação de fibras até o percentual de 30% (Ferreira, A.S. 2010).

- Compósitos Híbridos

Em outro estudo de Silva et al (2008 a) foi realizado a fabricação dos laminados compósitos foi utilizada a resina poliéster ortoftálica como matriz e fibras de vidro-E e curauá como reforços. A fibra de vidro-E (manta de fibras curtas com 450 g/m^2), foi fornecida pela indústria responsável pela fabricação dos laminados.

Os compósitos laminados foram fabricados por uma indústria local utilizando a técnica de moldagem manual. Três tipos de laminados compósitos foram fabricados (Silva et al, 2008):

- LV - laminado com sete camadas de mantas de fibras de vidro ($100 \times 100 \text{ cm}^2$ com $0,6 (\pm 0,3) \text{ cm}$ de espessura);
- LH - laminado híbrido com quatro camadas de mantas de fibras de vidro intercaladas com três camadas de mantas de fibras contínuas de curauá ($95 \times 65 \text{ cm}^2$ com $0,56 (\pm 0,3) \text{ cm}$ de espessura);
- LC - laminado com 7 camadas de mantas de fibras contínuas de curauá ($60 \times 30 \text{ cm}^2$ com $0,67 (\pm 0,3) \text{ cm}$ de espessura).

A configuração do laminado híbrido é mostrada na Figura 25. A densidade dos laminados foi determinada segundo a norma ASTM D792-91 (Silva et al, 2008).

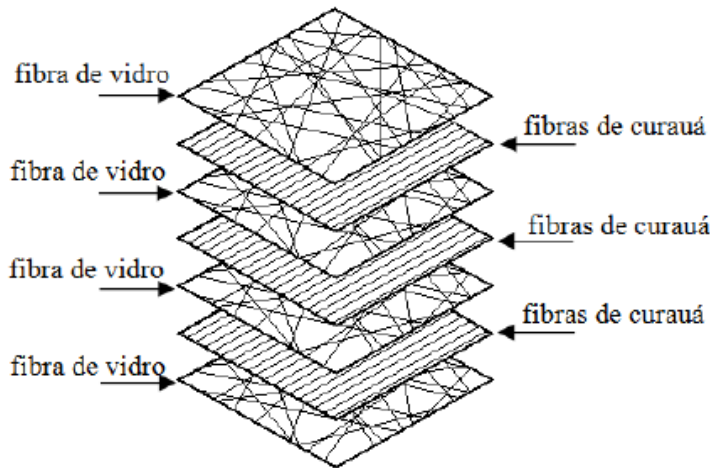


Figura 25 - Configuração do Laminado híbrido vidro/curauá. (Silva et al, 2008)

Ainda nas pesquisas realizadas por Silva et al (2008) foram realizados ensaios de flexão em três pontos foram realizados de acordo com a norma ASTM D790-96 em temperatura ambiente analisados na Figura 26 os gráficos de Tensão x Deflexão, obtidos nos ensaios de flexão.

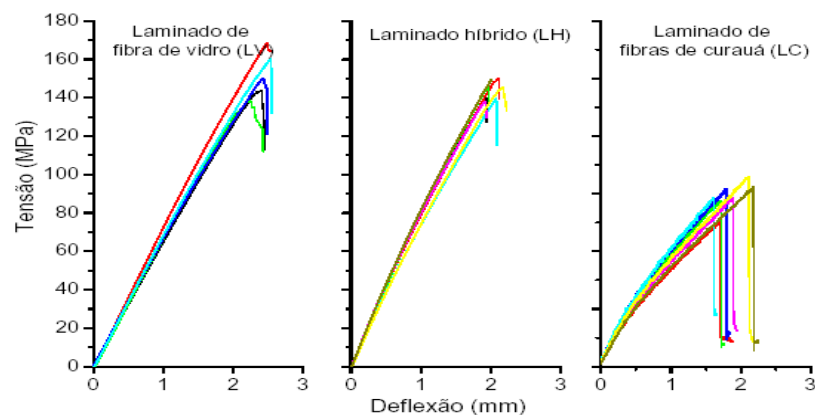


Figura 26 - Curvas Tensão x Deflexão do Laminado híbrido vidro/curauá. (Silva et al, 2008)

O compósito LV apresentou um comportamento linear até a fratura final; comum à maioria dos compósitos com matrizes termofixas e fibras sintéticas. Já os compósitos LH e LC apresentaram um comportamento médio linear até aproximadamente 50% da tensão máxima, quando se observa desvio na linearidade, o que é mais evidente para o LC (Silva et al, 2008; Moraes et al, 2008).

3.3.2.1.2 – Propriedades Térmicas

- Termogravimetria (TG) de compósitos de curauá com poliuretano

Mothe e Araújo (2004) pesquisaram o comportamento térmico e o mecanismo de decomposição térmica de compósitos de poliuretano a base de polioli-poliéster (Elastômero de poliuretano termoplástico) nas proporções de: 5, 10 e 20% (p/p) de fibras moída de curauá.

Curvas Termogravimétricas (TG) foram obtidas para o poliuretano (PU) comercial e compósitos com 5, 10 e 20% de curauá. As amostras apresentaram dois estágios de decomposição similares (Araújo et al, 2002; Araújo 1998).

Na Figura 27 para o PU comercial, o primeiro estágio foi atribuído à decomposição do segmento rígido e para os compósitos, à presença de segmentos rígidos e celulose na fibra. O PU comercial apresentou maior estabilidade térmica que os compósitos de PU/curauá. A estabilidade térmica dos compósitos com 5, 10 e 20 % de curauá foi semelhante, com pequenas diferenças, seguindo a ordem: PU80CU20 < PU90CU10 < PU95CU05 (Mothe & Araújo, 2004; Araújo, 2003; Araújo & Mothe, 1998).

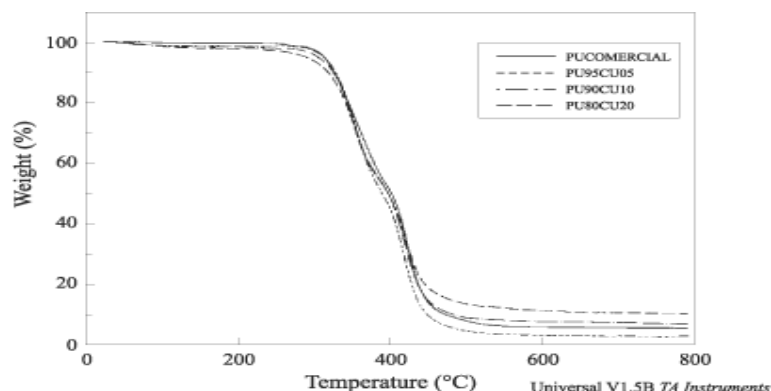


Figura 27 - Curvas TG para Poliuretano e compósitos com 5, 10 e 20% de curauá.

Fonte: Mothe e Araújo (2004).

As curvas da Termogravimetria Derivada (DTG) sobrepostas, para o PU comercial e compósitos, apresentaram estágios de decomposição semelhantes Fig 27 Os compósitos com 10 e 20 % de curauá apresentaram um pico discreto em torno de 60 °C, referente à presença de água na fibra. Não foi observado nenhum

estágio na DTG por volta de 200 °C, referente à presença de lignina, conforme observado pela Figura 29 (Araújo et al, 2002; Mothe & Araújo, 1998 e 2004).

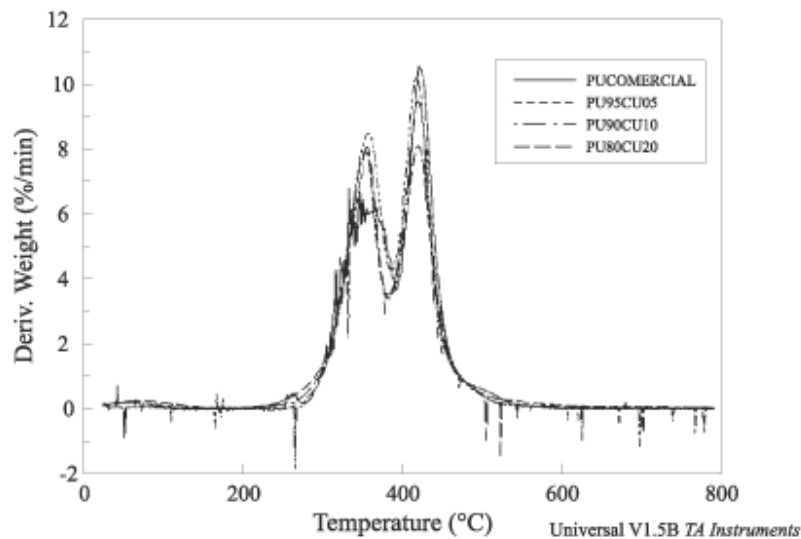


Figura 28 - Curvas DTG para Poliuretano e compósitos com 5, 10 e 20% de curauá.
Fonte: Mothe e Araújo (2004).

A Figura 29 mostra as curvas da Análise Térmica Diferencial (ATD) sobrepostas. As amostras de PU comercial e compósito apresentaram um evento endotérmico em torno de 230 °C, referente à presença de aditivos no PU. Tal evento não foi observado para os compósitos com 10 e 20 % de curauá, provavelmente devido à maior concentração de fibra. Os demais eventos encontrados corroboraram com os dados encontrados na DTG (Mothe & Araújo 1998; Araújo, 2003).

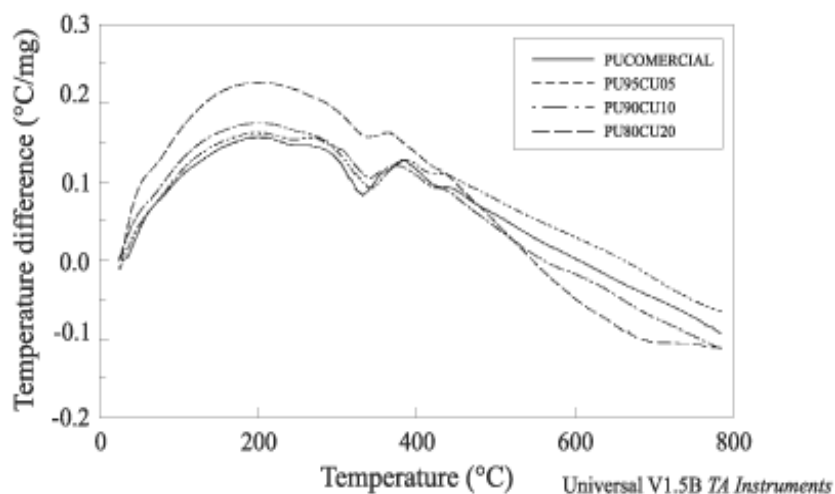


Figura 29 - Curvas DTA para Poliuretano e compósitos com 5, 10 e 20% de curauá.
(Mothé e Araújo (2004).

- DMA de compósitos de curauá com resina epóxi

A Figura 30 ilustra as curvas de DMA obtidas em uma primeira e segunda corrida de ensaio para o compósito com 30% de fibras de curauá após sua cura a 25°C. As curvas da Fig. 30 (a) serviram de comparação para as respectivas curvas obtidas em segunda corrida de ensaio Fig. 31 (b), após o corpo de prova ter sido levado até 195°C em uma rampa de temperatura de 3°C/min correspondente a um tempo total de aproximadamente 1 hora. A Figura 30 (b) apresenta as respectivas curvas de DMA obtidas na segunda corrida do mesmo corpo de prova. Comparando-se as duas curvas, da primeira corrida (Fig. 30 a) e de segunda corrida (Fig 30 b) nota-se um aumento significativo da temperatura correspondente aos picos de $\tan \delta$ e E'' . . Em particular, a temperatura no pico da $\tan \delta$ está associada à temperatura de transição vítrea, T_g (Mohanty et al, 2006; Lopes et al, 2008).

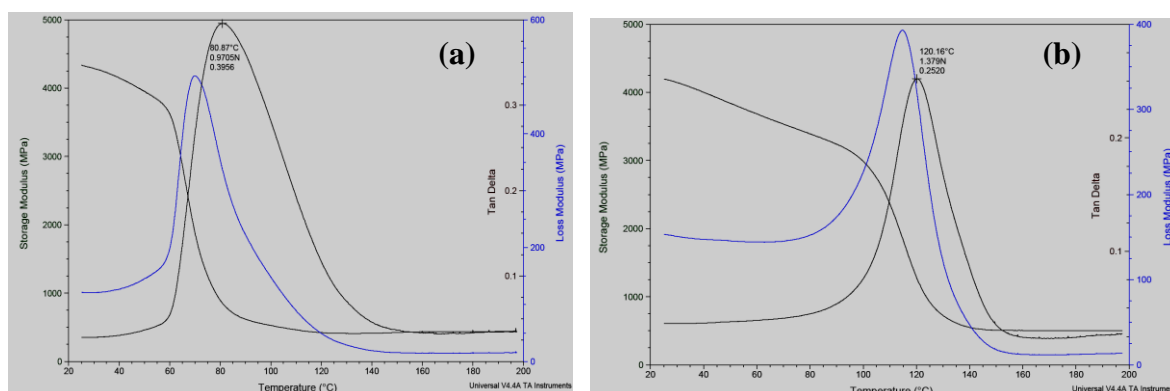


Figura 30- Curvas de DMA para a primeira corrida (a) e a segunda corrida (b) do compósito com 30% de fibra.

Outros aspectos relevantes na comparação das curvas, Figura 30, são as alterações provocadas no módulo de armazenamento. Nas curvas de E' , relacionadas com a rigidez viscoelástica do material (Monteiro et al, 2006), tem-se um deslocamento para temperaturas mais elevadas. Isso indica que o reaquecimento do compósito aumentou o início da transição vítrea. A causa para este fenômeno pode ser entendida como uma evolução do processo de cura. Aumentando-se a temperatura, como aconteceu durante a primeira corrida, o endurecedor TETA na matriz continua reagindo com os anéis da molécula epoxídica DGEBA.

O efeito da incorporação da fibra de curauá pode ser avaliado nas curvas de DMA que se seguem. A Figura 31 (a) apresenta a variação do módulo de armazenamento E' com a temperatura. Nesta figura, nota-se uma tendência a maiores níveis de E' quanto maior o percentual de fibra incorporado. O valor de E' está diretamente ligado à capacidade de o material suportar cargas mecânicas com deformação recuperável (Mohanty et al, 2006). Vale comentar que em recente trabalho (Santafe Jr et al, 2008). O valor do E' , para a mesma resina epóxi do presente trabalho, situa-se por volta de 2600 MPa. Ou seja, para a matriz correspondente a epóxi pura, E' é menor do que nos compósitos com fibra de curauá.

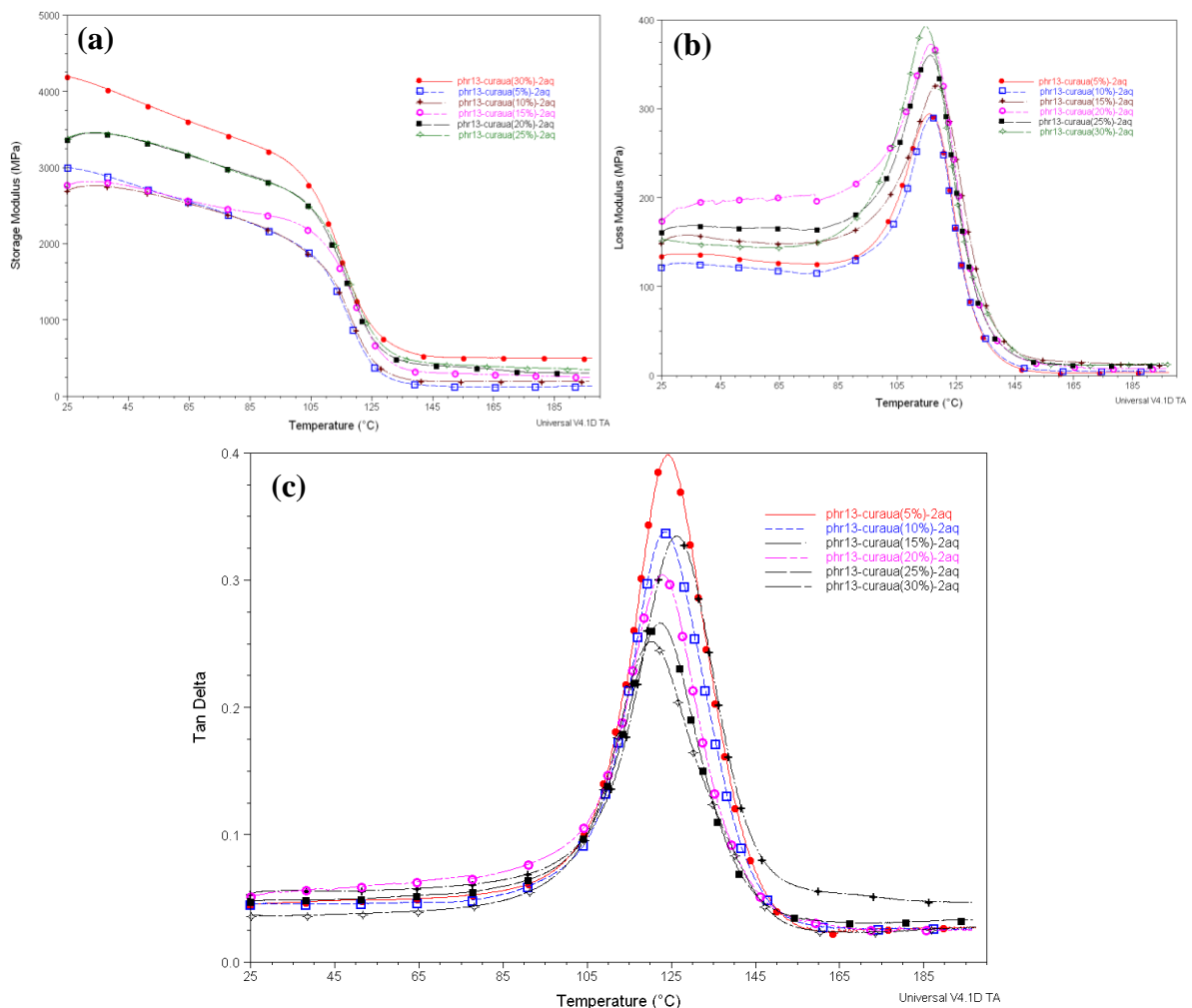


Figura 31 - Variação de E' (a), E'' (b) e $\tan \delta$ (c) com a temperatura para os compósitos de fibra de curauá (Ferreira, A.S. 2010).

Isto indica que a introdução da fibra de curauá tende a aumentar a rigidez dinâmica dos compósitos. A tendência a maiores valores de E' com a quantidade de fibra de curauá, Figura 31 (a) corrobora este fato. É interessante notar que no caso das fibras de coco (Santafe Jr et al, 2008), muito mais fracas que as de curauá (Satyanarayana et al, 2005), existe uma tendência de E' não variar muito nos compósitos.

A Figura 31 (b) apresenta a variação do módulo de perda E'' com a temperatura. De um modo geral, estas curvas de E'' mostram picos por volta de 110°C que podem ser identificados como os picos α de relaxação. Considerando-se o nível do pico, aproximadamente 300 MPa para a mesma epóxi pura (Santafe Jr et al, 2008), tem-se uma indicação de aumento em E'' com a introdução de fibras na matriz epoxídica. Sugere-se que as fibras de curauá causem redução na flexibilidade molecular dos compósitos epoxídicos.

A Figura 31 (c) apresenta a variação da $\tan \delta$ com a temperatura. Nesta figura, fica evidente a sensível redução na amplitude dos picos com o aumento da fração de fibras de curauá incorporada aos compósitos. No caso da epóxi pura, como já apresentado em outro trabalho (Santafe Jr et al, 2008), ou seja, significativamente superior à dos compósitos com fibras de curauá.

É importante recordar que a $\tan \delta$ representa o fator de perda mecânica, medido pela razão E''/E' , que se traduz na capacidade de amortecimento do material. Este amortecimento está associado a fase elástica e fase viscosa em uma estrutura polimérica, no caso, a epoxídica da matriz dos compósitos reforçados com fibras de curauá.

- DMA de compósitos de curauá com resina poliéster

A Figura 32 ilustra as curvas de DMA obtidas pelo ensaio para o resina poliéster após sua cura a 25°C (Ferreira, A.S. 2010). As curvas da Fig. 30 serviram de comparação para as respectivas curvas obtidas com a resina epóxi, após o corpo de prova ter sido levado a temperatura de 160°C em uma rampa de temperatura de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ correspondente a um tempo total de aproximadamente 1 hora (Lopes et al, 2008). Estas temperaturas estão relacionadas à transformação do compósito de um estado parcialmente cristalino para amorfo corroboram com trabalhos publicados (Lopes et al, 2008; Lucas et al, 2001).

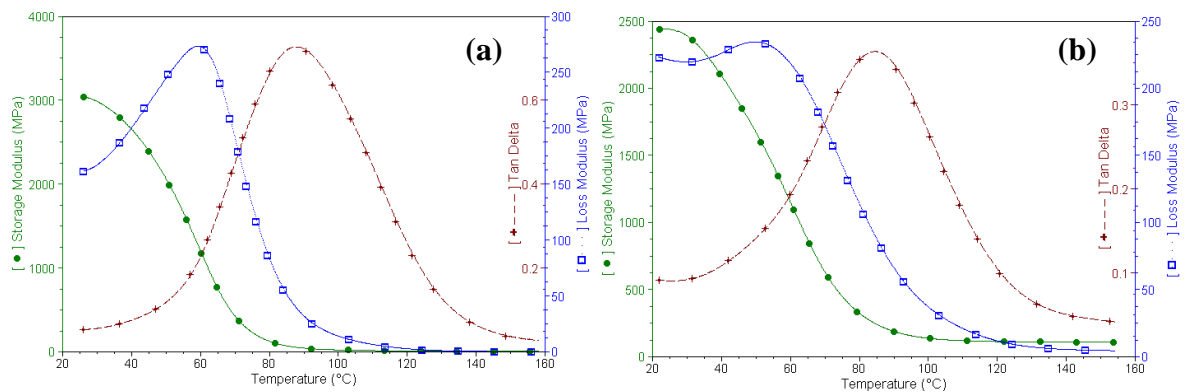


Figura 32 - Curvas de DMA com a resina poliéster (a) e o compósito com 30 % em volume de fibras de curauá (b) (Ferreira, A.S. 2010).

Na incorporação de 30% de fibras pode ser analisada o fato de o aumento da fração de fibras de curauá resultar em redução na amplitude, Fig. 32 (b), dos picos de $\tan \delta$ dos compósitos é uma consequência das fibras suportarem parcialmente a tensão dinâmica aplicada (Wilkeres et al, 1995) .

As alterações provocadas no módulo de armazenamento da Fig 32 (b). Nas curvas de E' , relacionadas com a rigidez viscoelástica do material (Monteiro et al, 2006), tem-se um deslocamento para temperaturas mais elevadas. Isso indica que o aquecimento do compósito aumentou o início da transição vítrea. A resina poliéster pode retardar a amorfização da estrutura, tornam-a mais plástica Fig. 33 (a).

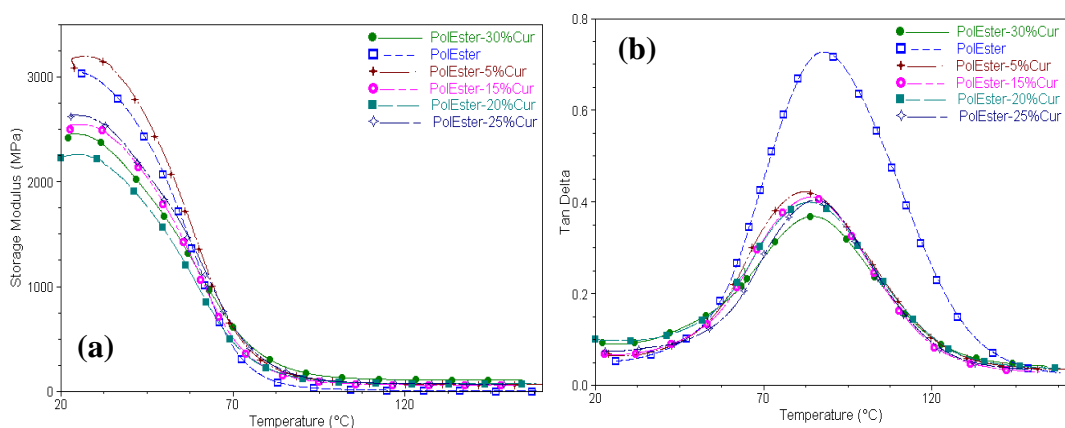


Figura 33 - Variação de E' (a) e $\tan \delta$ (b) com a temperatura para os compósitos de fibra de curauá (Ferreira, A.S. 2010).

A Figura 33 (a) apresenta a variação do módulo de armazenamento E' com a temperatura para os compósitos. Nesta figura, nota-se uma tendência a menores

níveis de E' quanto maior o percentual de fibra incorporado. O valor de E' está diretamente ligado à capacidade de o material suportar cargas mecânicas com deformação recuperável, sendo influenciado diretamente pela incorporação da fibra (Mohanty et al, 2006; Lopes et al, 2008).

Na Figura 33 (b) aspecto relevante da $\tan \delta$ é a sua associação com o limite superior no valor da temperatura de transição vítrea, T_g , do compósito. Como foi verificado anteriormente (Lopes et al, 2008; Santafe Jr et al, 2008), a temperatura do pico de $\tan \delta$ da resina epóxi pura é da ordem de 80°C . Por outro lado, Fig. 33 (b), os compósitos reforçados com fibras de curauá possuem picos pouco abaixo deste valor, por volta de 90°C . Isto indica que o comportamento dessas fibras é similar a outras lignocelulósicas (Lopes et al, 2008, Santafe Jr et al, 2008), isto é, tendem a amorfizar os compósitos epoxídicos reduzindo o valor da sua T_g .

Em relação à amplitude do pico da $\tan \delta$ ocorre uma sensível diminuição no valor dos compósitos comparativamente com a resina poliéster pura. Isto se deve a interferência da fibra de curauá no amortecimento das cadeias moleculares da matriz poliéster (Mohanty et al, 2006; Lopes et al, 2008).

3.3.2.1.3 – Irradiação

É bem conhecido que a radiação pode afetar significativamente os materiais moleculares, mesmo com doses relativamente pequenas (Monteiro et al., 2008). Reações intra-moleculares podem promover ligações cruzadas e reticuladas de rede em uma estrutura de macromoléculas, naturais ou sintéticas, que foi irradiado. Por exemplo, a irradiação de um material polimérico é capaz de quebrar ligações químicas e introduzir modificações no comportamento do material (Monteiro et al., 2008). Vários trabalhos têm mostrado que os materiais macromoleculares, tais como, fibras naturais, polímeros e biomateriais podem melhorar suas propriedades de radiação ionizante, como resultado da reticulação e cisão de processos nos quais os radicais são formados ao longo das cadeias. Serão então investigadas a possibilidade de melhorar a resistência das fibras de curauá pela irradiação com feixes de elétrons.

CAPÍTULO 4: OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo analisar as características estruturais bem como as propriedades térmicas e mecânicas das fibras e de compósitos de matriz epóxi e poliéster reforçados por fibras contínuas e alinhadas de curauá. Complementando as pesquisa iniciadas pelo Doutor Ailton da Silva Ferreira em sua tese de doutorado.

Para isso serão feitos ensaios fotoacústicos, doses de irradiações nas fibras (variando entre 50, 250 e 500 KGy) e ensaios de tração tanto nas fibras de curauá individualmente quanto nos compósitos.

Como complemento do estudo, serão realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura das superfícies das fibras e de fraturas dos compósitos.

Com estes ensaios foi possível calcular as propriedades mecânicas como: tensão máxima, módulo de elasticidade e deformação total. Também é possível calcular algumas propriedades térmicas como: difusividade térmica e capacidade de calor específica.

Tendo esses dados foi possível comparar o efeito dos tratamentos e o do volume de incorporação de fibras de curauá nos compósitos com matriz de poliéster e epóxi.

CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 – Materiais Utilizados

As fibras de curauá (*Ananas erectifolius*) serão adquiridas da firma Amazon Paper que comercializa o produto cultivado no Estado do Pará. A Figura 34 ilustra o aspecto das fibras de curauá que serão utilizadas na pesquisa.



Figura 34 – Fibras longas de curauá como comercializadas.

Estas fibras serão utilizadas na condição de como recebidas sem qualquer tratamento superficial, exceto uma rápida limpeza e secagem ao ar livre.

As resinas que serão utilizadas como matriz será: um epóxi do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA) e como endurecedor trietileno tetramina (TETA) na proporção estequiométrica correspondente ao $\text{phr} = 13$ (13 partes de endurecedor por 100 partes de resina); e uma poliéster ortoftálica com uma proporção do catalisador metil-etil-cetona de 5% e peso, ambas da empresa Dow Chemical.

5.2 – Caracterização Morfológica por MEV

As superfícies de fraturadas dos corpos de prova com um processo posterior a metalização com ouro, serão analisadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, em um equipamento Shimadzu, mod. SSX-550 do LAMAV/CCT/UENF e observadas a 15 e 20 kV.

5.3 – Ensaio Mecânicos

É necessário conhecer as características do material e projetar o elemento estrutural a partir do qual ele é feito de tal maneira que qualquer resultante deformação não será excessiva e fratura não ocorrerá. O comportamento mecânico do material reflete a correlação entre sua resposta ou deformação a uma carga ou força aplicada (Callister, 2000).

As propriedades mecânicas de materiais são apuradas (determinadas) pela execução cuidadosa de projetos de experimentos de laboratório que replicam tanto quanto possível as condições de trabalho (Callister, 2000). No presente trabalho serão feitos ensaios de tração nas fibras de curauá como recebidas e irradiadas; e nos compósitos de matriz polimérica reforçada por fibras de curauá.

5.3.1 – Ensaio de Tração

Serão realizados ensaios de tração tanto nas fibras quanto nos compósitos fabricados com as duas resinas epóxi e poliéster.

- Fibra

Os ensaios de tração que serão feitos nas fibras são para avaliar o efeito causado pela irradiação, pois como já mencionado a irradiação pode mudar a estrutura molecular das fibras, podendo aumentar a sua resistência mecânica.

Com isso serão avaliadas diferentes intensidades de irradiação; com preferências as intensidades sofridas no dia-a-dia: 50, 250 e 500 KGy; para que se possa identificar o limite que essa irradiação é benéfica para aumentar a resistência da fibra e não degradá-la.

Os valores obtidos deste ensaio com as fibras irradiadas foram através da formulação universal para ensaios de tração, Equação 1, as medidas dos diâmetros das fibras foram feitas em um projetor de perfil instrumentado Panantec DP100.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

, onde A é a área da seção circular da fibra: $A = \pi \cdot r^2$.

Os ensaios serão feitos em uma máquina Instron Mod. 5582, Fig. 35, de maneira a minimizar o efeito do atrito e esmagamento das fibras nas garras da máquina, este esquema pode ser visualizado na Figura 36 abaixo, onde temos a fibra com suas extremidades envolvidas por fitas adesivas (exemplo: crepe) que darão a aderência necessário para se fazer o ensaio sem a necessidade de esmagar a fibra nas garras para poder fixá-las.



Figura 35 – Máquina Instron Mod. 5582 utilizada para os ensaios de tração.

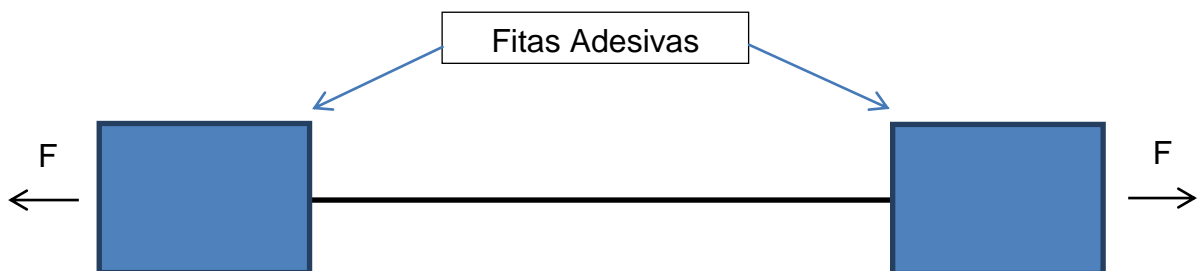


Figura 36 – Esquema do ensaio de tração nas fibras.

- Compósito

Já nos ensaios de tração dos compósitos serão avaliados a resistência à tração e módulo de elasticidade dos compósitos com diferentes quantidades em

volume de fibras de curauá, também será utilizada os dois tipos de resinas: poliéster e a epóxi.

Outra questão abordada será o melhoramento dos compósitos, a intenção final destas pesquisas é aumentar a resistência dos compósitos, através da seleção fibras mais resistentes na fabricação dos compósitos, pois em estudos anteriores foi observado que as fibras lignocelulósicas seguem uma tendência de resistência que diz: quanto menor for o diâmetro da fibra maior será sua resistência mecânica decorrentes do menor número de defeitos existentes.

Os valores obtidos deste ensaio com os compósitos foram através da formulação universal para ensaios de tração, Eq. 1 para a tensão máxima, onde A é a área da seção retangular do corpo de prova; e Eq. 2 para o módulo de elasticidade (E), as dimensões dos corpos de provas foram feitas através de um paquímetro.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2)$$

Os ensaios serão feitos em uma máquina Instron Mod. 5582, Fig. 35, seguindo a norma ASTM D 638, que consiste em um corpo de prova no formato que lembra um osso de cachorro totalmente plano, as fibras são colocadas em toda a extensão do corpo de prova, mas limitado ao centro nas extremidades. Como mostra a Figura 37.

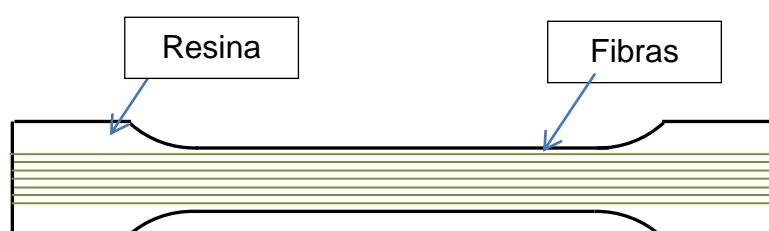


Figura 37 – Esquema do corpo de prova de tração para os compósitos.

5.4 – Ensaio Térmicos

Apesar de já existir estudos térmicos sobre as fibras de curauá e de seus compósitos, existem alguns ensaios que são muito importantes para avaliar os

compósitos, pois serão submetidos a condições que podem ser reproduzidas em laboratório através dos ensaios de termo-acústica e de irradiação.

- Termoacústico

Amostras das fibras de curauá serão cuidadosamente preparadas por moldagem por pressão, para formar um disco bem fino menor que 0,5 mm para se fazer o ensaio de fotoacústica em uma célula aberta do LCFIS/UENF. E o ensaio fototérmico que é um método que usa uma iluminação contínua na amostra por um *laser*. As duas técnicas juntas permitem determinar a difusividade térmica (α_s) e a capacidade calorífica específica (ρc_p).

A difusividade térmica α_s foi medida pela técnica de fotoacústica, que considera o calor em uma amostra devido a um processo de relaxamento térmico após a absorção de luz. Foi usado o método de uma célula fotoacústica aberta (CFA), Figura 38 (b). Que consiste em montar uma amostra, Fig. 38 (a), diretamente em um microfone cilíndrico. A câmara de ar na frente do microfone funciona como uma câmara de gás convencional, normalmente aplicada em outras técnicas de fotoacústicas (Vargas e Miranda, 1988). O sistema todo montado na Fig. 38 (c). A interpretação dos resultados é baseada no fato de que no método CFA o mecanismo termoelástico é dominante. O valor de α_s foi então obtido das análises dos dados da fase experimental, ϕ , através das seguintes equações:

$$\phi = \phi_o + \arctan\left(\frac{1}{x-1}\right) \quad (3)$$

$$x = \ell_s \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2} \quad (4)$$

onde ℓ_s é a espessura da amostra e f a frequência do sinal fotoacústico. Supõe-se que a amostra é opticamente opaca e que o fluxo de calor no ar circundante é desprezível. Esta opacidade implícita óptica foi assegurada pela utilização de uma folha de alumínio absorvente circular presa com graxa de vácuo na superfície frontal da amostra. Desde o tempo de difusão térmica nesta folha de Al é muito curto (13,6 ms), o calor gerado na folha absorvente pode ser considerado como sendo transmitido instantaneamente para a amostra.

Através de outra equação, a capacidade de calor específico pode ser obtida (Hatta, 1979; Poley *et al.*, 2005; Vargas e Miranda, 1988).

$$\Delta T = \left(\frac{I_0 \tau}{l_s \rho c_p} \right) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (5)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente e

$$\tau = l_s \rho c_p (2H) \quad (6)$$

é conhecido como o tempo de aumento de temperatura, em que

$$H = 4\sigma T_0^3 \quad (7)$$

é chamado de coeficiente de transferência de calor irradiado composto pela constante de Stefan-Boltzmann, σ , até a temperatura ambiente T_0 .

Através desses parâmetros, difusividade térmica e o calor específico, finalmente a condutividade térmica das fibras de curauá foram avaliadas pela equação:

$$k = \alpha_s \rho c_p \quad (8)$$

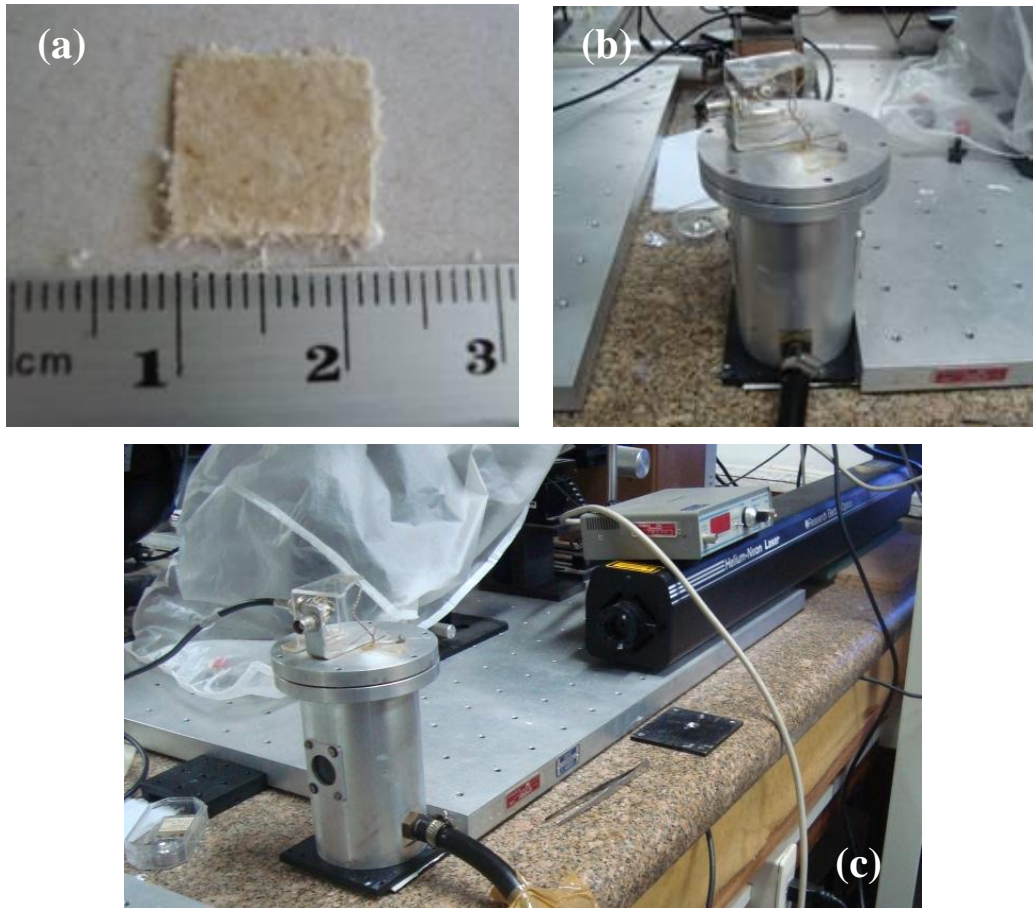


Figura 38 - Amostra da fotoacústica (a), os aparatos da célula aberta (b) para as medidas térmicas e o sistema montado (c).

5.5 - Irradiação

Serão separados três lotes de fibras de curauá, que serão limpos e secos. Após esse processo inicial os três lotes serão submetidos a diferentes intensidades de irradiação por feixes de elétrons. A irradiação será realizada em um modelo II Dynamitron Radiation Dynamics do IPEN com funcionamento do acelerador eletrostático a 25 °C, na presença de ar, com uma largura de feixe de 100 cm. A taxa de dose será de 22,42 kGy/s associada com uma energia de 1,487 MeV, um feixe de corrente de 5,59 mA e uma velocidade de bandeja de 6,72 m/min. A dose total que será aplicada as fibras serão de 50, 250 e 500 kGy.

As medições de dose serão realizadas com celulose em dosímetros de filme de celulose CTA modelo FTR 125 Fuji Photo Film. E após a irradiação será armazenado em sacos plásticos em um ambiente seco e protegido até ser testado.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DICUSSÕES

Serão discutidos os resultados dos ensaios feitos tanto na fibra quanto nos compósitos de resinas poliméricas reforçados por fibras de curauá individualmente.

6.1 – Ensaio Termoacústico

Figura 39 apresenta a variação de fase ϕ do sinal fotoacústico com a frequência f . Os pontos sólidos representam um dado experimental enquanto a linha contínua é o melhor enquadramento para os pontos experimentais. Essa linha contínua na Fig. 39 pode ser associada com a Eq. (3) e (4) e o valor α_s é então obtido.

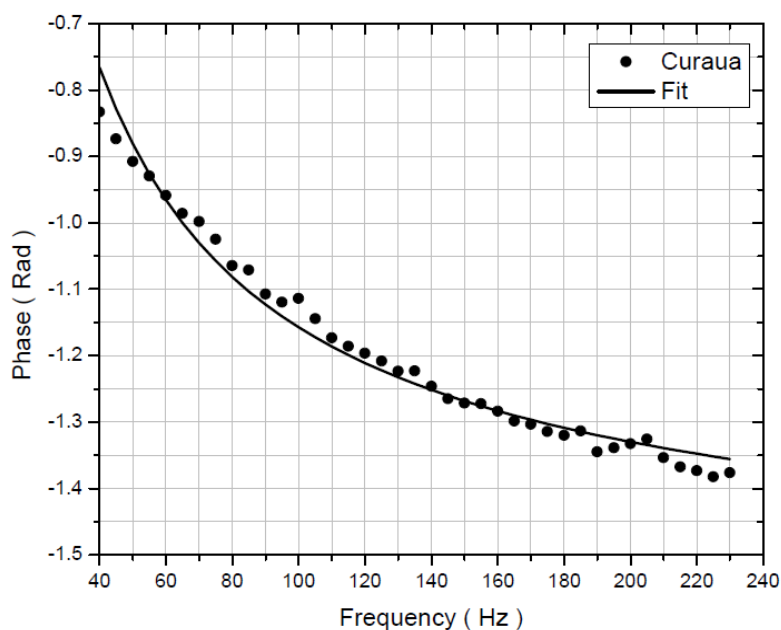


Figura 39 – Variação da fase ϕ do sinal fotoacústico com a frequência f para uma fibra de curauá.

Considerando a espessura da amostra como $\ell_s = 0,5$ mm, a difusividade térmica da fibra de curauá foi encontrada como:

$$\alpha_s = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (9)$$

O tempo de evolução da temperatura para a amostra de fibra de curauá durante o resfriamento, quando a iluminação é desligada, é mostrada na Fig. 40. Nesta figura, a linha formada pelos círculos abertos corresponde aos dados experimentais. A linha sólida representa o melhor enquadramento dos dados experimentais usando as Eq. (5) à (7). Então, usando τ na curva da Fig. 40 como um parâmetro de ajuste, a capacidade de calor específica pode ser obtida.

Considerando a Eq. (5) à (7), o valor da capacidade de calor específica da fibra de curauá foi encontrada como:

$$\rho c_p = 12 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3} \quad (10)$$

Para completar a caracterização, a condutividade térmica da fibra de curauá foi obtida pela Eq. (8) usando os valores atuais de difusividade térmica, Eq. (9), e a capacidade de calor específica, Eq. (10), como:

$$k = (1.92 \pm 0.6) \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \quad (11)$$

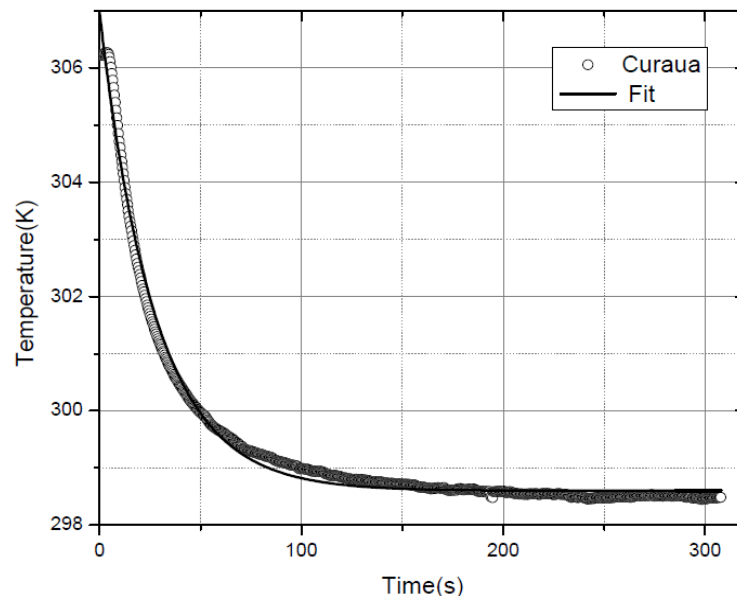


Figura 40 – Evolução da temperatura com o tempo de retorno da superfície da amostra depois do desligamento da iluminação.

O valor obtido pela Eq. (11) é relativamente baixo quando comparado com qualquer polímero, (Callister, 2000). Apesar de os resultados obtidos no presente trabalho serem preliminares e levou-se em conta a média de somente três

repetições, o valor da condutividade térmica obtido pela Eq. (11) indica que a fibra de curauá é um eficiente isolante térmico.

6.2 – Ensaio de tração nas Fibras de Curauá Irradiadas

Em uma primeira avaliação, foi feita uma avaliação estatística das fibras irradiadas, comparando com as fibras *in natura*, através de histogramas de distribuição de diâmetros por frequência, Figura 41. Nestes histogramas podemos observar que com o aumento da intensidade da irradiação as fibras ficaram mais finas, em relação a fibra de curauá sem irradiação, Fig 41 (a), a média dos diâmetros ficou na faixa de 0,088 a 0,107 mm e para as fibras de curauá irradiadas com 50 e 250 K Gy, Fig.41 (b e c), a média ficou na faixa de 0,067 a 0,090 mm. Vale destacar que para irradiações com 500 K Gy não foi possível a separação das fibras, pois as mesmas se desfaziam quando manipuladas.

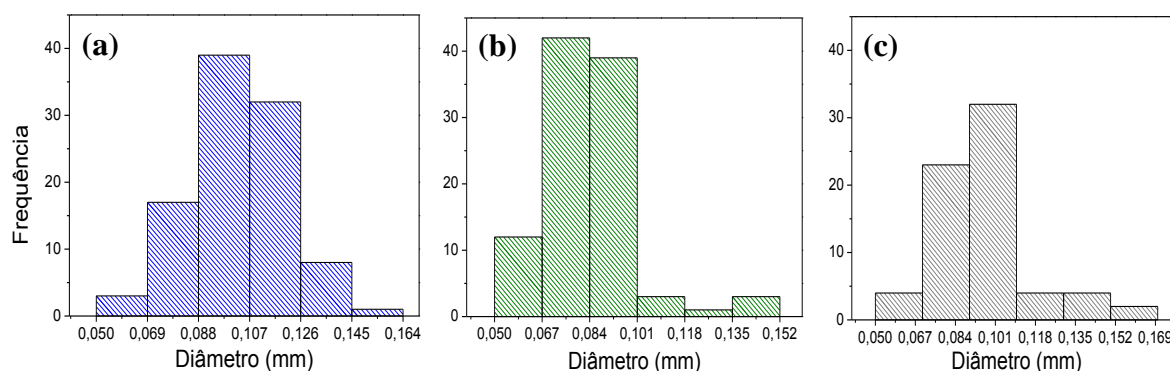


Figura 41 - Histogramas da distribuição dos diâmetros das fibras de curauá.

Através do ensaio de tração foi então calculado a tensão máxima pela Eq. (1) para as fibras de curauá natural, ou seja, sem nenhuma irradiação, e para as irradiações previamente estabelecidas, Fig. 42. Neste gráfico pode ser observado que para as irradiações de 50 e 250 K Gy a resistência à tração das fibras de curauá diminui, ao nível de que para irradiações mais fortes ser praticamente impossível a separação das fibras, pois as mesmas se despedaçavam, então não foi possível fazer os ensaios de tração nestas fibras. Mas fazendo uma extrapolação da curva, podemos ver que a resistência tende a 0 MPa, explicando o porque de não se conseguir a separação das fibras.

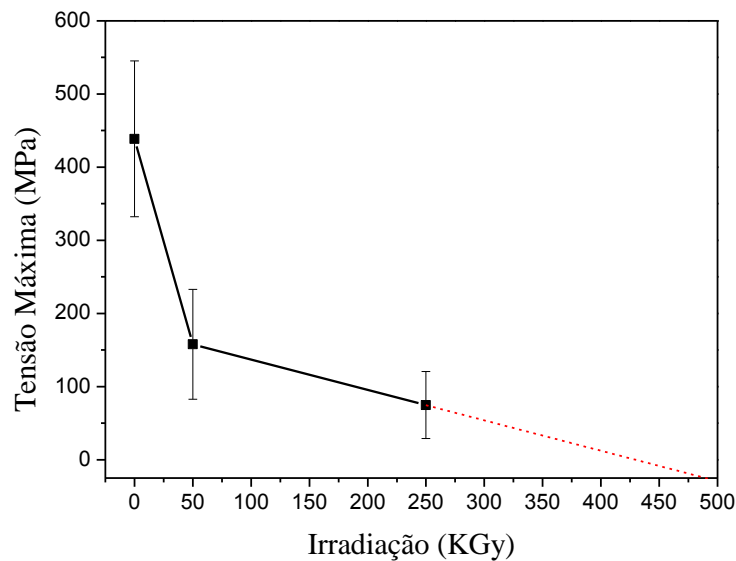


Figura 42 – Gráfico da resistência à tração vs. doses irradiação extrapolado.

A irradiação foi tão forte que para o nível de 500 KGy, a fibra se deteriorou ao invés de modificar a sua estrutura a ponto de aumentar a sua resistência mecânica. Mas como esse foi um estudo preliminar sobre a irradiação nas fibras de curauá acredita-se que para irradiações em doses menores do que 50 KGy o efeito da irradiação modifique a estrutura apenas ao nível de aumentar a sua resistência.

6.3 – Ensaio de Tração nos Compósitos de Poliéster Reforçados por Fibras de Curauá

Curva típica de força *versus* alongamento são mostrados na Fig. 43. Nesta figura, são mostradas quatro curvas representativas dos compósitos, para cada fração em volume de fibra de curauá. Essas curvas são extraídas diretamente do sistema de aquisição de dados da máquina Instron. O aspecto comum de todas as curvas é que elas não apresentam praticamente nenhuma deformação plástica. A curvatura inicial é consequência do modelo de ajuste das garras de tração até o regime elástico linear começar. A queda abrupta no final desta fase linear indica que os compósitos de poliéster reforçados por fibras de curauá se comportam como materiais frágeis.

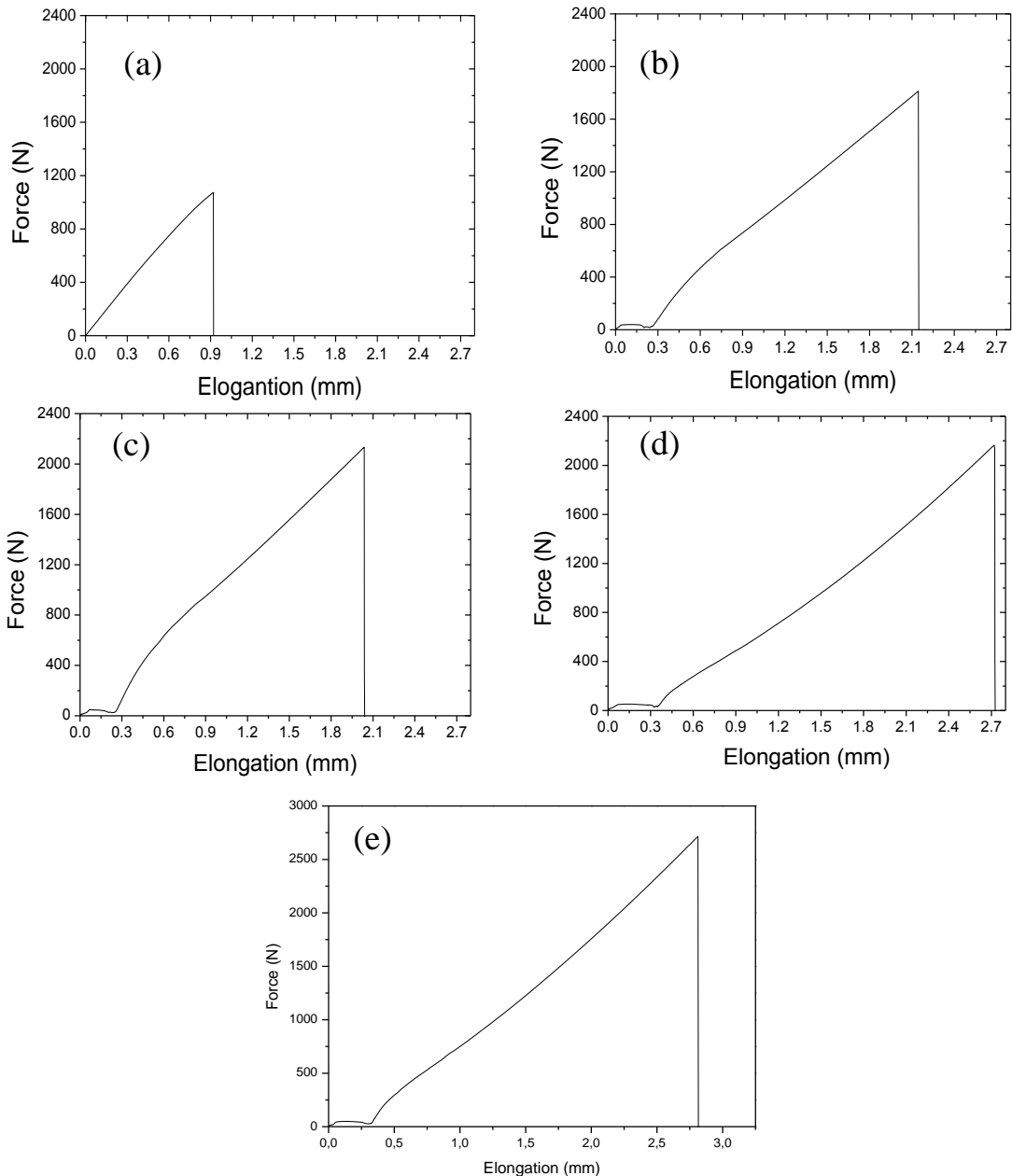


Figura 43 – Curva de tração típica força vs. alongamento: (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30% e (e) 40% de fração em volume de fibras de curauá nos compósitos de poliéster.

A Figura 44 ilustra o aspecto visual das amostras representativas da ruptura à tração correspondente a cada fração de volume de fibra de curauá considerados para o reforço nos compósitos. Um aumento na ruptura não uniforme pode ser observado nas pontas dos compósitos fraturados com mais de 10 % de fibras de curauá. Para maiores quantidades de fibras de curauá, como 40%, a ruptura tende a predominar no sentido longitudinal. Isso será discutido com a análise da fratura.

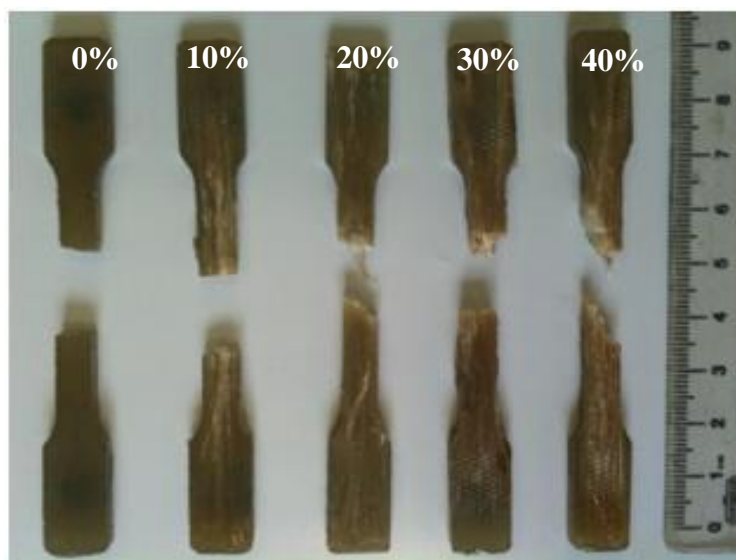


Figura 44 – Corpos de provas de tração para cada fração em volume de fibra de curauá incorporada na matriz poliéster.

Para cada fração de volume de curauá corresponde a média das propriedades mecânicas à tração dos compósitos que foram calculadas. A Tabela 10 mostra o valor médio e o desvio padrão correspondente para a resistência à tração (tensão máxima), módulo de elasticidade e deformação total para os diferentes compósitos investigados.

Tabela 10 – Propriedades de tração para os compósitos de poliéster reforçados por fibras de curauá.

| <i>Fração em Volume de Fibra de Curauá (vol. %)</i> | <i>Tensão Máxima (MPa)</i> | <i>Módulo de Elasticidade (GPa)</i> | <i>Deformação Total (%)</i> |
|--|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| 0 | 40.84 ± 5.50 | 0.97 ± 0.23 | 0.97 ± 0.323 |
| 10 | 61.78 ± 7.90 | 1.96 ± 0.38 | 2.82 ± 0.77 |
| 20 | 71.31 ± 7.11 | 1.93 ± 0.29 | 4.15 ± 0.51 |
| 30 | 86.94 ± 11.06 | 2.28 ± 0.31 | 3.91 ± 0.78 |
| 40 | 103.22 ± 14.03 | 1,31 ± 0.26 | 6,90 ± 1,36 |

Nesta tabela observa-se que a resistência à tração aumenta continuamente com a fração volumétrica das fibras de curauá. A deformação total de tração inicialmente aumenta, mas dentro do desvio padrão, aparentemente, se mantém constante até 30 % e aumenta para 40 % de fibras de curauá no compósitos.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 10, a Fig. 45 mostra as curvas de resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) com a variação em volume de fibras de curauá. Nessas curvas, pode ser visto um significativo aumento na resistência à tração com a incorporação de fibras de curauá. Entre as barras de erro, corresponde ao desvio padrão, a curva da Fig. 45 (a) pode se considerar uma linha reta. Para a resistência à tração (σ), a melhor correlação com a fração de volumes de fibras de curauá (V) pode ser traduzido pela seguinte equação:

$$\sigma \text{ (MPa)} = 1.7 V \text{ (%) + 42} \quad (1)$$

Considerando que, para o módulo de elasticidade o máximo ocorre em 30 % de fibras de curauá seguido por uma diminuição sensível na rigidez.

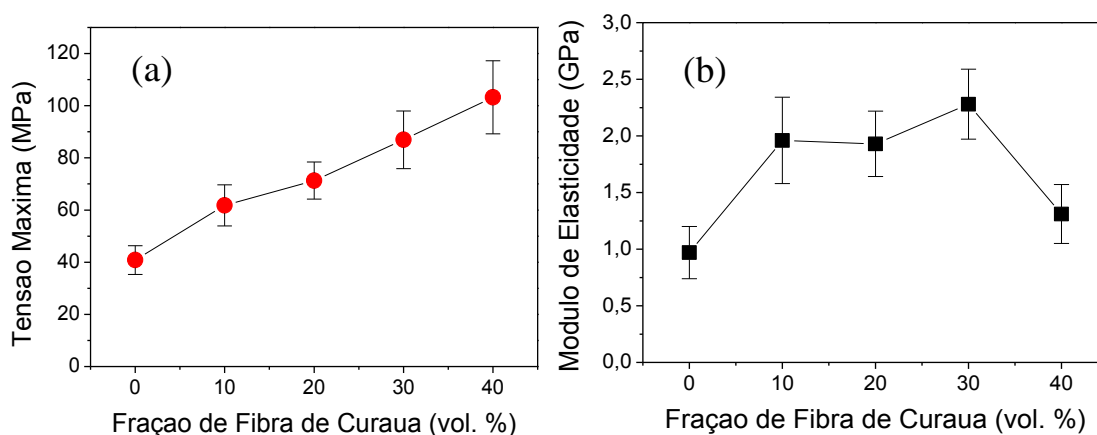


Figura 45 – Variação da tensão máxima (a) e módulo de elasticidade (b) com a fração em volume de fibras de curauá reforçando os compósitos de poliéster.

A análise da fratura de amostras representativas após rompimento por tração foi realizado de duas formas de observação: macro (visual) e microscopicamente. (SEM). Figura 46 mostra o aspecto macroestrutural da fratura de diferentes compósitos. Nesta figura é relevante comentar que para a amostra de poliéster puro, 0% de fibra, Fig. 46 (a), a fratura é transversal ao eixo de tração, o que indica a

propagação de uma só trinca em todo o poliéster que é frágil. No entanto, para as amostras de compósitos com 20%, Fig. 46 (b) e 40%, Fig. 46 (c), parte da superfície de fratura mostra sinais de ruptura longitudinal. Essa ruptura longitudinal mostra sinais de separação das fibras a partir da matriz de poliéster. Aparentemente, isto é consequência do mecanismo de descolamento da fibra/matriz



Figura 46 – Fratura da ponta dos compósitos de poliéster rompidos com (a) 0%, (b) 20% e (c) 40% de fração em volume de fibras de curauá.

Figura 47 mostra fractografias típicas feitas por MEV de um compósito de poliéster reforçado por 30 % em volume de fibras de curauá. Com menor aumento, Fig. 47 (a), a superfície de fratura revela a evidência das fibras serem rompidas e sacadas da matriz de poliéster. Aparentemente, as fibras estão bem aderidas à matriz, o que justifica o significativo aumento na resistência e na rigidez dos compósitos com o aumento da incorporação de fibras até 30%, como mostrado na Fig. 45.

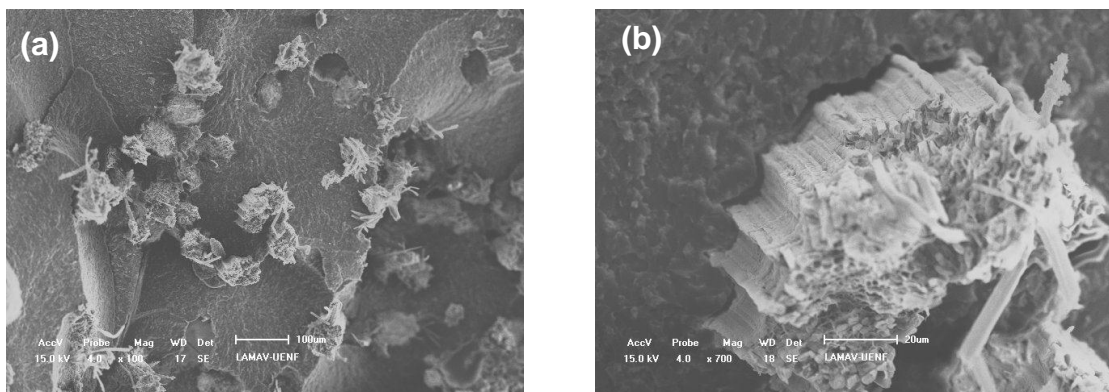


Figura 47 – Microestrutura de um compósito com 30% vol. de curauá: (a) 100X e (b) 700X.

Entretanto, alguns buracos na superfície da Fig. 49 (a) poderia também indicar uma baixa resistência interfacial entre fibra/matriz, como de fato acontece nas fibras lignocelulósicas reforçando matrizes de poliéster (Bledzki e Gassan, 1999; Sahed e Jog, 1999; Eichhorn *et al*, 2001; Mohanty *et al*, 2002; Satyanarayana *et al*, 2007; Larbig *et al*, 1998; Marsh, 2003; Zah *et al*, 2007). Nesse aspecto, Fig 49 (b) com maior aumento mostra uma trinca ao lado da fibra de curauá começando a separá-la da matriz de poliéster. Portanto, embora a fibra de curauá possa melhorar a resistência dos compósitos de poliéster, a fraca adesão entre a fibra e a matriz do compósito é ainda uma importante limitação para aumentar ainda mais a resistência mecânica e a rigidez. A fraca adesão é provavelmente responsável pelo descolamento da matriz de poliéster, causando uma ruptura longitudinal mostrado na Fig. 46, e a relativamente baixa rigidez para a fração de volume de 40%, Fig. 47 (b).

6.4 – Ensaio de Tração nos Compósitos de Epóxi Reforçados por Fibras de Curauá

Figura 48 exemplifica curvas típicas de carga vs. alongamento para diferentes compósitos. Estas curvas foram retiradas diretamente da máquina Instron e revelou que os compósitos de epóxi reforçados por fibras de curauá apresentaram aparentemente uma limitada deformação plástica. Conseqüentemente, esses compósitos, em princípio, podem ser considerados como materiais frágeis.

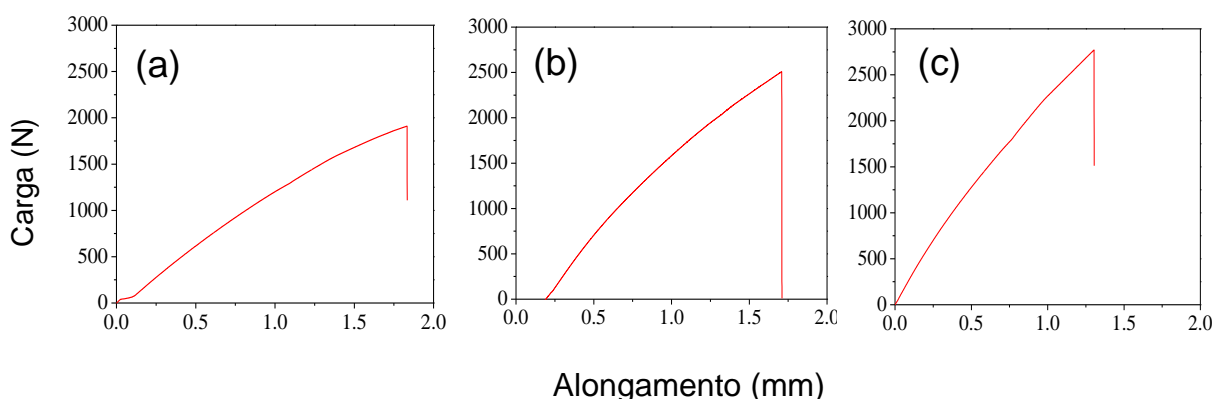


Figura 48 – Curvas de carga vs. alongamento para compósitos de epóxi reforçados com (a) 0%, (b) 15% e (c) 30% de fração em volume de fibras de curauá.

Figura 49 ilustra o aspecto das amostras de tração rompidas para cada fração em volume de fibra de curauá considerado para o reforço nos compósitos. O aumento da ruptura de não uniforme pode ser notada nas fraturas dos compósitos com mais de 10% de fibras de curauá. Isto será discutido de fato com as análises das fraturas.



Figura 49 – Amostras de tração rompidas para cada fração em volume de fibra de curauá incorporada na matriz de epóxi.

A partir dos resultados das curvas de carga vs. alongamento, a tensão máxima, o módulo de elasticidade e a deformação total foram calculadas. Tabela 11 mostra a média dos valores para essas propriedades de tração para diferentes quantidades de fibra de curauá investigadas.

Tabela 11 – Propriedades de tração para compósito de epóxi reforçado por fibras de curauá.

| Fração em Volume de Fibra de Curauá (vol. %) | Tensão Máxima (MPa) | Módulo de Elasticidade (GPa) | Deformação Total (%) |
|---|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 0 | 54.7 ± 9.58 | 1.14 ± 0.18 | 5.15 ± 1.74 |
| 5 | 57.9 ± 19.6 | 1.02 ± 0.18 | 5.67 ± 1.76 |
| 10 | 56.1 ± 11.2 | 1.84 ± 0.14 | 2.82 ± 0.77 |
| 15 | 74.8 ± 12.7 | 1.58 ± 0.22 | 4.90 ± 1.46 |
| 20 | 73.9 ± 14.4 | 1.94 ± 0.23 | 4.15 ± 0.51 |
| 25 | 96.1 ± 12.4 | 1.37 ± 0.18 | 7.10 ± 1.04 |
| 30 | 89.5 ± 12.5 | 2.32 ± 0.22 | 3.91 ± 0.78 |
| 35 | 95.2 ± 12.4 | 1.32 ± 0.16 | 6.86 ± 0.71 |

A Figura 50 plota os resultados da resistência à tração e do módulo de elasticidade da Tabela 11 em função das frações volumétricas de fibras de curauá. Nesta figura pode ser nota que tanto a resistência à tração quanto o a rigidez dos compósitos aumentam significativamente com a incorporação de fibras de curauá em matriz epóxi. Existindo uma aparente relação linear entre a resistência a tração e a fração volumétrica de fibra de curauá.

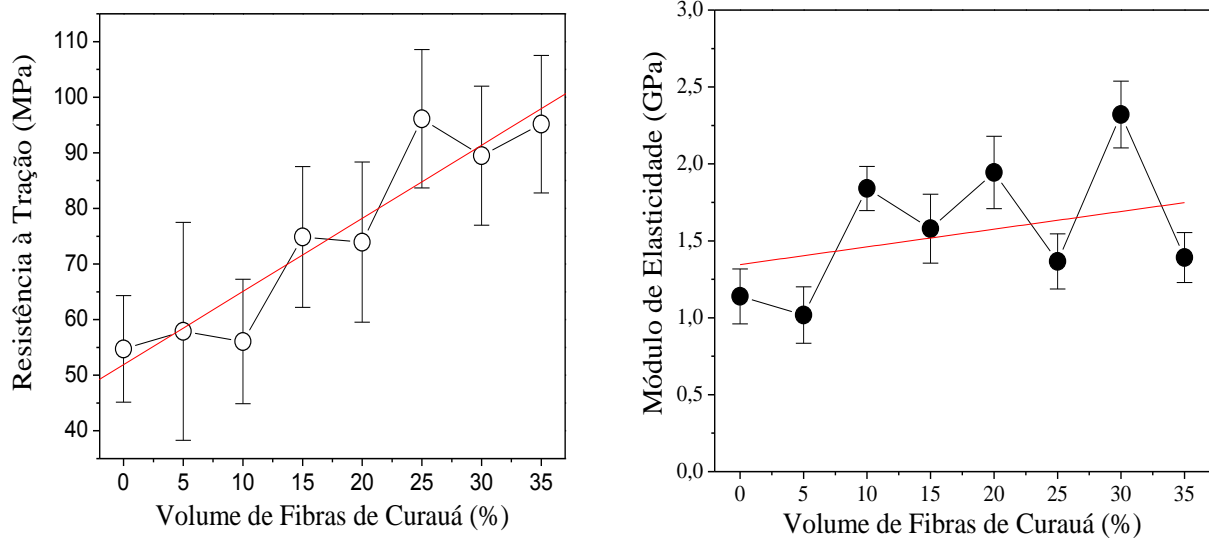


Figura 50 – Variação da tensão máxima (a) e módulo de elasticidade (b) com o volume de fibras de curauá reforçando compósitos de epóxi.

As análises de fratura das amostras ensaiadas em tração foram feitas através da observação macroscópica e análises microscópicas por MEV. Figura 51 mostra o aspecto macroscópico da fratura de um compósito com 25% de fibra de curauá. A ruptura não uniforme previamente mencionada na Fig. 49, pode agora ser vista como separações ao longo da direção de tração, como apontado pelas setas. Isto indica que uma ruptura transversal inicial muda para uma propagação longitudinal (orientação de tração) através da fraca interface fibra/matriz (Monteiro *et al*, 2009). A razão para esse mecanismo de ruptura não uniforme pode estar associada com a resistência elevada das fibras de curauá que pode ser encontrada com valores acima de 1000 MPa (Monteiro *et al*, 2009).

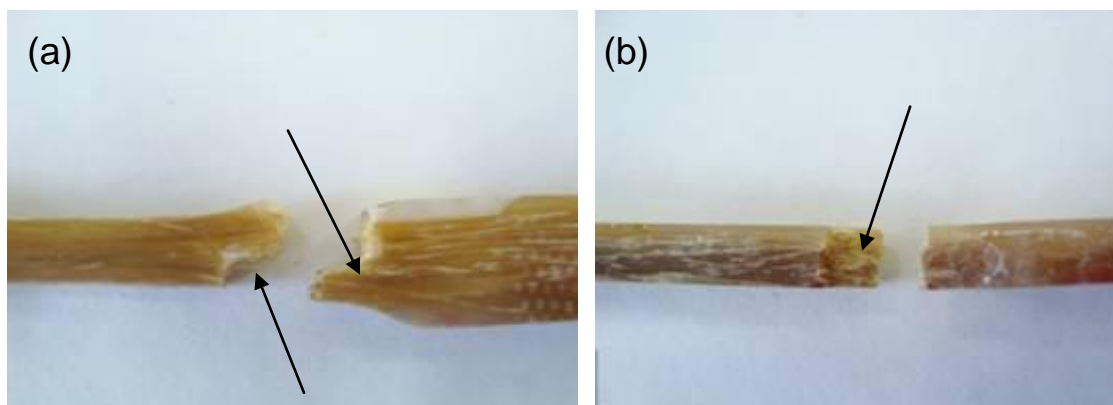


Figura 51 – Compósito com 25% em volume de curauá depois de ensaio de tração:
(a) vista de frente (b) vista de lado.

Figura 52 mostra uma fractografias por MEV típica de uma amostra rompida por tração para um compósito de epóxi reforçado com 35% de fibras de curauá. Nesta figura, pode se ver algumas fibras rompidas bem aderidas na matriz epoxídica. Em contraste, um espaço vazio correspondente a uma fibra que foi separada da matriz pode também ser visto. Uma trinca associada com o espaço vazio sugere que a fibra teve inicialmente servido como barreira para o processo de ruptura, em concordância com a ruptura macroscópica da Fig. 51.

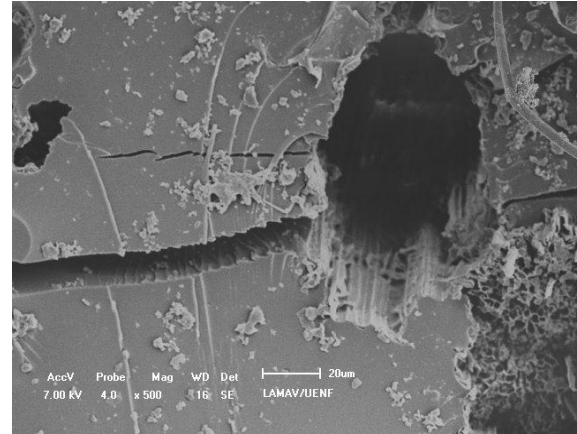
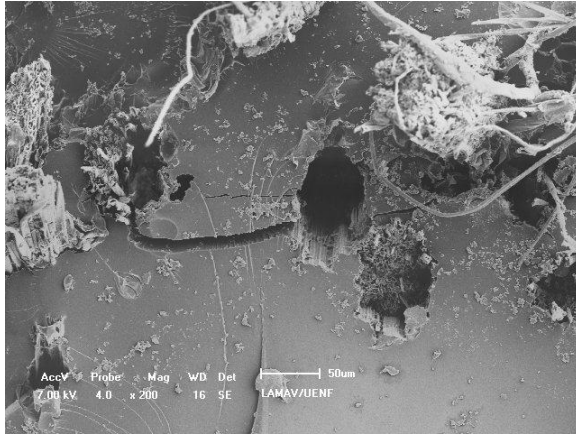


Figura 52 – Compósito com 35% em volume de fibra de curauá, com diferentes aumentos: (a) 200X e (b) 500X.

CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES

- Propriedades fototérmicas da fibra de curauá extraídas das folhas da planta (*Ananas erectifolius*) foi possível fazer a sua caracterização por espectroscopia fotoacústica.
- A difusividade térmica, $\alpha_s = 1.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, e a capacidade de calor específica, $\rho c_p = 12 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$, foram obtidas com sucesso por uma linha de enquadramento dos dados experimentais. A condutividade térmica foi calculada, $k = 1.92 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, indicando que a fibra de curauá é um eficiente isolante térmico.
- O efeito de doses elevadas de irradiação, acima de 50 KGy, deteriora as fibras de curauá ao nível de diminuir a sua resistência mecânica, chegando até a impossibilidade de sua separação.
- A incorporação de fibras de curauá contínuas e alinhadas em compósitos com matrizes de poliéster e epóxi (sistema DGEBA/TETA) aumentaram significativamente a resistência mecânica e a rigidez, com frações de até 40% em volume de fibras.
- Um aumento linear aparente ocorre para todas as frações volumétricas de fibras de curauá, que corresponde como um melhor desempenho do que os compósitos similares.
- Análises macro e microscópica indica que as fibras de curauá agem como um efetivo reforço para a matriz frágil de poliéster, apesar da fraca interface entre fibra/matriz. De fato, a maioria das fibras está bem aderida na matriz de poliéster, mas evidências do arranchamento da matriz indica uma relativamente baixa tensão de cisalhamento interfacial. Esta é uma importante limitação para melhorarmos ainda mais a resistência.
- Então para os compósitos com matriz epóxi, também, com as análises macro e microscópica há evidências indicando que a forte fibra de curauá age como uma efetiva barreira para a propagação da ruptura em toda a matriz frágil de epóxi, apesar da fraca interface fibra/matriz.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- Aquino, R. C. M. P.; D'almeida, J. R. M; Monteiro, S.N.. Análise do Compósito de Piaçava/Resina poliéster, como substituto da Madeira. In: 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 24-27 de julho de 2005, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- Agarwal, B.D.; Broutman, L.J. Analysis and Performance of Fiber Composites, Nova York: John Wiley & Sons, 1990.
- Araújo, C.R. (2003) "Cinética de Decomposição Térmica de Compósitos Poliméricos com Fibras de Curauá", Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- Araújo, C.R. (1998a) "Compósitos Elastoméricos de Poliuretanos com Fibras Naturais", Tese de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- Araújo, C.R.; Perlaza, L.C.; Mothé, C.G. (2002) "Thermal Properties of Commercial and Castor Oil Polyurethane Composites with Curaua Fiber". in Fourth International Symposium on Natural Polymers and Composites, São Paulo – SP.
- Araújo, C.R.; Mothé, C.G. (1998b). "Characterization of Natural Fiber Reinforced Polyurethane Composites", in: Second International Symposium on Natural Polymers and Composites, p.123-126, São Paulo – SP.
- Ashbee, K.H.G. Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites, 2nd edition, Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, PA., 1993.
- Barbosa, L. C. A. *Introdução á química orgânica*. São Paulo: Editora ufv Prentice hall, 2004. 313 p.
- Bledzki, A.K., Gassan, J. (1999) "Composites Reinforced With Cellulose-Based Fibers". *Prog. Polym. Sci*, 4, 221-274.
- Bledzki, A K, Reihmane, S., Gassan, J. (1996) "Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, p.1329-1336.
- Brennan, A.B., Miller, T.M., Arnold, J.J., Huang, K.V., Gephart, N.L., Markewicz, W.D. *Thermomechanical Properties of a Toughened Epoxy for Impregnating Superconducting Magnets*. *Cryogenics*, 1995, vol.35, n.11, 783-785.
- Bridson, J.A. *Handbook of Plastics Materials*, Van Nostrand Co., 1966, p 451–483.

- Broutman, L.J. and R. H. Krock, Modern Composite Materials, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA.
- Callister, W.D., Materials Science and Engineering- 2n Introduction, Jonh Wiley and Sons, Canadá p. 445, 769, 852, 2000.
- Cantwell, W. J. E Morton, J. The impact Resistance of Composites Materials – a Review – Composites; vol. 22, n.5. 1991.
- Chawla, K. K. Composite Materials. Science and Engineering, Springer-Verlag, New York, 1993.
- Chou. T.W., McCullough, R.L., Pipes, R.B. “composites” Scientific Americam, vol 255, N0 4 october 1986, pp. 192-203.
- Crocker, J.. (2008) Natural materials - Innovative natural composites. Mater. Technol., v. 2-3 n. 3 p. 174-178.
- Dow Chemical. U.S. Pat.4,594,291,1986.
- Eichhorn, S.J., Baillie, C.A., Zafeiropoulos, N., Mwakambo, L.Y., Ansell, M.P., Dufresne, A. (2001) “Review of current international research into cellulosic fibres and composites”, *J. Mater. Science*, 36, 2107-2113.
- Ferreira, A.S. Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras longas de curauá. Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais da Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 2010.
- Folkes, M. J. (1982). Short fibre Reinforced Thermoplastics. John Willey & Sons, New York.
- Freire, E. (1992) Caracterização e Análise Estrutural de Polipropileno Reforçados com fibra de vidro Através do Metodo de Elementos Finitos. Tese (Mestrado em Ciência e tecnologia de Polímeros), Rio de Janeiro – Rj, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa/Universidade do Rio de Janeiro- IMA/UFRJ, 1-27P
- Gall, R.J., Greenspan, F.P. Ind. Eng. Chem., vol 47, 1995, 147 p.
- Garcia. A. Spim, J. A. Santos, C. A . (2000) Ensaio de Materiais. 1 edição. Rio de Janeiro, Ed: LTC
- Gassan. J, A.K. Bledzki. (1999) “Effect of cyclic moisture absorption/desorption on the mechanical properties of silanized jute-epoxy composites. Polymer Composites, v. 20, n. 4, p. 604-611.

- Gassan. J. (2002) A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of the natural fibre composite. *Composite: Parte A , applied science and manufacturing*.
- Gersifi, K.El., Orvoen, N.D., Durand, G., Tersac, G. (2003) Glycolysis of epoxide-amine hardened networks. Diglycidylether/aliphatic amines model networks. *Polymer*, vol.44, 3795-3801.
- Giacomini, N. P. (2003) “Compósitos reforçados com fibras naturais para a indústria automobilística”, Dissertação de Mestrado, USP-Universidade de São Paulo, p.21, São Carlos-SP.
- Goda, K.; Cao, Y. (2007). Research and development of fully green composites reinforced with natural fibers. *Journal of Solids Mechanics and Materials Engineering*, v. 1, n° 9, p. 1073-1084.
- Gomes, A., Goda, K., Ohgi, J. (2006) “Effects of alkali treatment to reinforcement on tensile properties of Curaua fiber green composites”, *JSME Intern. Journal*, 47 A, p.541-546.
- Gomes, A., Matsuo, T., Goda, K., Ohgi, J. (2007) “Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites”, *Composites: Part A*, v.38, p.1811-1820.
- González, F.G., Soares, B.G., Pita, V.J.R.R., Sánchez, R., Rieumont, J. (2007) *Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines*. *Applied Polymer Science*, vol.106,2047-2055.
- González, F.G., Miguez, E., Soares, B.G. (2005) *Caracterização do sistema Éter Diglicídílico do Bisfenol A/Poliaminas Alifáticas*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.15, n° 4, 261-267.
- Goodman, S.H. *Handbook of Thermoset Plastics*, Noyes, 1986, p 133–182.
- Harper, C. *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, McGraw-Hill, New York, 1996.
- Hatta, I. (1979) “Heat capacity measurements by means of thermal relaxation method in medium temperature range”, *Rev. Sci. Instrum.*, 50(3), p. 292-295.
- Hollaway, L. (1994). *Handbook of polymer Composite for Engineers*, Woodhead Publishing. Ltd. Cambridge.
- Hull, D., Clyne, W. (1996) *An introduction to composite materials*, 2nd edition. Cambridge University Press. Cambridge.

- Jain, P., Choudhary, V., Varma, I.K. *Effect of structure on thermal behaviour of epoxy resins*. European Polymer, 2003, vol.39, 181-187.
- Jayaraman, K. "Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation", *Composites Sci. Technol.*, 63, p.367-374 (2003).
- Jones, F. R. (1994) *Handbook of Polymer-fibre Composite*, Longman Scientific & Technical, Harlow, England (reprinted by halstead Press a division of John Wiley & Sons. New York.
- Joseph, K. (et. al). (1981) Influence of Interfacial Adhesion on the Mechanical Properties and Fracture Behaviour of Short Sisal Fibre Reinforced Polymer Composites. *Eur. Polym. J.* , v.32, n.10, p. 1243-1250.
- Kristiina Oksman, Aji P. Mathew, Runar Långström, Birgitha Nyström, Kuruvilla Joseph. (2009). The influence of fibre microstructure on fibre breakage and mechanical properties of natural fibre reinforced polypropylene. *Composites Science and Technology*, 25 March 2009
- Lach, D (1998) *Developments and Applications of Continuous fibre Reinforced Thermoplastics*, New York: Van Nostrand Reinhold Co, 576-588p.
- Larbig, H., Scherzer, H., Dahlke, B., Poltrock, R. (1998) "Natural fiber reinforced foams based on renewable resources for automotive interior applications" *Journal of Cellular Plastics* 34, 361-379.
- Lavengood, R.; Silver, F. M. (1988). *Engineering Materials Handbook Engineering Plastic: Interpreting Supplier Data Sheets*. Metals Park: ASM International; v.2 638-345p.
- Leão, A. L.; F.X., Frollini, E. (1997) *Lignocellulose-Plastics Composites*, plastic composite. USP & UNESP.
- Leão, A.L.; Rowell, R.; Tavares, N. (1998a) Application of natural fibers in automotive industry in Brazil. *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials*. Nova York: Plenum Press, 1998, p. 755-761.
- Leão, A.L., Tan, I.H., Craschi, J.C. (1998b) "Curaua fiber – A tropical natural fibers from Amazon - Potential and Application in Composites", In: *International Conference on Advanced Composites*, pp. 557–564, Hurgada, Egito, 1998
- Lee, H., Neville, K. *Handbook of Epoxy Resins*. McGraw-Hill. New York, 1967.
- Lopes, F.P.D, Monteiro, S.N; Ferreira, A.S, Rodriguez, R.S. Soares, B.G. (2008). *Comportamento Dinâmico-Mecânico em compósitos epoxidicos reforçados*

- com fibra de curauá. In: 18º CBECIMAT - Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais, Porto de Galinhas, PE, Brasil, 2008, p. 12-14.
- Lucas, E.F.; Soares, B.G; Monteiro E.E.C. (2001) Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular. 1 ed. Rio de Janeiro. Ed: UFRJ.
- May, C.A., Tanaka, Y. *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*. Marcel Dekker, 1973.
- Marsh, G. (2003) "Next step for automotive materials". *Mater. Today*, 6(4), 36-43.
- Mazumdar, Sanjay K. (2002). *Composites manufacturing : materials, product, and process engineering*, CRC Press, New York.
- McMurry, J. *Química orgânica*. São Paulo: Pioneira thomson learning, 2005. 925 p.
- Mohanty, S.; Verma, S.K; Nayak, S.K. (2006) Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. *Compos. Sci. Technol.* v. 66, p. 538-547.
- Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T. (2002) "Sustainable biocomposites from renewable resources: opportunities and challenges in the green material world", *J. Polym. Environ.*, 10, 19-26.
- Monteiro, S.N.; Aquino, R.C.M.P.; Lopes, F.P.D.; Carvalho, E.A.; D'almeida, J.R.M. (2006a) Tenacidade ao entalhe por impacto Charpy de compósitos de poliéster reforçados com fibras de piaçava. *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, p. 204-210,
- Monteiro, S.N.; Aquino, R.C.M.P.; Lopes, F.P.D. (2008) Performance of curaua fibers in pullout tests. *J. Mater. Sci.* v. 43, p.489-493.
- Monteiro, S.N.; D'almeida, J.R.M. (2006b) Ensaio de pullout em fibras lignocelulósicas – Uma metodologia de análise. *Rev. Mater.*, v.11(3), p. 189-196.
- Monteiro, S.N.; De Deus, J.F.; Aquino, R.C.M.P.; D'almeida, J.R.M. (2006c) Pullout tests of coir fiber to evaluate the interface strength in polyester composites, In: *Characterization Of Minerals, Metals & Materials - Tms Conference*. San Antonio, USA, p. 1-8.
- Monteiro S.N.; De Deus, J.F.; D'almeida, J.R.M. (2006d) Mechanical and structural characterization of curaua fibers. In: *Proceedings Of Characterization Of Minerals, Metals & Materials - Tms Conference*, San Antonio, EUA, p. 1-7.
- Monteiro, S.N., Ferreira, A.S., Lopes, F.P.D. (2009a) "Pullout tests of curaua fibers in epoxy matrix for evaluation of interfacial strength", *Proceedings of*

- Characterization of Minerals, Metals & Materials - TMS Conference*, (San Francisco, USA, March), 1-7.
- Monteiro, S.N.; Lopes, F.P.D., Ferreira, A.S. (2009b) Izod Impact Energy of Polyester Matrix Composites Reinforced with Aligned Curaua Fibers. Symposium REWAS: Characterization of Minerals, Metals, and Materials. P.20-30. São Francisco.
- Monteiro S.N.; Lopes, F.P.D.; Ferreira, A.S.; Nascimento, D.C.O. (2009c) Natural Fiber Polymer Matrix Composites: Cheaper, Tougher And environmentally friendly. JOM, v. 61, n. 1, p. 17-22.
- Monteiro, S. N; Lopes, F.P. D, Ferreira, A. S. (2009d) Pullout Tests of Curaua Fibers in Epoxy Matrix for Evaluation of Interfacial Strength. Symposium TMS: Characterization of Minerals, Metals, and Materials. P.20-30. São Francisco.2009.
- Monteiro, S.N., Satyanarayana, K.G., Lopes, F.P.D. (2009e) "High strength natural fibers for improved polymer matrix composites", *Proceedings of the International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials – THERMEC 2009*, (Berlin, Germany, August), 1-6.
- Monteiro, S.N., Satyanarayana, K.G., Lopes, F.P.D. (2010) "High strength natural fibers for improved polymer matrix composites." *Materials Sci. Forum* 638-642, 961-966.
- Moraes, A.G.O.; Junqueira, D.; Fracassi, F.T.; Silva, H.S.P.; Sierakowski, M.R.; Amico, S.C. Estudo preliminar de agente de proteção no tratamento alcalino superficial de fibras vegetais para compósitos poliméricos. In: 18 CBECiMat - 18 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas. 18 CBECiMat - 18 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008. p. 4730-4740.
- Morozov, Eugeni; Vaziliev, Valery. (1989) *Mechanics and Analysis of Composite Materials*. Elsevier.
- Mothé, C.G.; Araujo R.A. (2004) Caracterização térmica e mecânica de compósitos poliuretanos com fibras de curauá. *Polimero: Ciência e tecnologia*, ano/volume.14, 2004 . Associação brasileira de polímeros. São Carlos. Brasil.p.274-278
- Mothé, C.G.; Araújo, C.R. (1998) "thermal Properties of Natural Fiber-Reinforced Polyurethane Composites", in: *Twenty-Sixth Conference of the North*

- American Thermal Analysis Society, p. 260-265, Ohio - USA (1998) .
- Moutriz, A. P; Gibson, A. G. Fire Properties of polymer Composite Materials. Springer, 2006.
- Neto, F.L., Pardini, L.C. *Compósitos Estruturais*. 1. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.313 p.
- Ozturk, A.; Kaynak, C.; TIncer, T. *Effect of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin*. Europe Polymer Journal, 2001, v. 37, 2353-2363.
- Padilha, N. F. (2000) *Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedade*. Curitiba: Hemuns livraria, distribuidora e editora S.A.
- Pematec Triangel do Brasil Ltda., Fazenda Curauá, Santarém-PA (2005).
- Piggott, M. R. Load-Bearing (1980). *Fibre Composite*, Pergamom Press, Oxford.
- Poley, L.H., Siqueira, A.P.L., Silva, M.G., Prioli, R., Mansanaris, A.M., Vargas, H. (2005) "Photothermal methods and atomic force microscopy images applied to the study of poly (3-Hydroxybutyrate) and poly (3-Hydroxybutyrate-co-Hydroxyvalerate) dense membranes" *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 1491-1497.
- Ramalho, E. A folha amazônica que virou arte. [S.l.: s.n.], 2005 Disponível em: http://www.rfi.fr/actubr/articles/068/article_124.asp>. Acessado em agosto de 2005.
- Rangel, S.A. *Nanocompósitos baseados no sistema epoxídico DEGBA/DETA modificado com uma resina epoxídica de silsesquioxano*. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) -São Paulo- SP, Universidade Estadual Paulista- UNESP, 2006. 70p.
- Ratnam ,C W; Raju , Gunasunderi; Ibrahim , N A.; Rahman M. Zakh A. Wan Md Zin WanYunus .(2008) . Characterization of Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB) Fiber Reinforced PVC/ENR Blend . *Journal of Composite Materials*; v 42; 2195.
- Rezende, M.C.; Botelho, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. *Polímeros*, São Carlos, v. 10, n. 2, Jun. 2000.
- Richardson, M. O. W. (1987). *Polymer Engineering Composites*, Applied Science Publish-ers. Ltd. London.
- Rowell, R.; Sanade A. R.; Caulfreud, D. F. E Jacolson, R. E. (1997). *Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities*.
- Sahed, D.N., Jog, J.P. (1999) "Natural fiber polymer composites: a review", *Advances in Polymer Technol.*, 18, 221-274.

- Santafé Jr., H.P.G.; Costa, L.L.; Monteiro, S.N. (2008) Análise de DMA de compósitos de epoxídicos reforçados com fibras de coco. In: 63º Congresso Anual da ABM, Santos, SP, p. 922-929.
- Santos, A.F. (2005) *Avaliação do comportamento mecânico de um adesivo estrutural epóxi utilizado na indústria automobilística*. Dissertação (Mestrado em engenharia metalúrgica e de materiais) –São Paulo- SP, Universidade de São Paulo- USP, 146p.
- Santos, Alexandre Maneira. (2006) Estudo de compósitos Híbridos Polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em Engenharia. Dissertação de Engenharia, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- Satyanarayana, K.G., Guimarães, J.L., Wypych, F. (2007) “Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications”. *Composites: Part A*, 38, 1694-1709.
- Satyanarayana, K.G.; Wypych, F.; Guimarães, J.L.; Amico, C.S.; Sydenstricker, T.H.D.; Ramos, L.P. (2005) Studies on natural fibers of Brazil and green composites. *Met. Mater. Proc.*, v. 17(3-4), p. 183-194.
- Savastano Jr., H. Luz, Phc. Nolasco, A.M. (1997) Seleção de Resíduos de alguns tipos de fibras vegetal, para reforço de componentes de construção. In: Encontro Nacional Sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis, 1. Canela, nov Anais. Porto Alegre, Antac. P107-12.
- Schwartz. M. M. (1992). *Composite Materials Handbook*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1992.
- Serafim, C.L., Capudi, E., Gondak, M.O., Araújo, M.S. (2006) Desenvolvimento de compósito de epóxi e pó de alumínio para usinagem. *17º CBECIMAT- Congresso Brasileiro de Engenharia e ciências dos Materiais*. Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- Silaex (2010) <http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm>, Visitado em 05/05/2011.
- Silva, J.L.G (1991) estudo do comportamento das fibras de carbono do tipo I e do Tipo II em simples e Tração em Nó. Tese (Mestrado em Materiais, Processos e Dinâmica de sistemas), São José dos Campos-SP, Instituto Tecnológico da Aeronáutica-IT, 1-4P.

- Silva, R.V.; Aquino, E. M.F. (2007) Curauá Fibers: A New to Polymeric Composite. *Journal of Reinforced Plastics and Composite*. 27; 103
- Silva, C. (2004) "País pesquisa mais fibras naturais para carros", *O Estado de São Paulo*, Caderno Economia, 24 de Outubro.
- Simon, S.L., Gillham, J.K. (1992) *Reaction Kinetics and TTT cure Diagrams for off-Stoichiometric Ratios of a High-T_g Epoxy/Amine System*. *Polymer*, vol.46. 1245-1270.
- Solomons, T.W.G. *Química orgânica*. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 777p.
- Strong, A. B. (1989) *Fundamental of composite: Materials. Methods, and applications*, Society of Manufacturing Engineers, Dearbons, ML, 1989.
- Torreira, R. P. (1989): *Fluidos Térmicos São Paulo*. Editora Hemus, Ltda. V.2, P.285.
- Trindade, W. G., Hoareau, W., Meggiato, J. D., Razera, I. A. T., Castellan, A., Frollini, E. "Chemically modified sugarcane bagasse and Curaua fibers as reinforcement of phenolic matrices", *Proceedings of 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites*, p.249-252, São Pedro-SP (2004).
- Van Vlack, Lawrence Hall. *Princípios de Ciencia e Tecnología dos Materiais*. Tradução Edson Monteiro. Rio de Janeiro: Elsevier, 1984.
- Vargas, H., Miranda, L.C.M. (1988) "Photoacoustic and related photothermal techniques". *Phys. Rep.* 161(2), 43-101.
- Weeton, J. W. (1986) *Engineers Guide to Composite Materials*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.
- Wilkeres, James O., Greene, Joseph P. (1995). *Steady-State and Dynamic Properties of Concentrated Fiber-Filled Thermoplastics*. *Polymer Engineering and Science*, MID-November, v. 35, n. 21, p. 1-12.
- Woishnis, W. A. (1993). *Engineering Plastics and Composite*, 2nd edition, ASM International, Materials Park. OH, 1993.
- Yue, C.Y.; Cheung, W.L. (1992) *Interfacial properties of fibrous composites: Part I. Model for the debonding and pullout processes*. *Journal of Materials Science*, v. 27, p. 3173-3180.
- Yue, C.Y.; Looi, H.C; Quek, M.Y. (1995) *Assessment of fibre-matrix adhesion and interfacial properties using the pullout test*. *Int. J. Adhesion and Adhesives*, v. 15, p. 73-80.

- Zafeiropolus, N.E; Dijon, G.G.; Baillie, C.A. (2007). A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibres: Part I Application of gaussian statisitc. *Composites. Part A : Aplied Science and manufacturing*.
- Zahir, S.A. May, C.A, *Engineered Materials Handbook. Composites Epoxy Resins*. In:Technical Chairman. 1980, p.66-76.
- Zah, R., Hischier, R., Leão, A.L., Brown, I. (2006) "Curaua fibers in automobile industry – A sustainability assessment". *J. Cleaner Production*, 15, 1032-1040.