

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES E ESTRUTURA DE FIBRAS DE
RAMI E SEUS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

ALICE BARRETO BEVITORI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

2014

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES E ESTRUTURA DE FIBRAS DE RAMI E SEUS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

ALICE BARRETO BEVITORI

“Tese de doutorado apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: Prof. Eduardo Atem de Carvalho

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

2014

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES E ESTRUTURA DE FIBRAS DE RAMI E SEUS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

ALICE BARRETO BEVITORI

“Tese de doutorado apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Aprovada em 30/07/2014.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Sergio Neves Monteiro – IME
(Coorientador)

Prof. Dr^a. Luciana Lezira Pereira de Almeida - UNESA

Prof. Dr^a. Denise Cristina de Oliveira Nascimento – UFF

Prof. Dr. Eduardo Atem de Carvalho – UENF/LAMAV
(Orientador)

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e Celia, pelo amor, afeto, carinho e força em todos os momentos de fraqueza e descontentamento. Ao meu esposo André, por ter sido penalizado com inevitáveis momentos de mau humor e aflição, frente a vários desafios enfrentados para a conclusão deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, meu *pai eterno*, pela força e saúde concedidas para a realização deste trabalho, e pela sua fiel companhia em todos os momentos;

Aos meus pais, Paulo e Celia pela criação que me deram, e por terem sido testemunhas de momentos de sacrifício, e também por toda dedicação, carinho, e apoio, e ao meu irmão Otávio, pelo suporte e presença em minha vida;

Ao meu esposo André, que em todos os momentos foi o meu principal incentivador, não deixando de lado o carinho e a compreensão;

A todos os meus familiares, por todo suporte, amor e apoio psicológico;

Ao Sergio Neves Monteiro, querido orientador de longo tempo, por ter direcionado o trabalho por muitos anos e nunca ter hesitado em contribuir com seus conhecimentos, sua ajuda e seu incentivo.

Ao orientador e professor Eduardo Atem de Carvalho, pela ajuda, confiança e amizade;

Aos professores do LAMAV, pelos ensinamentos prestados;

Aos técnicos, pelos auxílios prestados na produção e ensaios dos corpos de prova;

Ao grupo de compósitos (gr.com), pela ajuda na elaboração deste trabalho;

À minha amiga Isabela, que se tornou muito mais que companheira de trabalho, compartilhando muitos momentos desde a graduação, me apoiando nas horas mais difíceis e comemorando comigo todas as vitórias;

A todas as minhas amigas, em especial a Andréia, Fernanda, Jaqueline, Rogéria e Sara, pelas demonstrações de carinho e pelos momentos de descontração e lazer;

Aos professores que fizeram parte da banca;

Enfim, agradeço a todos que contribuíram e torceram pela conclusão deste trabalho.

Índice Geral

Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas	xiii
Resumo	xv
Abstract	xvi
Capítulo 1	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo Geral	3
1.2.2. Objetivo Específico	4
1.3. Justificativas	4
1.4. Ineditismo	5
Capítulo 2	6
2.1. Revisão Bibliográfica	6
2.1.1. Fibras Naturais	6
2.1.2. O rami	11
2.1.3. Resinas	15
2.1.4. Compósitos	19
2.1.5. Compósitos Poliméricos	20
Capítulo 3	25
3.1. Trabalhos realizados anteriormente com rami pelo mesmo grupo de pesquisa	25
3.1.1. Ensaio Pullout com matriz de poliéster	25
3.1.2. Ensaio Pullout com matriz de epóxi	28
3.1.3. Ensaio de flexão com poliéster	29
3.1.4. Ensaio de flexão com epóxi	31
3.1.5. Ensaio de impacto Charpy em matriz poliéster	33
3.1.6. Ensaio de impacto Charpy em matriz epóxi	35
3.1.7. Ensaio de impacto Izod	37
3.1.8. Ensaio de DMA com matriz poliéster	38
3.1.9. Ensaio de DMA com matriz epóxi	41
Capítulo 4	44

4.1. Materiais e Métodos	44
4.1.1. Caracterização Dimensional da fibra de rami	44
4.1.2. Determinação da densidade da fibra	45
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	46
4.1.4. Preparação de compósitos	47
4.1.5. Moldagem dos corpos de prova em forma de silicone	47
4.1.6. Ensaio de tração	48
4.1.7. Análises térmicas da fibra e dos compósitos	50
4.1.8. Análise Termo Acústica da fibra e dos compósitos	52
Capítulo 5	54
5.1. Resultados e Discussão	54
5.1.1. Caracterização dimensional e determinação da densidade da fibra de rami	54
5.1.2. Ensaio de Tração da Fibra	58
5.1.3. Ensaio de Tração do compósito rami/poliéster	63
5.1.4. Ensaio de tração do compósito rami/epóxi	67
5.1.5. Análise térmica da fibra de rami	70
5.1.6. Análise térmica do compósito rami/poliéster	72
5.1.7. Análise térmica do compósito rami/epóxi	76
5.1.8. Análise fotoacústica da fibra de rami	80
5.1.9. Análise fotoacústica do compósito rami/poliéster	83
5.1.10. Análise fotoacústica do compósito rami/epóxi	86
Capítulo 6	90
6.1. Conclusões	90
Capítulo 7	92
7.1. Referências Bibliográficas	92

Índice de Figuras

Figura 1	(a) Planta de rami (Adaptado de MEDINA, 2005) e (b) as fibras de rami (Fonte própria).	3
Figura 2	Representação da fibra de materiais lignocelulósicos e seus componentes: celulose, hemicelulose e lignina (Lynd <i>et al.</i> , 2002).	7
Figura 3	Estrutura química da celulose (Morais, 2005).	8
Figura 4	Processo de separação das fibras de rami (a) e secagem das fibras (b). (Sobreira, 2008).	13
Figura 5	(a) micrografia obtida por MEV da superfície da fibra de rami; (b) modelo estrutural da fibra vegetal (Gomes <i>et al.</i> , 2004).	14
Figura 6	Anel epóxi (grupo epoxídico) (May e Tanaka, 1973).	18
Figura 7	Processo de cura de uma resina poliéster (Silaex, 2014).	19
Figura 8	Um esquema de classificação para os vários tipos de compósitos (Adaptado de Callister, 2000).	22
Figura 9	Variação da tensão de pullout conforme varia-se o comprimento de embutimento da fibra na matriz (Monteiro <i>et al.</i> , 2010b).	26
Figura 10	Aspecto típico da fibra de rami (a) antes do ensaio e (b) depois do ensaio (Monteiro <i>et al.</i> , 2010b).	27
Figura 11	Curva de pullout para fibras de rami embutidas em resina epóxi (Margem <i>et al.</i> , 2010a).	28
Figura 12	Variação da resistência à flexão em função da fração volumétrica de fibras de rami (Monteiro <i>et al.</i> , 2008a).	29
Figura 13	Micrografias da fratura de uma corpo de prova com 10% de fibras de rami em matriz poliéster. Com menor aumento (a): visão geral da fratura e com maior aumento (b): evidenciando descolamento de fibras na interface (Monteiro <i>et al.</i> , 2008a).	30
Figura 14	Micrografias da fratura de um corpo de prova com 30% de fibras de rami; (a) vista geral e (b) detalhe da interface fibra/matriz demonstrando o descolamento longitudinal (Monteiro <i>et al.</i> , 2008a).	31
Figura 15	Variação da resistência à flexão em função da variação de volume de fibras de rami (Monteiro <i>et al.</i> , 2009c).	32

Figura 16	Micrografias da fratura de um corpo de prova com 30% de fibras de rami; (a) vista geral da fratura e (b) detalhe do descolamento na interface fibra/matriz (Monteiro <i>et al.</i> , 2009c).	33
Figura 17	Variação da energia de impacto Charpy de compósitos de poliéster com diferentes frações em volume de fibras de rami (Monteiro <i>et al.</i> 2008b).	34
Figura 18	Fratura por impacto do corpo de prova do compósito com 30% em volume de fibra de rami, com matriz poliéster (adaptada de Monteiro <i>et al.</i> 2008b).	34
Figura 19	Variação da energia de impacto Charpy de compósitos epoxídicos com fração em volume de fibras de rami (Monteiro <i>et al.</i> , 2009d).	35
Figura 20	Superfície de fratura do corpo de prova do compósito epoxídico com 30% de fibras de rami (a) Vista geral com baixo aumento; (b) detalhes com maior aumento (Monteiro <i>et al.</i> , 2009d).	36
Figura 21	Variação da energia de impacto Izod de compósitos de matriz poliéster (a) e compósitos epoxídicos (b) com diferentes frações de volume de fibras de rami (Margem, 2009).	38
Figura 22	Curvas de DMA correspondentes ao corpo de prova de resina poliéster pura (a) e compósito de poliéster com 30% de fibras de rami (b) (Margem, 2009).	38
Figura 23	Variação de E' (a), E'' (b) e $\tan \delta$ (c) com a temperatura para os compósitos de fibra de rami com poliéster (Margem, 2009).	40
Figura 24	Curvas de DMA (E' , E'' e $\tan \delta$) de epoxi puro (a) e para compósitos de 30% de fibras de rami (b) (Margem <i>et al.</i> , 2010b).	41
Figura 25	Variação de E' (a), E'' (b) e $\tan \delta$ (c) com a temperatura para os compósitos de fibra de rami com epóxi (Margem <i>et al.</i> , 2010b).	43
Figura 26	Fibras longas de rami como comercializadas (Fonte própria).	44
Figura 27	Projetor de perfil Nikon, utilizado para medir os diâmetros das fibras de rami (Fonte própria).	45
Figura 28	Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo JEOL (Fonte COPPE-UFRJ).	46
Figura 29	Micrografia da fibra de rami com aumento de 1200x (Adaptado de Bevitori <i>et al.</i> , 2012a).	47

Figura 30	Imagens dos moldes de silicone. (a) tração, (b) fotoacústico e (c) análises térmicas (Fonte própria).	48
Figura 31	Máquina Instron modelo 5582 (Lamav/UENF).	49
Figura 32	(a) Esquema do corpo de prova de tração para os compósitos. (b) Esquema do ensaio de tração nas fibras.	50
Figura 33	Gráfico típico tensão (σ) x deformação (ϵ) (Callister, 2000).	50
Figura 34	Equipamentos de análises térmicas: (a) TGA / DTG, (b) DSC (Lamav/UENF).	51
Figura 35	(a) Amostra de corpo de fibras para análise. (b) Exemplo de corpos de prova de 0 e 30% de fibra incorporados com resina (Fonte própria).	52
Figura 36	Aparelho de célula aberta para medição térmica (LcFis/UENF).	53
Figura 37	Distribuição estatística do diâmetro das fibras de rami (Bevitori <i>et al.</i> , 2012a).	54
Figura 38	Gráficos da densidade de Weibull par cada intervalo de diâmetro do histograma da Figura 37 (Bevitori <i>et al.</i> , 2014).	56
Figura 39	Variação da densidade característica com o diâmetro médio de cada intervalo (Bevitori <i>et al.</i> , 2014).	57
Figura 40	Variação da densidade média com o diâmetro para cada intervalo de fibras (Bevitori <i>et al.</i> , 2014).	58
Figura 41	Gráficos típicos de carga versus alongamento de fibras de rami para os intervalos de diâmetro do histograma da Figura 37 (Bevitori <i>et al.</i> , 2012a).	59
Figura 42	Gráficos de Weibull para os diferentes intervalos de diâmetro (Bevitori <i>et al.</i> , 2012a).	61
Figura 43	Variação do módulo de elasticidade característico com o diâmetro médio para cada intervalo de diâmetro (Bevitori <i>et al.</i> , 2012a).	62
Figura 44	Variação do módulo de elasticidade com o diâmetro médio para cada intervalo de diâmetro (Bevitori <i>et al.</i> , 2012a).	62
Figura 45	Micrografias da fratura de fibras de rami. (a) fibra mais fina $d = 0,0183$ mm e (b) fibra mais grossa $d = 0,1097$ mm (Bevitori <i>et al.</i> , 2012a).	63
Figura 46	Curvas típicas de tração, força (N) versus alongamento (mm). (a)	64

0%; (b) 10%; (c) 20% e (d) 30% de volume de fibras (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2013).

- Figura 47** Variação da tensão máxima (a) e do módulo de elasticidade (b) em função da fração volumétrica de fibra de rami (Adaptado de Oliveira *et al.* 2013). 65
- Figura 48** Corpos de prova após o ensaio de tração para cada fração volumétrica de fibra de rami incorporada à matriz poliéster (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2013). 66
- Figura 49** Fotomicrografias obtidas em MEV: (a) Superfície da resina poliéster pura; (b) Superfície do compósito de 30% rami/poliéster (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2013). 66
- Figura 50** Gráficos típicos de carga versus alongamento para os compósitos de epóxi reforçados com diferentes frações volumétricas de fibra de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2013). 67
- Figura 51** Visão macroscópica dos corpos de prova de matriz epóxi reforçados com diferentes frações volumétricas de fibra de rami, após o ensaio de tração (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2013). 68
- Figura 52** Variação da resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) com diferentes frações volumétricas de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2013). 69
- Figura 53** Fotomicrografias obtidas em MEV: (a) Superfície da resina epóxi pura; (b) Superfície do compósito de 30% rami/epóxi (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2013). 70
- Figura 54** Curvas de TGA para as fibras de rami com diferentes intervalos de diâmetro (Adaptado de Rodriguez *et al.*, 2011). 71
- Figura 55** Curvas de DSC para as fibras de rami com diferentes diâmetros (Adaptado de Rodriguez *et al.*, 2011). 72
- Figura 56** Curvas de TGA/DTG para a resina poliéster (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012b). 73
- Figura 57** Curvas de TG/DTG para o compósito de poliéster reforçado com 10% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012b). 74
- Figura 58** Curvas de TG/DTG para o compósito de poliéster reforçado com 20% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012b). 75

- Figura 59** Curvas de TG/DTG para o compósito de poliéster reforçado com 30% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012b). 75
- Figura 60** Curvas TG/DTG da resina epóxi pura (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012c). 77
- Figura 61** Curvas de TG/DTG para o compósito de epóxi reforçado com 10% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012c). 78
- Figura 62** Curvas de TG/DTG para o compósito de epóxi reforçado com 20% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012c). 78
- Figura 63** Curvas de TG/DTG para o compósito de epóxi reforçado com 30% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012c). 79
- Figura 64** Variação da fase ϕ do sinal fotoacústico com a frequência f para a fibra de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2011). 81
- Figura 65** Evolução da temperatura com o tempo na parte de trás da superfície da amostra após o desligamento da iluminação (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2011). 82
- Figura 66** Variação da fase ϕ do sinal fotoacústico com frequência f para o (a) poliéster puro e para os compósitos com (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% de fibras de rami (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2014). 83
- Figura 67** Evolução da temperatura ao longo do tempo na parte traseira da superfície da amostra depois ao desligar a iluminação para 0% de rami (a) 10% de rami (b) 20% de rami (c) e 30% de rami (d) (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2014). 84
- Figura 68** Variação da difusividade térmica (a), capacidade de calor específico (b) e condutividade térmica (c) (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2014). 86
- Figura 69** Ajuste linear para amplitude e fase em função de raiz quadrada de frequência (Fonte própria). 87
- Figura 70** Variação da difusividade térmica (a), capacidade de calor específico (b) e condutividade térmica (c) (Fonte própria). 89

Índice de Tabelas

Tabela 1	Algumas fibras vegetais (Adaptado de Neto e Pardini, 2006).	2
Tabela 2	Composição química de algumas fibras vegetais (Adaptado de Young, 1994).	9
Tabela 3	Valores comparativos de propriedades de algumas fibras vegetais com a fibra de vidro (Giacomini, 2003).	9
Tabela 4	Produção anual de culturas diretas ou indiretas de fibras lignocelulósicas no Brasil (Silva <i>et al.</i> , 2009).	10
Tabela 5	Principais Características e Limitações das Resinas Termorrígidas (Adaptado de Rosato e Rosato, 1994).	16
Tabela 6	Principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos (Adaptado de Santos, 2006).	23
Tabela 7	Média da resistência a tensão para cada comprimento de fibra de rami embebida em matriz poliéster (Monteiro <i>et al.</i> , 2010b).	25
Tabela 8	Resistência à flexão e deslocamento total para compósitos de fibra de rami (Monteiro <i>et al.</i> , 2008a).	29
Tabela 9	Resistência à flexão para compósitos epoxídicos com fibras de rami (Monteiro <i>et al.</i> , 2009c).	31
Tabela 10	Energia de impacto Charpy para compósitos epoxídicos reforçados com fibras de rami (Monteiro <i>et al.</i> , 2008b)..	35
Tabela 11	Comparação da energia de impacto Izod para compósitos de matriz poliéster e epóxi reforçados com fibras de rami (Margem, 2009).	37
Tabela 12	Parâmetros de Weibull relacionados com a densidade de fibras de rami para cada intervalo de diâmetro (Bevitori <i>et al.</i> , 2014).	55
Tabela 13	Parâmetros de Weibull relativos à resistência da fibra de rami em diferentes intervalos de diâmetro (Bevitori <i>et al.</i> , 2012a).	60
Tabela 14	Propriedades de tensão de compósitos de poliéster reforçados com fibras de rami (Adaptado de Oliveira <i>et al.</i> , 2013).	64
Tabela 15	Propriedades de tração dos compósitos de epóxi reforçados com	68

diferentes frações volumétricas de fibra de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2013).

- Tabela 16** Parâmetros termogravimétricos da resina poliéster pura e 73
compósitos, com até 30% em volume de fibras de rami (Adaptado
de Bevitori *et al.*, 2012b).
- Tabela 17** Parâmetros termogravimétricos para a resina pura e os compósitos 77
poliméricos (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012c).
- Tabela 18** Difusividade térmica do poliéster puro e seus compósitos 84
(Adaptado de Oliveira *et al.*, 2014).
- Tabela 19** Capacidade de calor específico e condutividade térmica para o 85
poliéster puro e seus compósitos (Adaptado de Oliveira *et al.*,
2014).
- Tabela 20** Difusividade térmica do epóxi puro e dos seus compósitos (Fonte 87
própria).
- Tabela 21** Capacidade de calor específico e condutividade térmica para o 88
epóxi puro e seus compósitos (Fonte própria).

RESUMO

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES E ESTRUTURA DE FIBRAS DE RAMI E SEUS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

As fibras naturais estão atraindo interesse nos setores de engenharia devido às vantagens específicas, tais como baixa densidade e custo, bem como a renovabilidade, biodegradabilidade, reciclagem e neutralidade em relação à emissão de CO₂. Em particular, a fibra extraída do caule da planta de rami é reconhecida atualmente como uma das mais fortes fibras lignocelulósicas. Este trabalho visa caracterizar a fibra de rami no seu modo como recebido através da análise de Weibull, além de observar o efeito dos ensaios termo-acústicos e análises térmicas. Compósitos fabricados a partir de fibras de rami estão entre os mais investigados e aplicados atualmente. Consequentemente eles vêm sendo usados na indústria como substituto dos produtos de madeira e dos compósitos de fibras sintéticas. Então, o presente trabalho propõe continuidade na investigação do comportamento mecânico de compósitos de matriz de poliéster e epóxi reforçados com fibras contínuas e alinhadas de rami, através de testes de tração, bem como ensaios fotoacústicos e análises térmicas. Os ensaios foram realizados com corpos de prova confeccionados com percentuais de até 30% em volume de fibras de rami alinhadas ao longo do comprimento do corpo de prova. As fibras foram embutidas sob pressão em matrizes de resina poliéster ou epóxi, misturadas com endurecedores específicos para cada tipo de resina e submetidos à cura em temperatura ambiente por 24 horas. Observou-se que à medida que se incorpora fibra de rami às matrizes poliéster ou epóxi, ocorre uma melhora significativa nas propriedades do material.

Palavras chave: Fibras de rami, compósitos poliméricos, ensaios mecânicos, análises térmicas, análises fotoacústicas.

ABSTRACT

PROPERTIES EVALUATION AND STRUCTURE OF RAMIE FIBERS AND ITS POLYMERIC COMPOSITES

Natural fibers are attracting the interest of engineering sectors owing to specific advantages such as lightweight and lower cost as well as for their inherent condition of being renewable, biodegradable, recyclable and neutral with respect to CO₂ emission. In particular, the fiber extracted from the bast of the ramie plant is nowadays recognized as one of the strongest lignocellulosic fibers. This study aimed to characterize the ramie fiber by Weibull analysis, and observe the thermal-acoustics tests as well as thermal analysis. Composites made from natural fibers, are among the most investigated and applied today. Therefore, they are being used in industry as a possible substitute for wood products and synthetic fibers reinforced composites. So, this project proposes the continuation of the research on the mechanical behavior of epoxy and polyester matrix composites reinforced with continuous and aligned ramie fibers, through, not only tensile but also photoacoustic testing and thermal analysis. The assays were performed with specimens with 30% by volume of ramie fibers aligned along the length of the specimen. The fibers were embedded in pressure matrices with polyester or epoxy resin mixed with each specific type of resin and hardeners and after subjected to curing at room temperature for 24 hours. It was observed that as ramie fibers are incorporated to the polyester or epoxy matrix, a significant improvement occurs in the properties of the material.

Keywords: ramie fibers, polymer composites, mechanical testing, thermal analysis, photoacoustic analysis.

Capítulo 1

1.1. Introdução

As fibras naturais, como exemplo cânhamo, linho e rami podem ser utilizadas com sucesso em compósitos a fim de realizar redução de peso e custo. Estas fibras são renováveis, não-abrasivas aos equipamentos de processamento do material, e podem ser incinerados no final de seu ciclo de vida para a recuperação de energia, devido possuírem um bom valor de poder calorífico. Elas também são muito seguras durante a manipulação, processamento e uso. As propriedades distintivas dos polímeros reforçados com fibras naturais são melhor resistência à tração e à flexão, uma maior ductilidade e uma maior resistência às fissuras e, por conseguinte, melhora a resistência ao impacto e dureza. Por exemplo, compósitos combinam uma alta rigidez e resistência com baixo peso e sua resistência à corrosão é muitas vezes excelente (Sem e Reddy, 2011).

As aplicações de fibras naturais à base de celulose de plantas, lignocelulósicas, estão recebendo uma elevada atenção como alternativa ambientalmente mais correta para substituir materiais não-recicláveis e de consumo intensivo de energia como a fibra de vidro, para reforço de compósitos (Monteiro *et al.*, 2009a; Wambua *et al.*, 2003; Crocker, 2008 e Mohanty *et al.*, 2000).

A utilização de fibras naturais apresenta ainda outras vantagens em relação à fibra de vidro, como por exemplo, o custo mais barato e devido às fibras naturais serem mais leves e não abrasivas aos equipamentos de processamento. Vale ressaltar ainda que a fibra de vidro representa um risco para a saúde quando inalada e sua produção está associada com emissões de CO₂. Nenhuma destas deficiências se aplica às fibras lignocelulósicas extraídas de plantas, que são renováveis, biodegradáveis e neutras relativamente à emissão de CO₂, que se acredita ser a principal causa do efeito estufa na terra e, por extensão, responsável pelo aquecimento global (Gore, 2006). Por esta razão, compósitos reforçados com fibras naturais, sobretudo as lignocelulósicas, facilmente cultivadas, têm sido objeto de recentes investigações.

Diante de toda essa diversidade de aplicações, os materiais compósitos não têm sua importância ligada somente à possibilidade de inovar com a obtenção de novos materiais, mas pela possibilidade de se ter uma maior flexibilidade de novos

projetos, a partir não só do material, mas também da orientação, da distribuição e da seleção apropriada do reforço (Callister, 2000).

Nos últimos anos, setores de alta tecnologia, tais como setor aeroespacial, automobilístico, armamentista, têm empregado cada vez mais compósitos em seus produtos, são os ditos compósitos de alto padrão, como mantas balísticas confeccionadas com aramida, compósitos de fibra de carbono usados nos aviões e etc. (Monteiro *et al.*, 2009b)

Uma grande variedade de fibras naturais pode ser usada como reforço destes compósitos. A tabela 1 ilustra os principais centros brasileiros produtores e/ou processadores de alguns tipos de fibras vegetais.

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

Fibra	Nome Botânico	Parte da planta	Centros Produtores
Rami	Boehmeria nivea	Caule	Norte Paulista
Curauá	Ananás erectifolius	Folha	Amazônia Paraense
Sisal	Agave sisalana	Folha	Bahia e Paraíba
Coco	Cocos nucifera	Fruto	Recife e Aracaju
Algodão	Gossypium herbaceum	Semente	Campina Grande
Juta	Corchorus capsularis	Caule	Amazônia
Eucalipto	Eucalyptus grandis	Caule	Aracruz, ES
Piaçava	Attalea funifera	Bainha foliar	Valença, BA

Um exemplo de fibra vegetal que está sendo usada é o rami, extraída do caule da planta de rami (*Boehmeria nivea*), que pode atingir resistência à tração superior a 1000 Mpa (Monteiro *et al.*, 2010a), além de não causar problemas ao meio ambiente.

Rami é uma das fibras vegetais mais antigas e tem sido usada por milhares de anos. Foi utilizado em panos de múmias no Egito durante o período de 5000 - 3000 aC, e tem sido cultivada na China há muitos séculos, e pode ser colhida até 6 vezes por ano. Possui boa resistência e comprimento, boa durabilidade e absorção com excelente brilho. Essas características notáveis lhe tornam um pouco mais adequada para usar na fabricação de uma ampla variedade de tecidos (Sem e Reddy., 2011).

Recentemente o cultivo comercial desta planta ganhou destaque, no qual a cultura começou a obter mais importância nos países como a China, o Brasil e nas Filipinas. Além disso, os outros países, como Japão, Taiwan, Indonésia, Vietnã, Coréia, Colômbia, Malásia e França também começaram a cultivar rami em uma escala limitada. Rami é uma planta natural, formada por um grande número de hastes finas retas. Estas hastes crescem até o tamanho de cerca de 150 a 200 cm de altura com um diâmetro de 12 a 20 mm, dependendo das condições de crescimento. As folhas são em forma de coração, ao longo do pecíolo e aparecem na parte superior dos talos, ilustrada na Figura 1 (Sem e Reddy, 2011).

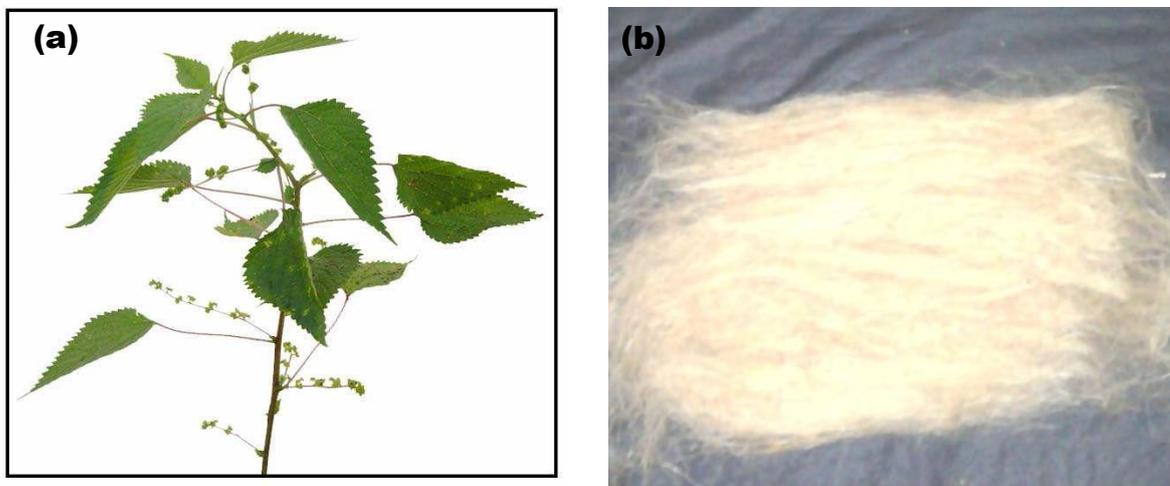


Figura 1. (a) Planta de rami (Adaptado de MEDINA, 2005) e (b) as fibras de rami (Fonte própria).

Neste contexto, a proposta do presente trabalho é verificar as principais características físicas, mecânicas e térmicas da fibra de rami, assim como seus compósitos reforçados por fibras de rami, sendo utilizadas como matriz as resinas poliéster e epóxi.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral:

Este trabalho tem por objetivo estudar o comportamento tanto das fibras quanto de compósitos de matriz epóxi e poliéster reforçada por fibras contínuas e alinhadas de rami. Um quesito importante é criar um material com características físicas, mecânicas e de acabamento comparáveis aos materiais que vêm sendo

utilizados, principalmente os que possuem a fibra de vidro como componente principal.

Para verificar as propriedades de um material deve-se estudar resultados obtidos em relação às propriedades térmicas, mecânicas e os dados estruturais.

O compósito polimérico produzido terá reforço com fibras de rami longas contínuas e alinhadas em relação ao comprimento dos corpos de prova, e serão usadas sem nenhum tipo de tratamento superficial.

1.2.2. Objetivo Específico:

- ✓ Caracterizar a fibra de rami.
- ✓ Produzir amostras de compósitos com matriz polimérica (poliéster e epóxi) reforçada com fibras de rami em diferentes percentuais em volume.
- ✓ Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos poliméricos obtidos.
- ✓ Verificar o comportamento do material quando exposto a variação de temperatura.
- ✓ Caracterizar microestruturalmente os compósitos de fibras de rami.

1.3. Justificativas

Este trabalho possui contribuição ambiental, científica, econômica, tecnológica e social.

Pode-se justificar a execução deste estudo pela necessidade de utilização de materiais ambientalmente corretos, como por exemplo, os compósitos poliméricos de fibras naturais, capazes de substituir materiais que não são biorrenováveis.

A fibra de rami é pouco investigada em pesquisas científicas, então, um fator importante é o ineditismo nas análises e estudos efetuados. Até pouco tempo o rami era mais utilizado na indústria têxtil, como componente barateador do linho clássico nas cordoarias, tapeçarias, no artesanato manual do interior do nordeste brasileiro, mas poucos estudos verificaram as superiores características mecânicas da fibra tornando-a uma excelente alternativa para reforço de um suposto material polimérico.

Com isso, a justificativa principal desta pesquisa é analisar compósitos poliméricos reforçados com fibras de rami, para substituição de matérias primas não renovável, assim como compósitos de custo superiores ou com propriedades mecânicas ou térmicas inferiores.

Do ponto de vista ambiental, a justificativa principal deste estudo se dá pelo aproveitamento total de fibras, incluindo os resíduos industriais, e pela utilização de compósitos de fibras naturais, produtos biorrenováveis e neutros em relação à emissão de CO₂.

Do ponto de vista científico, o trabalho é justificado pelo interesse que vem sendo ressaltado em relação aos estudos de compósitos de fibras naturais.

Do ponto de vista econômico, justifica-se pelo custo extremamente baixo e com qualidade competitiva quando comparado com fibras sintéticas. O trabalho visa o incentivo social para produção agrícola no Brasil, tendo em vista que o processo produtivo é de fácil aprendizado, garantindo a absorção do produto pelos setores da produção e consumo.

Esses fatores geram a atenção clara de grandes indústrias em processos científicos como esses, o que pode gerar um atrativo para implantação de indústrias locais, que visariam suprir os mercados de grandes centros.

1.4. Ineditismo

Os ensaios realizados na execução deste trabalho buscaram complementar a verificação das propriedades da fibra de rami e dos compósitos em estudo. A primeira investigação importante foi a análise estatística e caracterização das fibras utilizadas, no qual foi calculada a densidade média e o módulo de elasticidade das fibras. Foram realizadas análises térmicas e fotoacústicas da fibra. Na sequência, corpos de prova de compósitos poliméricos reforçados com fibra de rami foram confeccionados para ensaio de tração, análises térmicas e fotoacústicas.

A análise estrutural da fibra e dos compósitos foi realizada por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Capítulo 2

2.1. Revisão Bibliográfica

2.1.1. Fibras Naturais

As fibras naturais são utilizadas pela humanidade há séculos nas mais variadas aplicações, a fim de atender o requisito básico de abrigo, comida e roupas. Na maioria dos países, as pessoas têm explorado as possibilidades de utilização de fibras naturais para uma ampla gama de aplicações domésticas e industriais (Chauam *et al.*, 2013).

A atenção dos cientistas vêm sendo atraída devido as vantagens que estas fibras oferecem quando comparadas aos materiais de reforço mais convencionais, e o desenvolvimento de compósitos de fibras naturais tem sido um tema de interesse nos últimos anos (Schneider *et al.*, 1995; Colberg e Sauerbier, 1997 e Schloesser e Knothe, 1997). Além de serem facilmente disponíveis, estas fibras naturais são de baixo custo, baixa densidade e propriedades específicas elevadas, comparáveis às de outras fibras de reforço, e também são biodegradáveis e não abrasivas. Existem algumas limitações, como a incompatibilidade com a matriz polimérica, a tendência de formar agregados durante o processamento, baixa resistência à umidade, que reduzem o potencial de utilização das fibras naturais como reforço em polímeros (Saheb e Jog, 1999).

Recentemente, fabricantes de automóveis têm se interessado em incorporar compósitos de fibra natural nas partes interior e exterior dos veículos, visando tanto reduzir o peso total do veículo, aumentando assim a eficiência do combustível, quando para aumentar a sustentabilidade do seu processo de fabricação. Muitas empresas, como Mercedes Benz, Toyota e Daimler Chrysler já usam esses compósitos em seus automóveis e visam expandir esta utilização (Westman *et al.* 2010).

As fibras naturais de origem vegetal consistem principalmente de: celulose, hemicelulose, pectina e lignina. A percentagem individual destes componentes varia de acordo com os diferentes tipos de fibras. Esta variação também pode ser afetada por condições de crescimento e colheita. A celulose é um polissacarídeo linear de alta massa molecular, tem de 10 a 25 nm de diâmetro, comprimento indeterminado e, 30 a 100 moléculas de celulose que se unem paralelamente por ligações de

hidrogênio, (Kraus *et al.*, 2006) além de ser o principal constituinte estrutural, sendo responsável pela estabilidade e resistência das fibras, e estar distribuída em todas as plantas, desde árvores desenvolvidas até organismos primitivos. A hemicelulose é um polissacarídeo completamente amorfo, com um peso molecular menor em comparação com a celulose. A natureza amorfa da hemicelulose resulta em que seja parcialmente solúvel em água e soluções alcalinas. A pectina, cuja função é manter a fibra em conjunto, é um polissacarídeo tal como a celulose e hemicelulose. A lignina é um polímero amorfo, mas ao contrário da hemicelulose, a lignina é composta principalmente de aromáticos e tem pouco efeito sobre absorção de água (Bledzki *et al.*, 1999, Saheb *et al.* 1999). Na fibra, a celulose está associada com outras substâncias, sendo elas estruturais e envoltórias, como lignina e as hemiceluloses, respectivamente, como pode ser observado na Figura 2, ambas em quantidades consideráveis (Dence e Reeve, 1996). Essas substâncias estão fortemente associadas e ligadas covalentemente (Girio *et al.*, 2010).

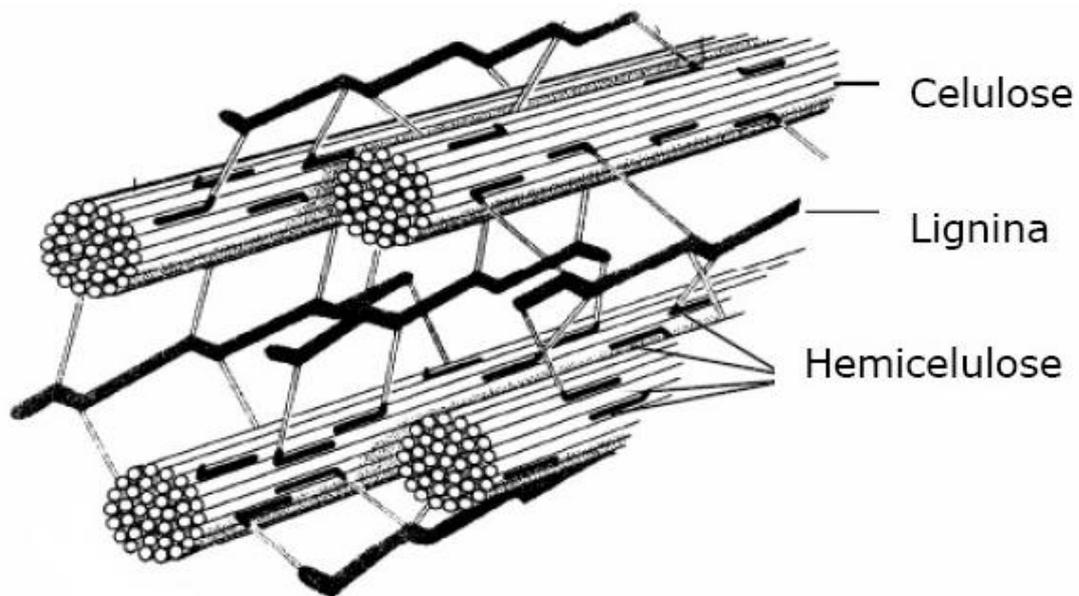


Figura 2: Representação da fibra de materiais lignocelulósicos e seus componentes: celulose, hemicelulose e lignina (Lynd *et al.*, 2002).

As moléculas de hemicelulose estão quase paralelas às fibrilas de celulose, enquanto a lignina apresenta-se em uma forma aleatória, conferindo maior estabilidade à parede. Internamente, as fibrilas da fração celulósica encontram-se dispostas como espirais, de forma a conferir força e flexibilidade ao material. A terceira e última fração principal, a hemicelulose, atua como um elo químico entre a

celulose e a lignina. Estas características resultam em materiais flexíveis, porém altamente resistentes a espécies químicas (Castro e Pereira Jr, 2010).

A celulose, localizada nas paredes das fibras, possui fórmula molecular bruta $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n representa o número de moléculas de glicose (meros) que compõem a cadeia e pode assumir um valor de até 15.000 unidades. O valor de n tem uma relação direta com o grau de polimerização da celulose e este por sua vez com a resistência física da mesma (D'Almeida, 1981).

A estrutura da parede da célula vegetal é composta por um retículo microfibrilar incluído em uma matriz de moléculas unidas entre si, estabilizadas por ligações de hidrogênio intramoleculares (ligações entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes) e de *Van der Waals* formando estruturas altamente insolúveis (Arantes e Saddler, 2010), como mostra a Figura 3.

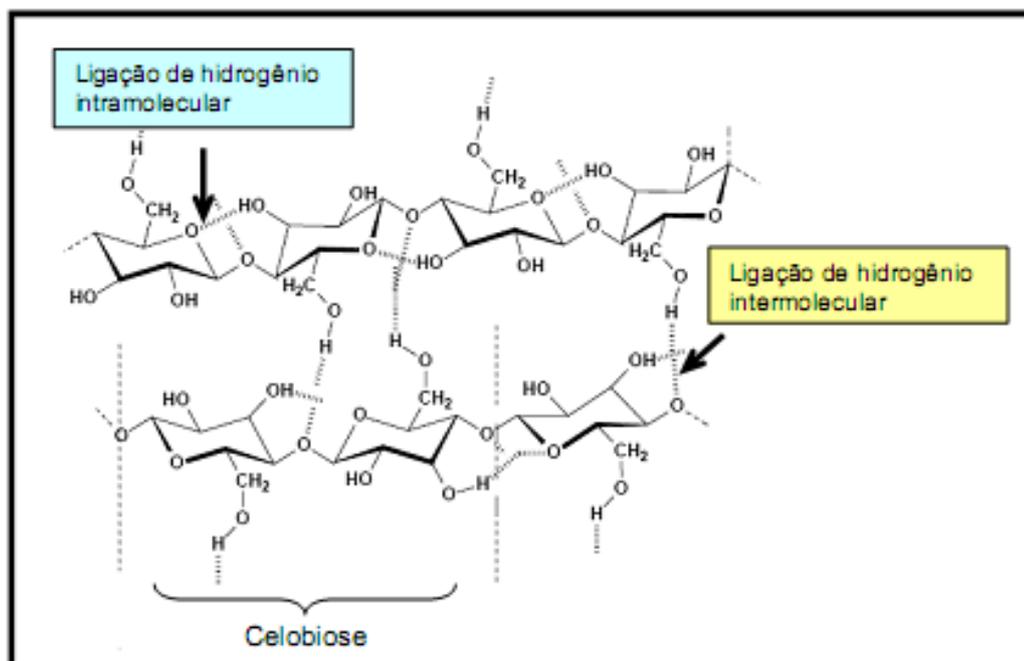


Figura 3: Estrutura química da celulose (Morais, 2005).

As ligações intermoleculares são responsáveis pela rigidez e as ligações intra-moleculares são responsáveis pela formação de fibrilas, estruturas altamente ordenadas, que se associam formando as fibras de celulose.

A Tabela 2 mostra a proporção da composição química de algumas fibras vegetais. A quantidade de celulose depende do método de processamento e baixos níveis de lignina indicam alta maleabilidade e aspereza da fibra (Young, 1994).

Tabela 2: Composição química de algumas fibras vegetais (Adaptado de Young, 1994).

Fibras	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Pectina (%)	Lignina (%)
Algodão	91,80	6,30	-	-
Juta	71,50	13,30	0,20	13,10
Linho	71,20	18,50	2,00	2,20
Sisal	73,10	13,30	0,90	11,00
Rami	68,60	13,10	1,90	0,60
Coco	36-43	0,15-0,25	3-4	41-45

De acordo com Chand e colaboradores (1988), a resistência à tração e o módulo de elasticidade das fibras são diretamente proporcionais ao teor de celulose e inversamente proporcionais ao ângulo das microfibrilas. Já o alongamento máximo de ruptura aumenta com o ângulo, pois é maior o trabalho de fratura necessário para o estiramento das microfibrilas.

O emprego destas fibras apresenta algumas desvantagens, por exemplo, o fato de não possuírem propriedades uniformes, apresentando uma grande variação nos valores das suas propriedades, as quais estão diretamente relacionadas com a composição dos seus constituintes: celulose, hemicelulose e lignina (Leão, 1997). Mas também tem-se grandes vantagens no uso de fibras naturais, tais como a baixa massa específica; maciez e abrasividade reduzida, recicláveis, não toxicidade e biodegradabilidade; baixo custo e baixo consumo de energia na produção, sendo assim estudadas as características mecânicas (Satyanarayana *et al.*, 2007).

A Tabela 3 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 3: Valores comparativos de propriedades de algumas fibras vegetais com a fibra de vidro (Giacomini, 2003).

Tipo de Fibra	Densidade (g/cm³)	Resistência à tração (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Alongamento na ruptura (%)
----------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------

Rami	1,5	0,5	27,2	1,8
Linho	1,2-1,4	0,25-0,39	12-26	1,2-1,4
Juta	1,45	0,25-0,5	11-35	0,8-3,1
Sisal	1,4	0,2-0,8	9,5-45	2-7
Curauá	1,4	0,48	9,7-11,8	2,2
Vidro	2,5	3,4-3,5	72	3,3-4,8

A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas, somada à necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria e, ao mesmo tempo, atuem na fixação de carbono na natureza. Isso implica auxiliar na redução da emissão de CO₂ na atmosfera durante o ciclo de produção, processamento e utilização de produtos da agroindústria, aumentando o potencial econômico do agronegócio em virtude da possibilidade de comércio de créditos de carbono para a cadeia produtiva, que surgiu em consequência do mecanismo de desenvolvimento limpo previsto no Protocolo de Kyoto (Cardoso *et al.*, 2008).

Na Tabela 4 pode ser verificada a produção anual das principais culturas brasileiras que geram fibras lignocelulósicas de forma direta ou indireta (Silva *et al.*, 2009).

Tabela 4: Produção anual de culturas diretas ou indiretas de fibras lignocelulósicas no Brasil (Silva *et al.*, 2009).

Cultura	Produção anual (mil toneladas)			
	2004	2005	2006	2007
Rami (fibra)	1	1	-	-
Juta (fibra)	2	6	4	6
Malva (fibra)	10	20	14	20
Sisal (fibra)	199	207	248	215
Algodão herbáceo (em caroço)	3.798	3.666	2.884	3.661
Coco da baía *	2.078	2.079	1.857	2.017

Abacaxi *	1.477	1.528	1.658	1.682
Cana de açúcar	415.206	422.957	457.984	489.957
Arroz (em casca)	13.277	13.193	11.505	11.045

* Produção anual em milhões de frutos.

2.1.2. O rami

O rami foi uma das principais fibras vegetais usadas no Oriente para fazer roupas antes da introdução do algodão, que tomou lugar na China aproximadamente 1300 anos antes de Cristo. Apesar do rami parecer ter sido conhecido no Oriente durante os primeiros tempos registrados, aparentemente não era conhecido na Europa, África ou América até muito mais tarde. Recordações autênticas não foram encontradas da ocorrência ou da utilização dessa fibra no antigo Egito, embora as afirmações mencionem sua utilização inicialmente pelos Egípcios, acredita-se que ocorreu uma certa confusão de rami com linho (Robinson, 1940).

O rami ou grama da China consiste do lenho de uma espécie de urtiga pertencente à ordem natural das Urticáceas (subdivisão *Bohmeria*). A espécie conhecida como *Bohmeria nivea* é o rami de folha branca que tem sido cultivada na China desde muitos anos atrás. As plantas são arbustos que crescem a uma altura de 1,2 a 2,4 m (4 a 8 pés). Elas são resistentes e crescem rapidamente, produzindo de 3 a 4 safras por ano (Bezerra *et al.*, 2003).

Os caules novos imaturos de rami não contêm fibra apropriada para fiação; assim sendo, quando 3% do material verde colhido aparecem no final como fibra desgomada e seca, considera-se um resultado satisfatório. O material restante não aproveitado constitui um resíduo ou matéria-prima com múltiplas utilidades, mas pouco explorada (Spoladore *et al.*, 1983). Waldo (1948), já ressaltou que os subprodutos obtidos ao se industrializar a planta de rami poderiam tornar-se mais valiosos que a própria fibra têxtil. Entre esses subprodutos, destacam-se a farinha de rami (folhas desidratadas e moídas), que, apresenta alto teor nutritivo. Outro subproduto que provavelmente tenha potencial de utilização é o caule desfibrado (parte lenhosa), como fonte de matéria-prima celulósica.

A fibra de rami é uma planta nativa do sudeste de São Paulo, mas até o final da década de noventa, grande parte da cultura de rami se concentrava no Paraná, principalmente no município de Londrina, onde o número de produtores girava em

torno de 130, esses eram na maioria pequenos produtores, e cultivavam uma área média de 15 hectares cada (Savastano *et al.*, 1997).

Com o passar dos anos o cultivo dessa planta tem se direcionado cada vez mais para estados do nordeste brasileiro como Pernambuco e Bahia, onde a fibra é muito utilizada como matéria prima para os produtos artesanais (BNDES, 1998).

No estado de maturação, as plantas são cortadas. Os tecidos fibrosos estão situados perto da casca da árvore, do caule, que é puxado manualmente da terra. Isto é feito facilmente por sova. Os caules são batidos contra as pedras ou com martelo de madeira. As fibras podem ser possivelmente, separadas manualmente em alguns lugares, ou são utilizadas máquinas para substituir a mão-de-obra humana. Nas comunidades subdesenvolvidas, as fibras são secas e alvejadas no sol, como pode ser visto na Figura 4 (Bezerra *et al*, 2003).





Figura 4: Processo de separação das fibras de rami (a) e secagem das fibras (b).
(Sobreira, 2008).

A fibra de rami, pertence à família das fibras longas, com comprimento médio de 150 a 200 milímetros, a exemplo do linho, juta, sisal, e cânhamo. Apresenta alta resistência, sendo considerada três vezes superior à do cânhamo, quatro vezes à do linho e oito vezes à do algodão (Zhao-Tie *et al.*, 2007)

Observações feitas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, revelaram que as fibras de rami são constituídas por um feixe de fibrilas ocas de macromoléculas de celulose recobertas e coladas por uma matriz de lignina e hemicelulose (Figura 5), além de um grande número de imperfeições que são característicos de fibras lignocelulósicas, pois as suas propriedades são condicionadas pela quantidade e distribuição de falhas.

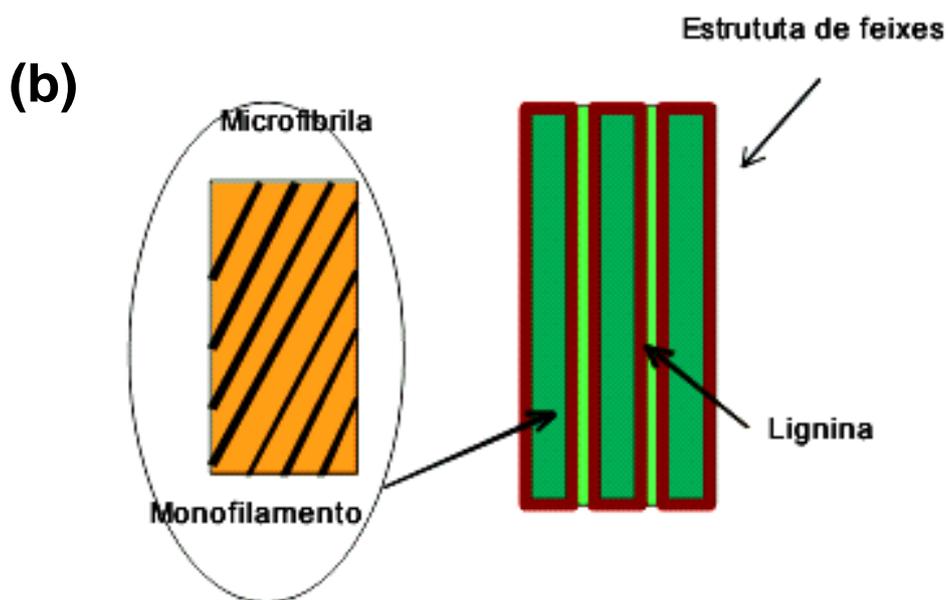
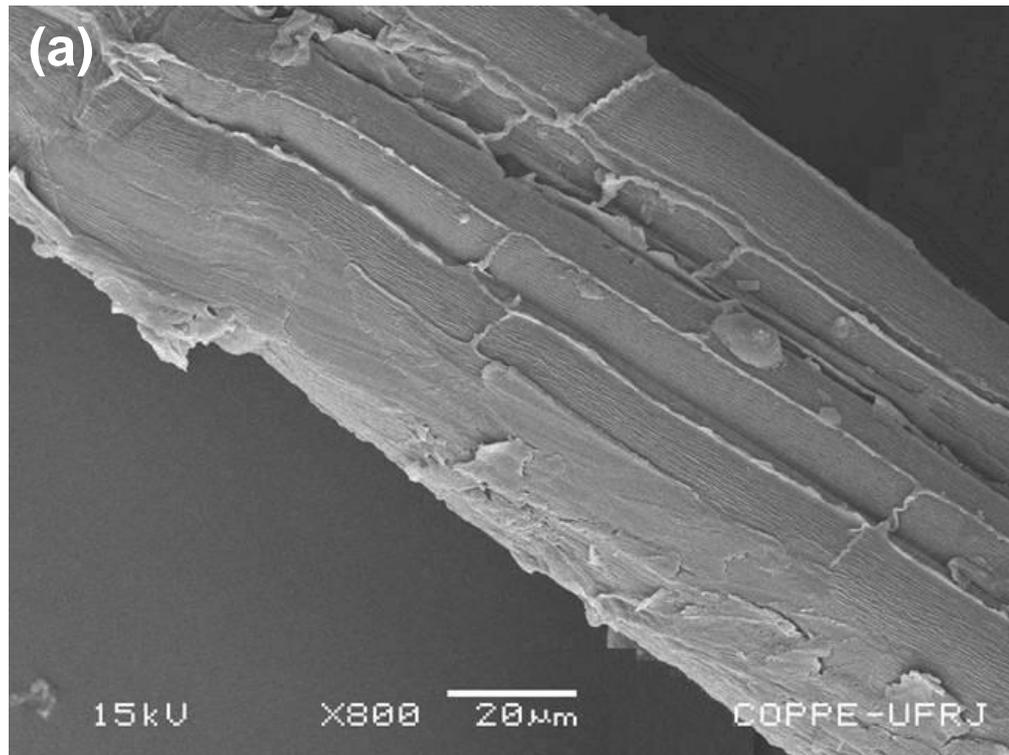


Figura 5: (a) micrografia obtida por MEV da superfície da fibra de rami; (b) modelo estrutural da fibra vegetal (Gomes *et al.*, 2004).

Cada fibrila possui uma estrutura complexa e em camadas, consistindo de uma fina casca envolvendo uma segunda camada interna mais espessa. Esta camada mais espessa é que determina as propriedades mecânicas da fibra. As fibrilas formam espirais ao longo do eixo das fibras (Figura 5b). A resistência e rigidez das fibras correlacionam-se com o ângulo entre a fibrila e esse eixo. Quanto

menor esse ângulo melhores as propriedades mecânicas da fibra (Bledzki *et al.*, 1996).

Mesmo observando-se grande quantidade de imperfeições, a fibra de rami desperta interesse por possuir celulose no estado mais altamente organizado, quando comparada com fibras tipo linho, juta e algodão (Bezerra *et al.*, 2003).

A fibra de rami é usada para fazer corda, barbante e redes de pesca. Ela é também usada para tecidos no oriente, sozinha ou com outras fibras. Na China ela é usada para a fabricação de “pano de grama” e “pano branco de verão”. Pode ser alvejado para um bom branco e tingido tão satisfatoriamente quanto o algodão.

Os tecidos de rami têm uma boa aceitação no mercado, podendo ser considerados como um produto substituto muito próximo do linho, com a vantagem de ser relativamente mais barato. Em geral, é vendido ao consumidor final como se fosse linho ou com o nome de “linho rami”, pois, dificilmente as pessoas conseguem distinguir o rami do linho, seja sob a forma de roupa pronta ou do tecido para ser confeccionado (BNDES, 1998).

O rami é cultivado quase exclusivamente para produção de fibra. A fibra do rami é utilizada além da fabricação de tecidos em sacarias, tapeçaria, cordas e barbante e também pode gerar a celulose para a produção de papel moeda, devido à sua resistência. Além disso, pode ser empregada na fabricação de mangueiras, pneus e fios de pára-quadras (BNDES, 1998).

2.1.3. Resinas

Sabe-se que a compatibilidade do material lignocelulósico com a matriz possui um papel fundamental na determinação das propriedades do compósito. Os materiais lignocelulósicos possuem grupos hidroxila polares na superfície devido à predominância de celulose e lignina, sendo que, estes grupos polares têm grande facilidade em interagir com matrizes poliméricas polares, como no caso de resinas fenólicas (Rozman, 1998).

A matéria-prima utilizada na preparação de resinas fenólicas (basicamente fenol e formaldeído) é derivada de fontes fósseis. Assim, a lignina sendo uma macromolécula de origem natural e que contém anéis fenólicos em sua composição, apresenta a possibilidade de substituir parcial ou totalmente o fenol na fabricação de resinas fenólicas, formando uma rede integrada baseada em unidades de fenol e

lignina, o que pode consistir de alternativa interessante do ponto de vista econômico e ambiental (Razera, 2006).

A composição química das resinas fenólicas é dependente das condições de síntese, e, em particular da razão molar formaldeído/fenol, tipo de catálise, tempo de reação e temperatura (Balcerowiak *et al.*, 1998).

As propriedades das resinas fenólicas, que determinam seus principais campos de aplicação, são: rigidez, isolamento elétrico, resistências química e térmica, estabilidade dimensional. Dentre as aplicações, pode-se destacar adesivos em compensados de madeiras, revestimentos de superfície, peças elétricas moldadas para confecção de uma série de pequenos componentes, tais como, maçanetas, puxadores, acessórios elétricos e interruptores, peças de automóveis, caixas de bateria, precursor de compósitos com carbono nas indústrias aeronáuticas e espaciais, dentre outros (Paiva, 2001).

As fibras naturais são chamadas de hidrofílicas e têm baixa compatibilidade com as matrizes poliméricas hidrofóbicas, tendo a tendência de formar agregados. Para eliminar problemas relacionados com a alta absorção de água, tratamento de fibras com alifáticos e estruturas cíclicas têm sido uma investigação. Essas estruturas contêm grupos funcionais que são capazes de formar ligações com os grupos reativos da matriz polimérica, por exemplo, o grupo carboxila da resina poliéster. Assim, a tentativa é modificar as fibras e melhorar a adesão interfacial entre a fibra e a matriz polimérica (Rowell, 1992 e Yap, *et al.*, 1990).

As resinas poliméricas dos tipos epóxi e poliéster têm sido um bom exemplo para o desenvolvimento de novos materiais nos últimos tempos, pois oferecem uma combinação única de propriedades que são inatingíveis com outras resinas termorrígidas (Bridson, 1966).

A Tabela 5 ilustra as principais características e limitações das resinas termorrígidas mais comumente utilizadas.

Tabela 5: Principais Características e Limitações das Resinas Termorrígidas
(Adaptado de Rosato e Rosato, 1994).

Resina	Características	Limitações
Epóxi	- excelente propriedade em compósitos - muito boa resistência química e propriedades elétricas	- longos ciclos de cura - melhores propriedades obtidas em altas

	- boas propriedades térmicas	temperaturas de cura
	- baixa contração na cura	
Fenólica	- ótimas propriedades térmicas	- cor
	- boa resistência ao fogo	
	- boas propriedades elétricas	
Poliéster	- amplamente utilizada	- emissão de estireno
	- fácil uso	- contração durante a cura
	- cura a temperatura ambiente	- inflamável
	- ótimas propriedades em compósitos	
	- boa resistência química	
	- boas propriedades elétricas	
Poliamida	- excelentes propriedades térmicas	- cor
	- boas propriedades em compósitos	
	- boa resistência ao fogo	
	- boas propriedades elétricas	
Poliuretano	- boas propriedades em compósitos	- cor
	- muito boa resistência química	- isocianetos como agentes de cura
	- alta dureza (resistência ao impacto)	
	- boa resistência a abrasão	
Silicone	- ótimas propriedades térmicas	- adesão
	- excelente resistência química	- longos ciclos de cura
	- ótimas propriedades elétricas	- cura somente a altas temperaturas
	- resistente a hidrólise e oxidação	
	- boa resistência ao fogo	
	- não tóxico	
Vinil Éster	- boa resistência à fadiga	- emissão de estireno
	- excelentes propriedades em compósitos	- contração durante a cura
	- muito boa resistência química	- inflamável
	- boa dureza	

A família da resina epóxi tem boa performance por possuir alto módulo de elasticidade, baixa fluência, e razoável desempenho em alta temperatura, e é amplamente utilizada em vários campos, tais como adesivos, revestimentos e matriz de compósitos. 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 6 (May e Tanaka, 1973).

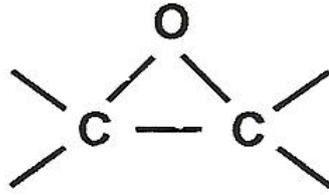


Figura 6: Anel epóxi (grupo epoxídico) (May e Tanaka, 1973).

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 (Rangel, 2006).

A resina poliéster geralmente tem propriedades adesivas mais baixas em comparação com a resina epóxi. Muitas resinas poliéster são viscosas, consistindo de líquidos claros de uma solução de poliéster em um monômero que é normalmente estireno.

A adição de estireno em quantidades acima de 50% ajuda a produzir uma resina de fácil manuseio pela redução da viscosidade (Margolis, 1986). 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. Poliéster sofre considerável reorganização molecular para alcançar o estado de cura, e podem apresentar redução de até 8% em seu volume.

Na reação do 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, 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 7 (Silaex, 2014).

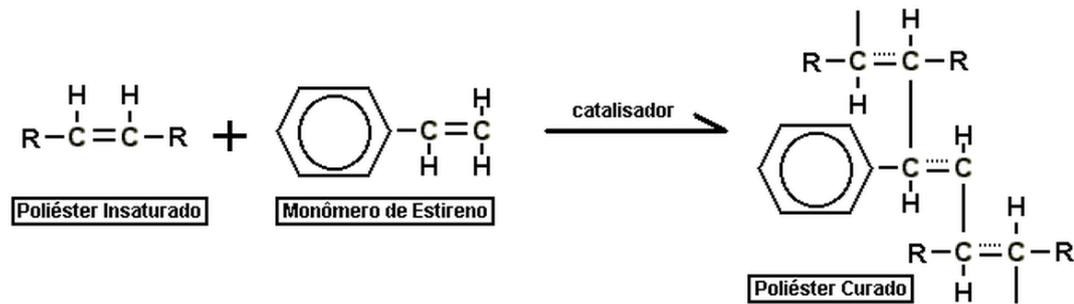


Figura 7: Processo de cura de uma resina poliéster (Silaex, 2014).

A natureza diferente da reação de cura da resina epóxi leva a pouca reorganização, implicando em uma menor redução, aproximadamente 2% de seu volume. Nas resinas epóxi a reação de cura ocorre somente nas extremidades da cadeia polimérica através de grupos reativos epóxi. Nas resinas poliéster, a reação de cura é mais complexa porque muitos processos ocorrem simultaneamente. (Lionetto *et al.*, 2004).

2.1.4. Compósitos

Pode-se definir o compósito como sendo um material formado por dois ou mais materiais com características e aspectos diferentes, no entanto quando analisados macroscopicamente o mesmo é homogêneo (Gay, 1991).

Os compósitos representam um caso de maior importância dentro do grupo das misturas poliméricas imiscíveis (Bodig e Jayne, 1993). Pode-se dizer que os materiais compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, em que as propriedades do conjunto são superiores às de cada componente individual, sendo que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço, e o outro, contínuo, é o meio de transferência desse esforço. A interface entre eles tem influência dominante sobre as suas características. São em geral empregados como materiais de engenharia, formados por elementos de reforço em grau variável de ordenação, que se distribuem em uma matriz flexível (Plasmet, 2011).

Um compósito exibe além das propriedades inerentes de cada constituinte, propriedades intermediárias decorrentes da formação de uma região interfacial (Chawla, 1987). As fases dos compósitos são chamadas de matriz (que pode ser de três tipos, cerâmica, polimérica e metálica) e a fase dispersa (geralmente fibras ou partículas que servem como carga). A matriz geralmente é um material contínuo que

envolve a fase dispersa. As propriedades do compósito é uma junção de fatores como a geometria da fase dispersa, distribuição, orientação e também da compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura (Neto, 2009).

A adesão de um material a outro está associada ao estabelecimento de interações que podem ser dos tipos: eletrostáticas, ligações de hidrogênio, ligações covalentes ou forças de Van der Waals. A natureza destas interações está associada à afinidade química entre a matriz e a fase dispersa. Geralmente as cargas (fase dispersa) apresentam natureza hidrofílica enquanto que o polímero (matriz) tem natureza hidrofóbica (Neto, 2009).

São inúmeras as aplicações desses materiais, onde dos quais podemos citar a indústria automobilística (fabricação de pára choque, carroceria de caminhão), aeronáutica (hélice de helicóptero), náutica (fabricação de barco), química (tanques para armazenamento de produtos químicos), entre outras indústrias (Albuquerque, 1999).

Esses materiais, além de aliar alta resistência mecânica com boa ductilidade, permitem que o produto tenha melhor estabilidade dimensional e resistência mecânica, e em determinados casos, maior tenacidade com a incorporação das cargas (Freire *et al.*, 1994).

A combinação de polímeros de alto desempenho com fibras cerâmicas ou poliméricas de alto módulo elástico e resistência mecânica, permite a produção de novos compósitos com um grupo de propriedades específicas (por unidade de peso) superiores ao aço, alumínio e outros. Esses compósitos apresentam, em geral, altas razões módulo/peso e resistência/peso superiores à de materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos (Santos, 2006).

2.1.5. Compósitos Poliméricos

Compósitos poliméricos (também denominados plásticos reforçados) são materiais formados por uma matriz polimérica e um reforço (normalmente uma fibra). Entre as vantagens dos compósitos poliméricos estão: baixo peso, resistência à corrosão e a temperaturas elevadas e ótimas propriedades mecânicas, quando comparados aos materiais convencionais de engenharia (Agarwal e Broutman, 1990).

No Brasil, a alternativa de substituir as fibras sintéticas por fibras naturais é viável devido ao fato do país ter sua economia baseada na agricultura, onde a

matéria-prima é obtida de fontes renováveis, que podem ser utilizadas em compósitos poliméricos (Barros, 2006).

A combinação da baixa massa específica com valores elevados de resistência e rigidez que os compósitos poliméricos avançados proporcionam, permite que essa classe de materiais seja empregada nas indústrias aeronáutica e espacial em substituição aos materiais metálicos tradicionais, pois estes podem oferecer aos componentes estruturais elevada resistência à fadiga e à corrosão, baixa condutividade térmica, isolamento acústica e térmica e facilidade de obtenção de geometrias complexas, assegurando-lhes maior desempenho em serviço (Epstein e Ruth, 1996).

As propriedades mecânicas dos compósitos são afetadas por duas fases: a fase estrutural, geralmente possui elevada resistência mecânica e é representada por um material fibroso; a fase matricial, em geral é capaz de grande alongamento sendo tipicamente constituída de um material plástico, não quebradiço (Mano, 1991).

Hoje em dia a utilização de materiais compósitos é algo que vem crescendo gradativamente, e por isso existe a preocupação em se substituir o material sintético pelo natural. As fibras naturais têm sido estudadas ao longo de décadas, no que se referem a sua constituição, propriedades mecânicas e seus possíveis usos. As vantagens do uso das fibras naturais sobre as fibras sintéticas são: biodegradáveis, baixo custo, baixa densidade, boa tenacidade, boas propriedades térmicas e uso reduzido de instrumentos para o seu tratamento ou processamento (Barros, 2006).

As fibras vegetais são uma alternativa ecológica em relação à biodegradabilidade destas, o que favorece a decomposição dos compósitos aos quais estão associados, e ao fato destes resíduos não serem poluentes, que são aspectos vantajosos para algumas aplicações (Nothenberg, 1996).

Os materiais compósitos são classificados basicamente em dois grupos que são os compostos reforçados por fibras e compostos reforçados por partículas ou compostos particulados (Figura 8). Os compósitos reforçados com fibras podem ser caracterizados com fibras contínuas, longas, ou curtas, e com relação a sua disposição, estas podem ser paralelas, unidirecionais, bidirecionais na forma de tecido, e ainda podem estar aleatoriamente orientadas, sendo de fibras contínuas ou picadas (Mendonça 2005).

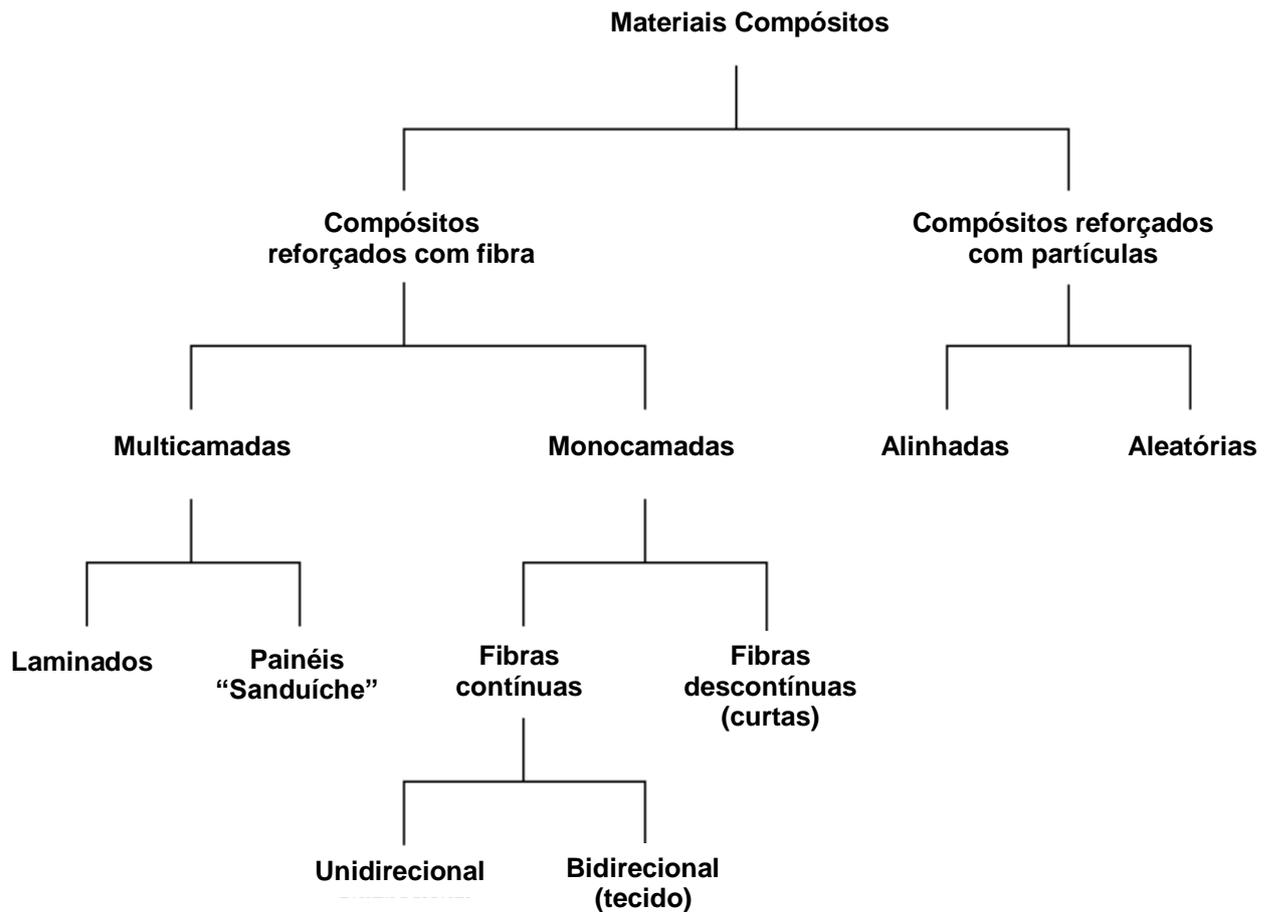


Figura 8: Um esquema de classificação para os vários tipos de compósitos (Adaptado de Callister, 2000).

As frações volumétricas e mássicas das fibras devem ser devidamente estudadas, visto que há uma faixa mínima e máxima que irá influenciar no reforço. Geralmente, o aumento do reforço promove as propriedades mecânicas, embora um alto carregamento de reforço possa favorecer a aglomeração de fibras e a baixa dispersão da matriz (Murkherjee e Satyanarayana, 1984). A orientação das fibras também é outro fator significativo nas propriedades mecânicas dos compósitos. Sabe-se que fibras orientadas têm uma resistência à tração ao longo do seu eixo e a transferência de tensão no compósito fabricado é favorecida (Folkes, 1985).

A descontinuidade da fibra natural, quando usada como reforço também exerce uma forte influência na resistência a tração e na tenacidade dos compósitos. Fatores como comprimento e orientação das fibras são determinantes na melhoria das propriedades dos mesmos. Um exemplo é a resistência à tração de compósitos com fibras descontínuas que é menor, quando comparado a compósitos com fibras contínuas (Zarate *et al.*, 2000).

Para que o compósito se beneficie do nível máximo de resistência da fibra, o comprimento da fibra deve ser igual ou maior que seu comprimento crítico, definido como o comprimento mínimo de fibra requerido para obter a maior resistência à fratura do compósito (Zarate *et al.*, 2000).

A principal limitação em encontrar novas aplicações para compósitos de fibras vegetais deve-se a alta absorção de umidade destas fibras, que ocasiona a formação de vazios durante o processamento destes materiais (Espert *et al.*, 2004). Os vazios podem ocorrer por duas causas: primeiramente, devido à incompleta molhabilidade de resina sobre as fibras, resultando em formação de bolhas de ar que podem ficar presas devido à alta viscosidade da resina; segundo, devido à presença de compostos voláteis que se formam no processo de cura das resinas termorrígidas (Hull, 1981).

Os compósitos poliméricos podem ser termoplásticos ou termorrígidos. Na Tabela 6 temos um quadro comparativo entre as principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos. 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 6: Principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos
(Adaptado de Santos, 2006).

Comparação entre propriedade dos materiais Termoplásticos e Termorrígidos	
Termoplástico	Termorrígidos
Reciclável Mecanicamente	Não reciclável mecanicamente
Tempo ilimitado de armazenamento	Tempo limitado durante de armazenamento
Alta viscosidade quando fundido	Baixa viscosidade durante o processamento
Baixa resistência à fluência	Alta resistência à fluência
Temperatura de uso limitada à T_g e T_m.	Alta resistência térmica e dimensional
Baixa estabilidade térmica	

Os polímeros termorrígidos são mais utilizados para uso estrutural em materiais compósitos por apresentarem algumas vantagens em relação aos termoplásticos, tais como alta estabilidade térmica, elevada rigidez, alta estabilidade dimensional, boas propriedades de isolamento térmico e elétrico, resistência à fluência e 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 (Strong, 1989).

Capítulo 3

3.1. Trabalhos realizados anteriormente com rami pelo mesmo grupo de pesquisa

A utilização de fibras naturais para reforço em materiais poliméricos já vem sendo estudada por outros grupos de pesquisa, mas pesquisas realizadas com a fibra de rami ainda não são muito comuns.

A fibra de rami ainda não possui grande utilização como componente de reforço em produtos industrializados, pois ainda é muito utilizada em produtos artesanais, papel moeda, dentre outras finalidades.

Os resultados obtidos anteriormente com rami pelo mesmo grupo de pesquisa foram satisfatórios, e com isso serviram como incentivo para dar continuidade às pesquisas com esta fibra e são listados a seguir.

3.1.1. Ensaio Pullout com matriz de poliéster

Margem, 2009 realizou inúmeros ensaios de pullout da fibra de rami com matriz de poliéster. A Tabela 7 resume estes resultados.

Tabela 7: Média da resistência a tensão para cada comprimento de fibra de rami embebida em matriz poliéster (Monteiro *et al.*, 2010b).

L (mm)	Resistência a tensão (MPa)
1	1069.3 ± 644.4
2	1462.4 ± 506.1
3	1176.1 ± 571.0
5	1539.8 ± 673.8
10	1448.0 ± 625.3
20	1588.7 ± 630.6
30	1688.9 ± 515.9

Além dos testes de pullout, os resultados de testes convencionais de tração também foram considerados, e obteve-se uma tensão média de 1803,2 ± 679,1 MPa.

Os resultados dos ensaios de pullout com matriz poliéster, realizados para as fibras de rami com diâmetros variando de 1 a 30 mm está apresentado na Figura 9.

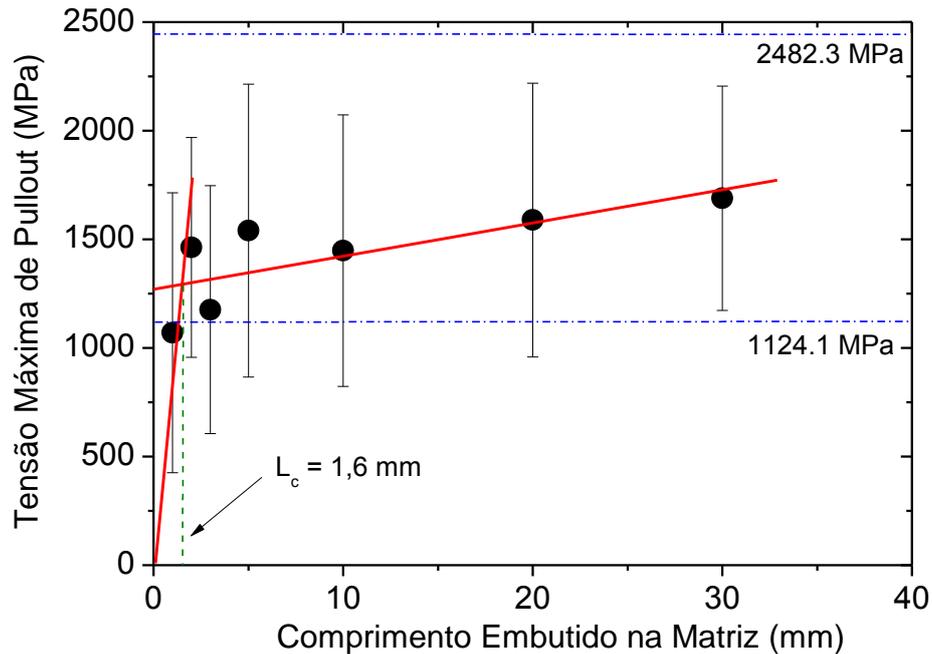


Figura 9: Variação da tensão de pullout conforme varia-se o comprimento de embutimento da fibra na matriz (Monteiro *et al.*, 2010b).

Observa-se na linha tracejada o comprimento crítico (L_c) do rami embebido na matriz de poliéster, e como já foi mencionado que para que a fibra se beneficie do máximo de sua resistência, o comprimento da fibra deve ser igual ou maior que seu comprimento crítico, então bons resultados podem ser encontrados para a fibra de rami já que seu comprimento varia de 150 a 200 milímetros, o que chega a ser até dez vezes maior que o comprimento crítico de 1,6 milímetros encontrado neste trabalho.

A grande dispersão notada na Figura 9 associada com as barras de erro ocorre devido às características não uniformes das fibras lignocelulósicas (Wambua *et al.*, 2003).

Com o valor de L_c , obteve-se a resistência ao cisalhamento na fibra de rami com matriz de poliéster utilizando a equação abaixo:

$$\tau_i = \frac{r\sigma_f}{2l_c} \quad (1)$$

Como as fibras naturais geralmente não são circulares, o valor de r pode ser uma fonte de erro, mas o valor do raio médio para a fibra de rami utilizado foi de 0,055mm, o que fornece o seguinte resultado:

$$\tau_i = 3.10 \pm 1.17 \text{MPa} \quad (2)$$

Comparando este valor com outras fibras lignocelulósicas embebidas em matrizes poliméricas, pode-se presumir que a interface da fibra de rami com poliéster é forte. Como exemplo, a fibra de piassava/poliéster pode chegar a valores de $\tau_i = 2,8 \text{ MPa}$ (Aquino *et al.*, 2003), e a fibra de sisal/poliestireno tem $\tau_i = 2,2 \text{ MPa}$ (Nair *et al.*, 1996). Pelo contrário, a interface das fibras sintéticas com matriz polimérica é comparativamente forte. Por exemplo, fibra de vidro/polipropileno tem $\tau_i = 15,2 \text{ MPa}$ e a fibra de carbono/polipropileno, $\tau_i = 19,2 \text{ MPa}$ (Lauke *et al.*, 1999).

O aspecto da fibra de rami antes e depois do teste de pullout pode ser observado na figura 10 através de imagens de MEV.

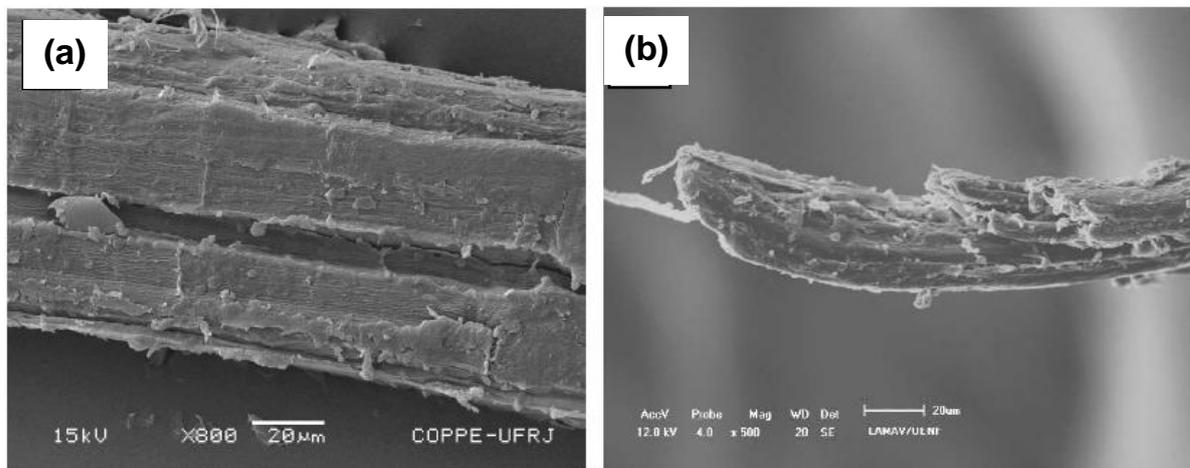


Figura 10: Aspecto típico da fibra de rami (a) antes do ensaio e (b) depois do ensaio (Monteiro *et al.*, 2010b).

Na figura 10 (a) é importante notar a forma heterogênea que é característica das fibras naturais. Na figura 10 (b) é relevante verificar que dentre as inúmeras fibrilas, filamentos e fibras que foram arrancadas da matriz, podendo ser observado vestígios de resina poliéster na sua superfície fibrilar.

3.1.2. Ensaio Pullout com matriz de epóxi

A Figura 11 apresenta a curva geral de pullout para fibras de rami embutidas em resina epóxi.

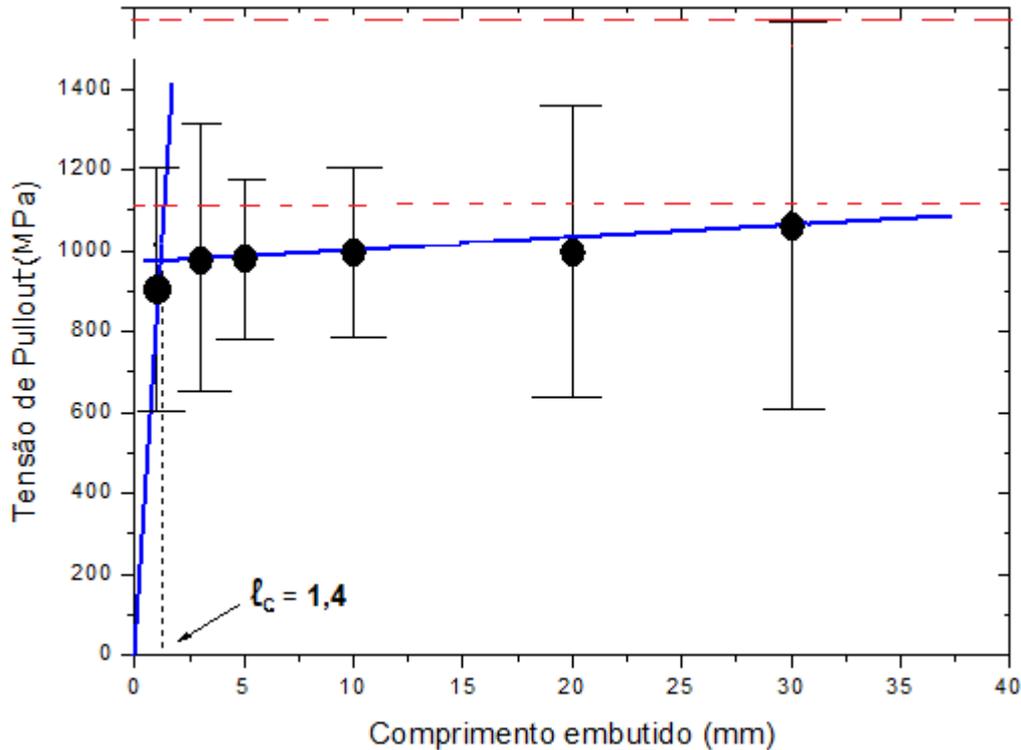


Figura 11: Curva de pullout para fibras de rami embutidas em resina epóxi (Margem *et al.*, 2010a).

Apesar da larga dispersão, à medida que se diminui o comprimento embutido, há uma tendência de queda na tensão de pullout. Seguindo a metodologia adotada, o valor do comprimento crítico da fibra de rami na matriz de epóxi DGEBA/TETA estequiométrica deste trabalho foi calculado na interseção do primeiro com o segundo trecho da curva de pullout da Figura 11. O valor obtido de $l_c = 1,4$ mm é pouco menor que o valor de 1,6 mm obtido para ensaios de pullout de fibras de rami em resina poliéster. Com base neste comprimento crítico calculou-se a tensão cisalhante interfacial utilizando-se $r=0,0125$ mm, e $\sigma_f=1202$ MPa, como média dos limites de resistência à tração para fibras de rami (Margem *et al.*, 2010a).

$$\tau_c = 5,36 \text{ MPa} \quad (3)$$

O valor da tensão cisalhante interfacial obtido é o maior comparado ao obtido para outras fibras lignocelulósicas em matriz polimérica. Na realidade, pelo fato das fibras lignocelulósicas serem hidrofílicas e as resinas poliméricas, hidrofóbicas, é esperado uma baixa resistência interfacial fibra/matriz nestes compósitos.

3.1.3. Ensaio de flexão com poliéster

A tabela 8 apresenta a média dos valores de resistência à flexão e o deslocamento total até a ruptura de compósitos de poliéster com diferentes frações volumétricas de fibras de rami.

Tabela 8: Resistência à flexão e deslocamento total para compósitos de fibra de rami (Monteiro *et al.*, 2008a).

Fração Volumétrica de rami (%)	Resistência à flexão até a ruptura (MPa)	Deslocamento total até a ruptura (mm)
0	64.67 ± 30.23	4.98 ± 2.42
10	70.04 ± 14.80	6.35 ± 1.21
20	58.41 ± 10.36	20.79 ± 13.23 (3 corpos de prova não romperam)
30	21.05 ± 12.02	(Nenhum corpo de prova rompeu)

Com base nos resultados apresentados na Tabela 8, a Figura 12 mostra a curva da variação da resistência à flexão em função do volume de fibras de rami.

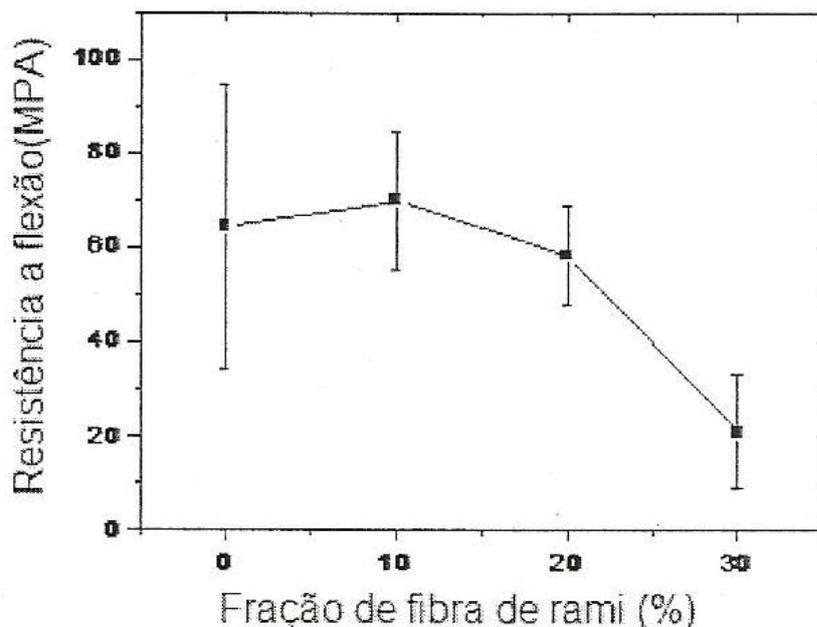


Figura 12: Variação da resistência à flexão em função da fração volumétrica de fibras de rami (Monteiro *et al.*, 2008a).

Nota-se na figura que a resistência à flexão aumenta ligeiramente quando a fração de fibra de rami é de 10%, enquanto que para maiores frações volumétricas a resistência dos compósitos é reduzida, pois para compósitos com incorporação de até 10% de fibra a ruptura é transversal, porém, para maiores quantidades de fibra a ruptura não é necessariamente nucleada no ponto médio, e sim através de fissuras nucleadas nas interfaces fibra/matriz, e este caminho de propagação será preferencial devido à baixa tensão interfacial de cisalhamento entre a fibra de rami e a matriz poliéster (Monteiro *et al.*, 2005).

A figura 13 mostra micrografias em MEV de uma ruptura típica para compósitos com 10% de fibra de rami.

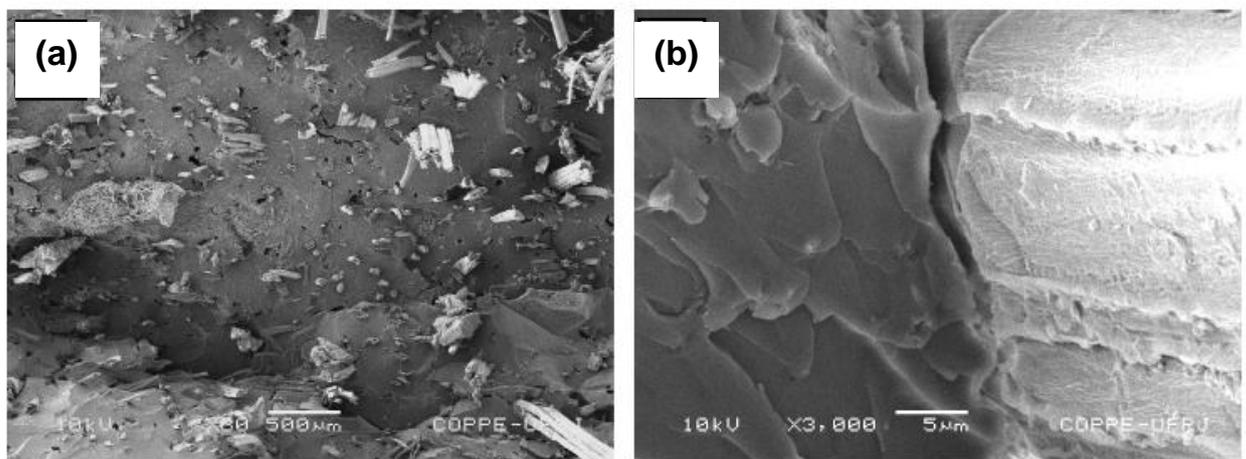


Figura 13: Micrografias da fratura de uma corpo de prova com 10% de fibras de rami em matriz poliéster. Com menor aumento (a): visão geral da fratura e com maior aumento (b): evidenciando descolamento de fibras na interface (Monteiro *et al.*, 2008a).

Na figura 13 (a), pode-se observar, com menor ampliação, fibras arrancadas e vazios correspondentes aos buracos de onde outras fibras foram sacadas da matriz de poliéster fraturado transversalmente. Com maior aumento, na figura 13 (b), é revelado que a interface entre a fibra de rami e da matriz de poliéster não é contínua. Na verdade, a maioria da interface apresenta uma separação da superfície da fibra e da matriz de poliéster. Este fato certamente ocorre devido à tensão de cisalhamento interfacial encontrada para este tipo de composto.

A figura 14 mostra uma micrografia de uma ruptura típica para compósitos acrescidos de 30% de fibra de rami. A figura 14 (a), com menor ampliação, mostra o aspecto geral de uma ruptura longitudinal, que é característica da delaminação da

amostra. Já a figura 14 (b), com maior aumento, evidencia o descolamento interfacial, associado com a resistência muito baixa tensão de cisalhamento.

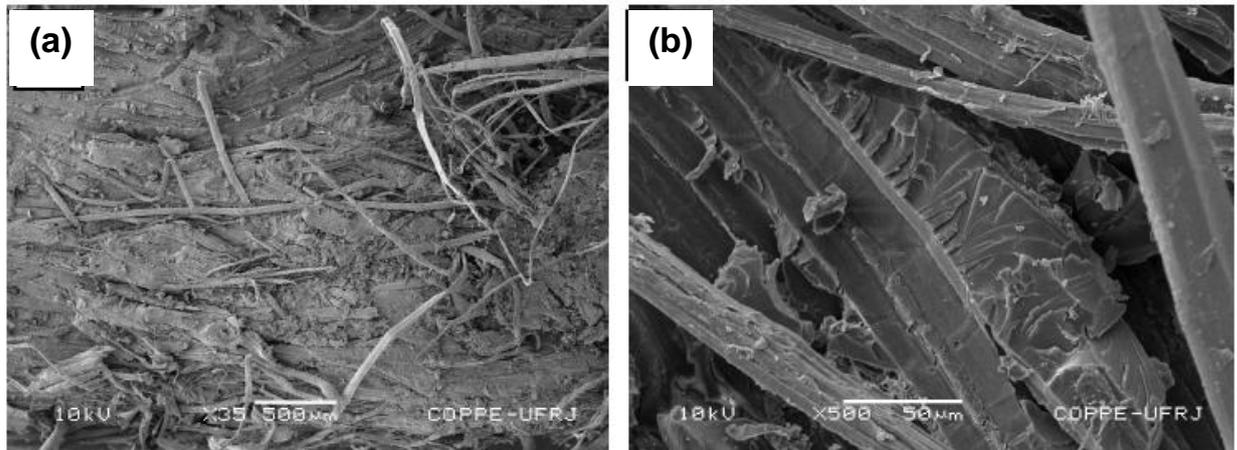


Figura 14: Micrografias da fratura de um corpo de prova com 30% de fibras de rami; (a) vista geral e (b) detalhe da interface fibra/matriz demonstrando o descolamento longitudinal (Monteiro *et al.*, 2008a).

3.1.4. Ensaio de flexão com epóxi

A tabela 9 mostra os valores de resistência à flexão, com diferentes frações volumétricas de fibra de rami, embebidas na matriz de resina epóxi.

Tabela 9: Resistência à flexão para compósitos epoxídicos com fibras de rami (Monteiro *et al.*, 2009c).

Fração volumétrica de fibra de rami (%)	Resistência à flexão (MPa)
0	60.6 ± 14.9
10	76.2 ± 2.2
20	91.9 ± 7.1
30	113.4 ± 8.4

A partir dos resultados da Tabela 9 foi possível estabelecer a curva de variação da resistência à flexão dos compósitos de epóxi em função da fração volumétrica de fibras de rami, como é mostrada na Figura 15.

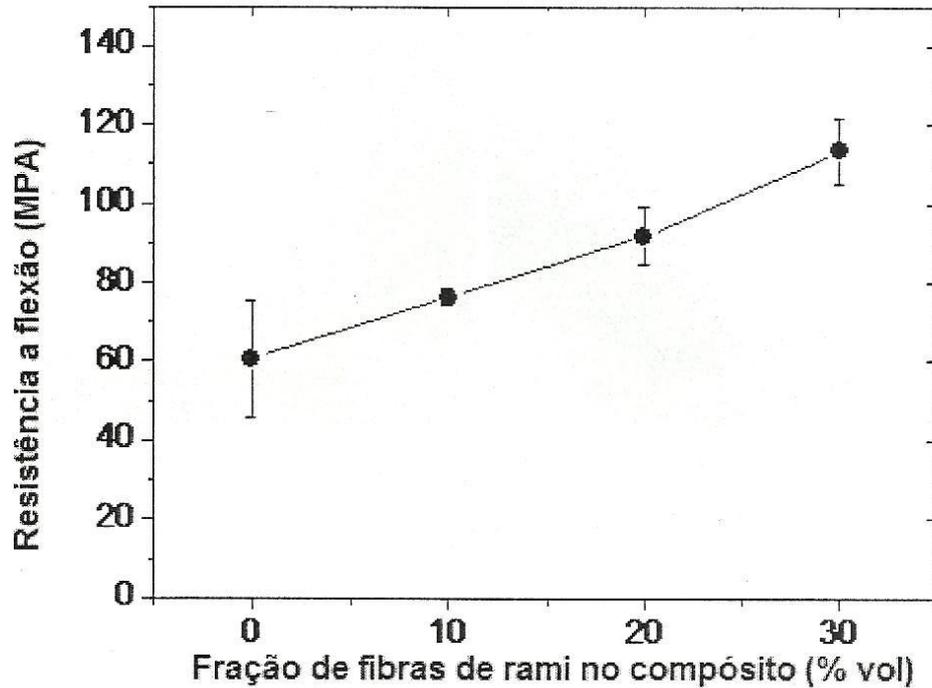


Figura 15: Variação da resistência à flexão em função da variação de volume de fibras de rami (Monteiro *et al.*, 2009c).

Observa-se na Figura 15 que a resistência dos compósitos aumenta de acordo com a incorporação de fibras de rami na matriz epóxi, e isto é explicado pela interação matriz/fibra, assim como é observado para outras fibras lignocelulósicas quando são incorporadas à resina epóxi (Margem, 2009).

De modo geral, observa-se que quando se compara o ensaio de flexão de compósitos poliméricos de resina epóxi e poliéster reforçados com fibras de rami, a resina epóxi apresenta melhor comportamento à medida que se incorpora fibra à matriz.

A figura 16 mostra micrografias em MEV típicas de uma ruptura de um corpo de prova acrescido de 30% de fibras de rami.

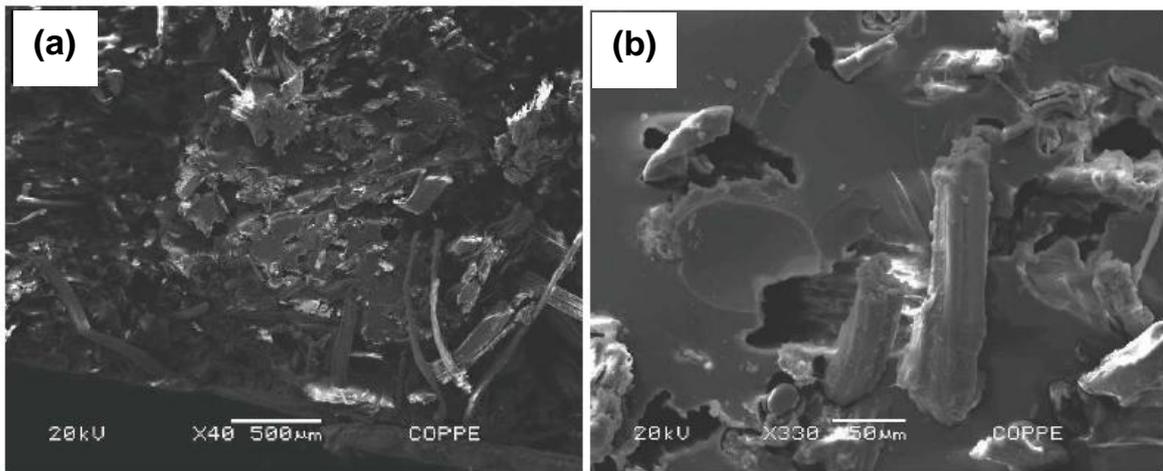


Figura 16: Micrografias da fratura de um corpo de prova com 30% de fibras de rami; (a) vista geral da fratura e (b) detalhe do descolamento na interface fibra/matriz (Monteiro *et al.*, 2009c).

Nesta figura, pode-se observar, com menor ampliação, na figura 16 (a), que fibras de rami são sacadas da matriz epóxi e restam os vazios correspondentes aos buracos de onde fibras foram puxadas para fora. Na figura 16 (b), com maior aumento, é visualizado que a interface entre a fibra de rami e da matriz epóxi não é contínua, pois a maioria da interface apresenta evidências de descolagem na forma de separação fibra/matriz.

3.1.5. Ensaios de impacto Charpy em matriz poliéster

A variação da energia de impacto Charpy em função da quantidade de fibra de rami no compósito de poliéster é mostrado na Figura 17.

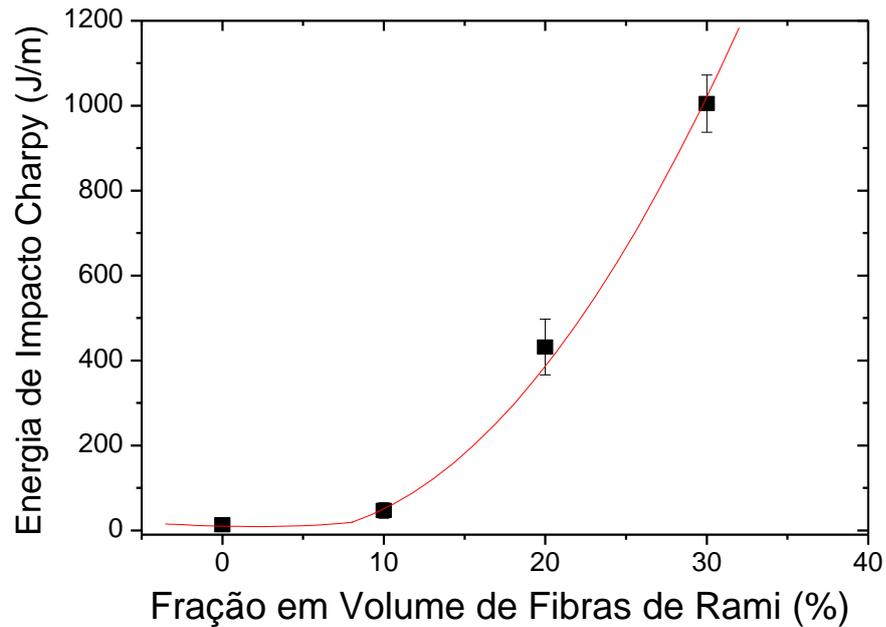


Figura 17: Variação da energia de impacto Charpy de compósitos de poliéster com diferentes frações em volume de fibras de rami (Monteiro *et al.* 2008b).

O aumento da energia de impacto na Figura 17 está correlacionado com uma equação exponencial entre a energia de impacto, E , e a fração de fibras de rami, F :

$$E = 2,68 \cdot \exp(F) \quad (4)$$

A Figura 18 apresenta por MEV detalhes da superfície rompida por impacto Charpy de um corpo de prova com 30% em volume de fibras de rami.

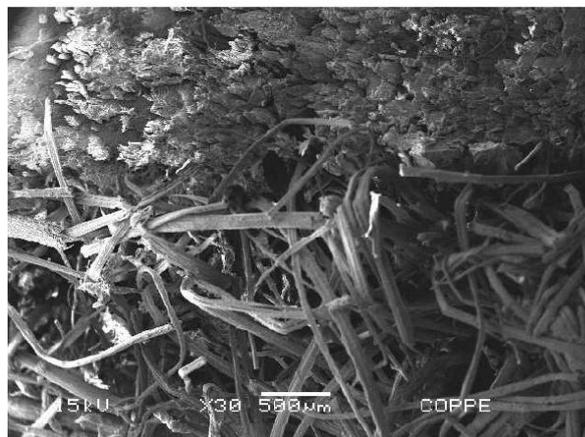


Figura 18: Fratura por impacto do corpo de prova do compósito com 30% em volume de fibra de rami, com matriz poliéster (adaptada de Monteiro *et al.* 2008b).

É importante notar na figura 18, observada na região em que a fratura propagou-se seguindo a interface fibra/matriz, evidências de descolamento interfacial. Este comportamento corrobora o mecanismo de ruptura através de trincas que se propagam preferencialmente entre a fibra e a matriz devido à fraca resistência interfacial (Monteiro *et al.* 2008b).

3.1.6. Ensaios de impacto Charpy em matriz epóxi

Os resultados obtidos nos ensaios de impacto Charpy dos compósitos de matriz epoxídica reforçados com diferentes frações volumétricas de fibras de rami estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Energia de impacto Charpy para compósitos epoxídicos reforçados com fibras de rami (Monteiro *et al.*, 2008b).

Fração Volumétrica das fibras de rami (%)	Energia de Impacto Charpy (J/m)
0	12,43 ± 0,98
10	45,00 ± 6,38
20	101,80 ± 34,65
30	211,71 ± 23,90

A curva de variação da energia absorvida no impacto Charpy em função do volume relativo de fibras de rami na matriz epoxídica é mostrada na Figura 19.

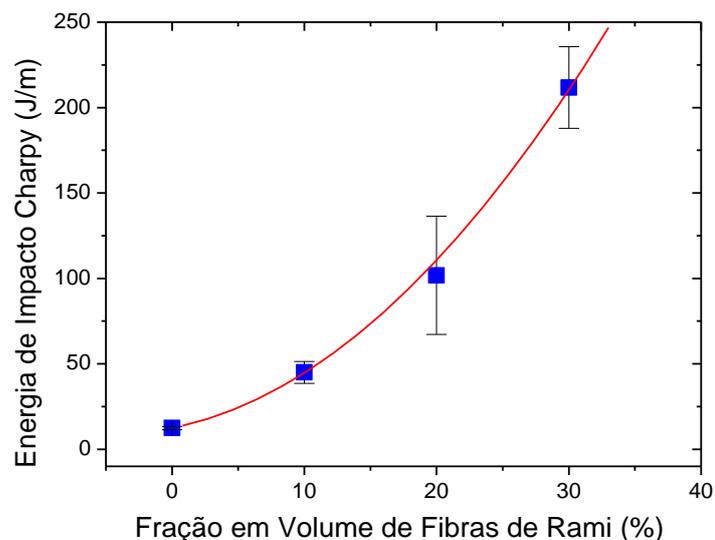


Figura 19: Variação da energia de impacto Charpy de compósitos epoxídicos com fração em volume de fibras de rami (Monteiro *et al.*, 2009d).

A interpretação matemática para o crescimento exponencial observado na Figura 19 é representado pela equação:

$$E_e = 13 \exp 0,10F \quad (5)$$

Comparando-se os resultados do trabalho realizado com matriz poliéster e a matriz epóxi, nota-se uma diferença relevante, sendo observado que a matriz poliéster é quase cinco vezes mais tenaz que a matriz epóxi, porém, em ambos os casos, o reforço com fibras de rami aumenta consideravelmente a resistência do compósito. De fato, a equação para energia de impacto Charpy dos compósitos de poliéster, E_p , reforçadas com fibra de rami traduz esta diferença (Margem, 2009):

$$E_p = 2,7 \exp 0,14F \quad (6)$$

Nota-se tanto no gráfico da Figura 18, quanto da figura 19, que o desvio padrão aumenta com a quantidade de fibra, e isto está associado aos defeitos típicos das fibras lignocelulósicas (Bledzki e Gassan, 1999 e Paiva Júnior *et al.*, 2004), e mesmo com essa observação, os resultados encontrados são consistentes com outros resultados de impacto envolvendo tanto fibras sintéticas (Fu *et al.*, 1999), quanto fibras naturais (Leão *et al.*, 1998).

A figura 20 apresenta a superfície de fratura de um corpo de prova com 30% de fibras de rami na matriz epoxídica.

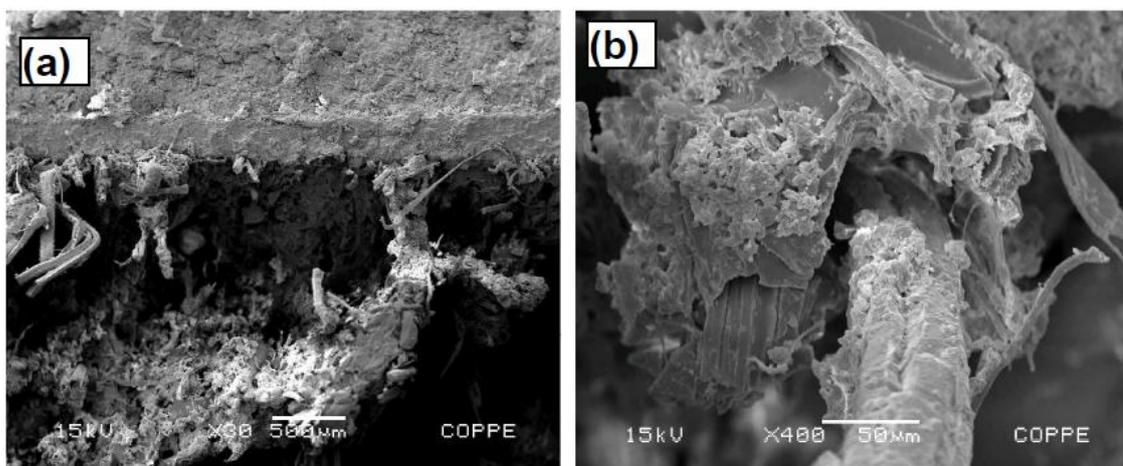


Figura 20: Superfície de fratura do corpo de prova do compósito epoxídico com 30% de fibras de rami (a) Vista geral com baixo aumento; (b) detalhes com maior aumento (Monteiro *et al.*, 2009d).

Com baixo aumento, figura 20 (a), observa-se, na parte superior, a faixa horizontal do entalhe com evidências das fibras seccionadas pela fresa. Na parte inferior, a fratura por impacto mostra sinais de adesão entre as fibras de rami e a matriz epoxídica. Algumas fibras estão descoladas da matriz e outras foram rompidas no impacto. Nota-se uma tendência da ruptura ter ocorrido longitudinalmente através da interface fibra/matriz. Com maior aumento, figura 20 (b), são mostrados detalhes desta ruptura longitudinal onde a área de fratura está associada à longa superfície das próprias fibras embutidas na resina epóxi (Margem, 2009).

3.1.7. Ensaio de impacto Izod

Um quadro comparativo dos resultados de impacto Izod para compósitos com matriz poliéster e epóxi é mostrado na Tabela 11.

Tabela 11: Comparação da energia de impacto Izod para compósitos de matriz poliéster e epóxi reforçados com fibras de rami (Margem, 2009).

Fração volumétrica das fibras de rami (%)	Energia de impacto Izod de compósitos de poliéster (J/m)	Energia de impacto Izod de compósitos de epóxi (J/m)
0%	15.33 ± 0.52	39.00 ± 12.74
10%	84.60 ± 37.75	144.40 ± 28.19
20%	463.60 ± 140.82	235.06 ± 28.75
30%	537.60 ± 101.14	353.38 ± 46.29

A partir dos dados da tabela obtêm os gráficos da variação de energia de impacto Izod com a fração de fibras de rami para cada uma das matrizes poliméricas, como pode ser observado na Figura 21.

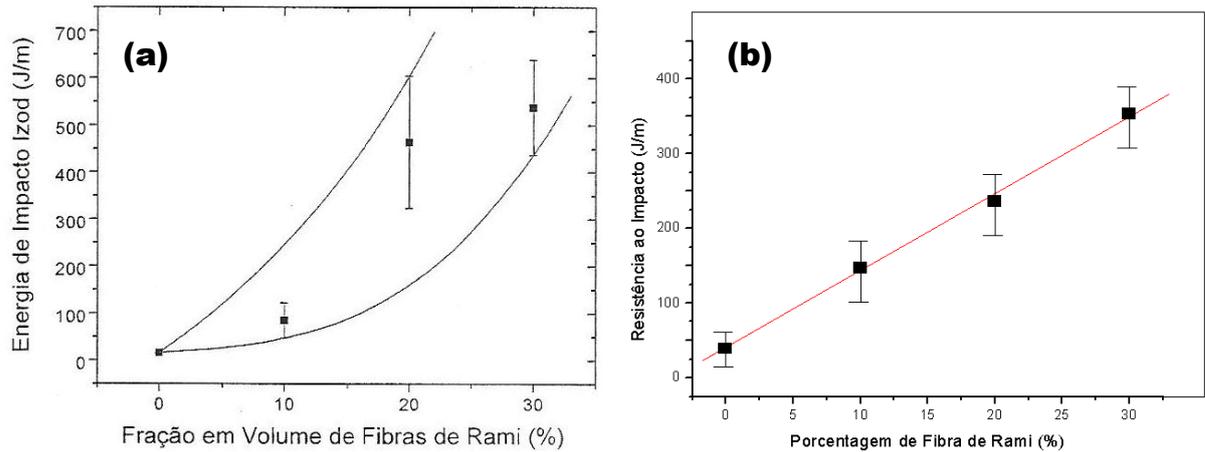


Figura 21: Variação da energia de impacto Izod de compósitos de matriz poliéster (a) e compósitos epoxídicos (b) com diferentes frações de volume de fibras de rami (Margem, 2009).

Observa-se um aumento marcante na energia de impacto Izod com a fração volumétrica de fibras de rami.

Mesmo considerando os desvios padrões, é possível interpretar o aumento da energia de impacto, isto é, da tenacidade dos compósitos. Em qualquer dos casos, matriz de poliéster ou de epóxi, o reforço com fibras de rami aumenta consideravelmente a resistência do compósito.

3.1.8. Ensaio de DMA com matriz poliéster

A Figura 22 (a) ilustra as curvas de DMA associadas aos parâmetros dinâmico-mecânicos, E' , E'' e $\tan \delta$, em função da temperatura para o corpo de prova com resina poliéster pura. A Figura 22 (b) apresenta curvas semelhantes para o compósito com 30% de fibras de rami.

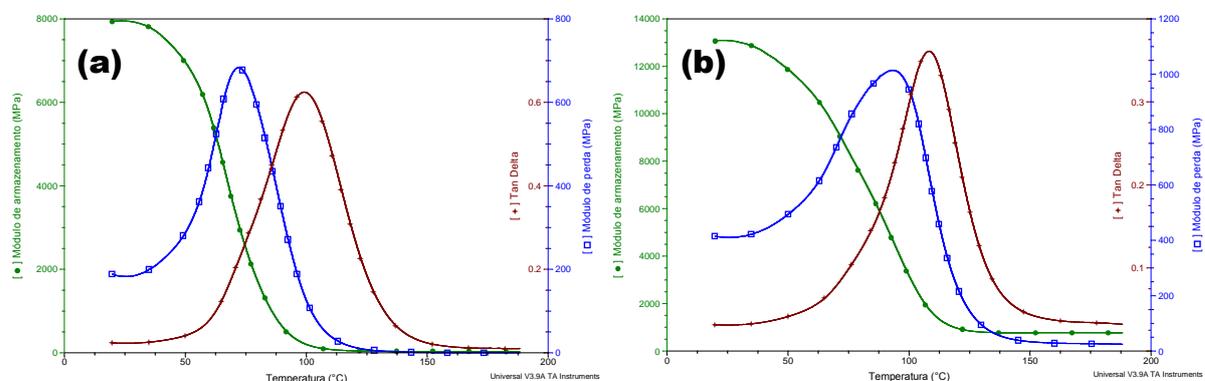
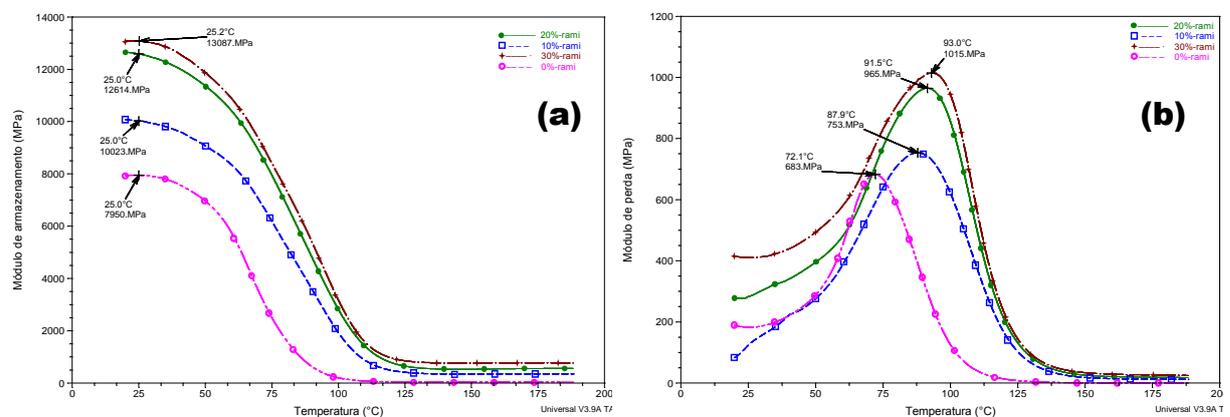


Figura 22: Curvas de DMA correspondentes ao corpo de prova de resina poliéster pura (a) e compósito de poliéster com 30% de fibras de rami (b) (Margem, 2009).

Analisando-se comparativamente as curvas da Figura 22, obteve-se o efeito causado pela introdução destas fibras no comportamento dinâmico viscoelástico dos materiais investigados.

Os picos observados na Figura 22 correspondem a transformações na estrutura do material, particularmente a sua transição vítrea, T_g . Experimentalmente, o valor das temperaturas dos diferentes picos, indicados em cada uma das curvas, são estimativas visuais que permitem comparar-se a evolução das transições estruturais ocorridas com a incorporação das fibras de rami na matriz poliéster dos compósitos. Dentre os picos encontrados nas curvas de DMA, aquele associado a mais alta temperatura é o da $\tan \delta$, considerado o limite máximo para T_g . Comparando-se este pico nos diferentes compósitos, verifica-se uma tendência de deslocamento da T_g para maiores temperaturas com a fração de fibra de rami, e sugere-se que isto seja devido à interação entre as fibras de rami e as cadeias poliméricas da matriz, que amplia a capacidade do poliéster de cristalizar-se a temperaturas mais elevadas (Rana *et al.*, 1999).

O efeito da incorporação da fibra de rami pode ser avaliado nas curvas de DMA que se seguem. A Figura 23 (a) apresenta a variação do módulo de armazenamento, E' , com a temperatura. As curvas desta figura mostram que o valor de E' é relativamente elevado a 20°C, entre 13 e 14 GPa, o que significa uma estrutura bem rígida para materiais poliméricos, e para todos os níveis de temperatura, o valor de E' para os compósitos com fibras de rami é superior ao da resina epóxi pura (Monteiro *et al.*, 2009e).



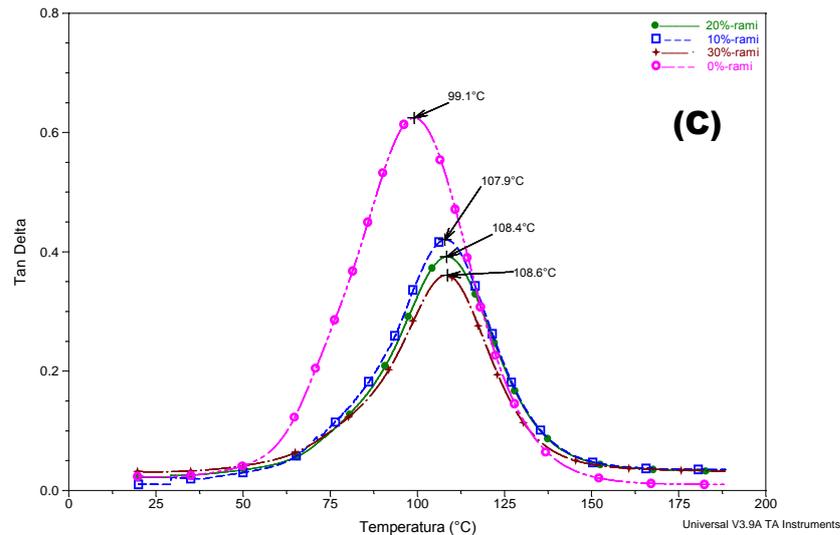


Figura 23: Variação de E' (a), E'' (b) e $\tan \delta$ (c) com a temperatura para os compósitos de fibra de rami com poliéster (Margem, 2009).

A Figura 23 (b) compara a variação do módulo de perda, E'' , com a temperatura para a resina poliéster pura e os compósitos investigados. Para os compósitos com fibras de rami, Figura 23 (b), os picos α de relaxação, observados em todas as curvas é atribuída à mobilidade das cadeias na fase cristalina da matriz poliéster (Mohanty, 2000) , e nas curvas de E'' estão deslocados em cerca de 20°C para maiores temperaturas. Este efeito também contribui para reforçar dinamicamente o compósito incorporado com fibra de rami (Monteiro *et al.*, 2009e).

A variação da tangente δ com a temperatura para a resina poliéster pura e os compósitos incorporados com fibras de rami está apresentada na Figura 23 (c). Nesta figura pode ser visto que tanto os compósitos quanto a resina poliéster apresentam os picos característicos do valor superior para a temperatura de transição vítrea, além disto, os compósitos apresentam picos com amplitude inferior e deslocada para maiores temperaturas relativamente à resina poliéster pura. Como este comportamento foi verificado também para os módulos de armazenamento, Figura 23 (a), e de perda, Figura 23 (b), as fibras de rami efetivamente interagem com as cadeias da matriz poliéster dificultando a sua mobilidade e reduzindo sua capacidade de amortecimento estrutural. A menor mobilidade das cadeias estende a cristalinidade da matriz, ou seja, o valor de T_g , para mais altas temperaturas, ao mesmo que diminui a amplitude dos picos de $\tan \delta$, Figura 23 (c), nos compósitos. Em relação ao valor superior de T_g , verifica-se que a introdução de fibra de rami até

30% em volume, Figura 22 (c), desloca em cerca de 10°C esse valor para maiores temperaturas (Monteiro *et al.*, 2009e).

As fibras de rami, por serem hidrofílicas, apresentam incompatibilidade com a matriz poliéster hidrofóbica, e com isto, tem-se retardo no amolecimento térmico do compósito e na sua temperatura de transição vítrea, bem como menor amortecimento estrutural. Entretanto, solicitações dinâmico-mecânicas, diferente das solicitações quase-estáticas, permitem uma interação mais efetiva entre as fibras de rami e as cadeias da resina poliéster (Margem, 2009).

3.1.9. Ensaio de DMA com matriz epóxi

A Figura 24 apresenta as curvas de conjuntos completos de DMA (E' , E'' e $\tan \delta$) de epóxi puro (a) e para compósitos de 30% de fibras de rami (b).

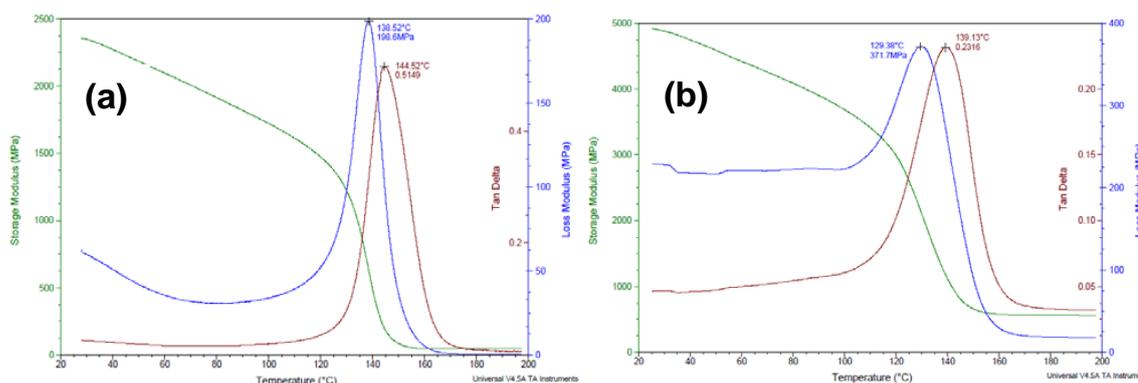


Figura 24: Curvas de DMA (E' , E'' e $\tan \delta$) de epóxi puro (a) e para compósitos de 30% de fibras de rami (b) (Margem *et al.*, 2010b).

As curvas de E' , mostram sem qualquer pico adicional após a íngreme redução, que ocorre à temperatura comparativamente mais alta 120-140 °C. O E'' e curvas $\tan \delta$ apresentam picos associados com a transição vítrea, a temperaturas mais elevadas, o qual é uma indicação de que a matriz de epóxi atinge uma maior densidade de reticulação. Por este motivo, os resultados das curvas são digitalizados até 200 °C, o que corresponde a quase completa cura da resina epóxi (Margem *et al.*, 2010b).

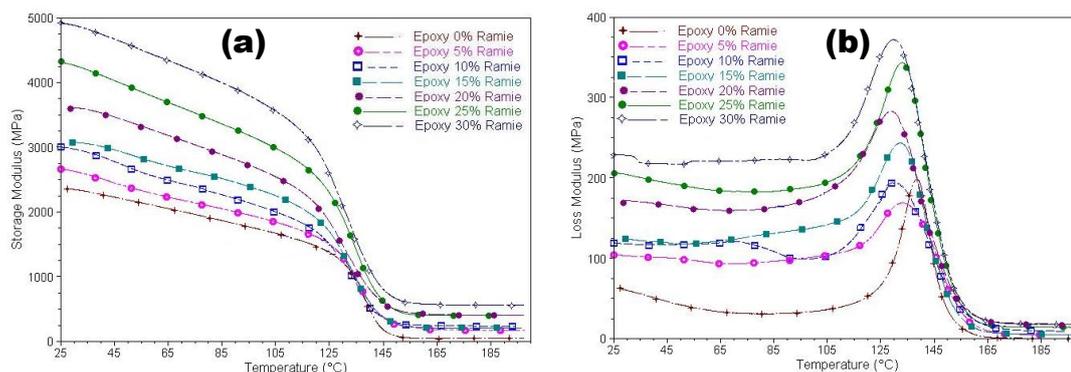
A Figura 25 (a) compara a variação do módulo de armazenamento, E' , para os diferentes compósitos investigados, como uma função da temperatura. As curvas nesta figura revelam que a incorporação de fibra de rami aumentam sensivelmente o valor de E' . Na verdade, a 25 °C, E' para epóxi puro é de cerca de 2,3 GPa e para

30% de fibra composto é de cerca de 4,9 GPa. Isto significa que as fibras de rami aumentam a capacidade da matriz de epóxi em apoiar restrições mecânicas com deformação viscoelástica recuperável, ou seja, a rigidez do composto é substancialmente aumentada a medida que se incorpora fibras de rami na matriz epóxi (Margem *et al.*, 2010b).

A Figura 25 (b) representa a variação do módulo de perda, E'' , para os diferentes compósitos investigados, em função da temperatura. Todas as curvas E'' nesta figura mostram picos largos com amplitude diferente, em comparação com o pico de epóxi puro. Isto pode ocorrer devido a um comportamento de relaxamento estrutural mais complexo pelos compósitos. De acordo com Mohanty *et al.*, esse relaxamento é atribuído à mobilidade da cadeia da matriz polimérica.

Deve ser notado na Figura 25 (b), que os picos de todos os compósitos são deslocados para as temperaturas mais baixas em comparação com os picos de epóxi puro. Isto é possivelmente devido ao aumento da flexibilidade das cadeias epóxi causada pela incorporação de fibras de rami (Margem *et al.*, 2010b).

A Figura 25 (c) compara a dependência de temperatura associada com o $\tan \delta$ para os diferentes compósitos investigados. Nesta figura deve-se observar os picos característicos associados com o limite superior de temperatura da temperatura de transição vítrea, T_g . Assim como foi observado com E'' na Figura 25 (b), que a incorporação de fibras de rami aumenta a mobilidade das cadeias de epóxi, a temperatura de transição vítrea pode ocorrer a temperaturas mais baixas. Para os compósitos de matriz de poliéster reforçado com fibras de rami, ocorre um comportamento inverso. Existe uma possibilidade de existir diferentes forças de interação entre as fibras de rami com poliéster ou epóxi. O grau de adesão de fibras afeta a mobilidade das cadeias moleculares de epóxi e, consequentemente, a temperatura de transição para uma estrutura amorfa (Margem *et al.*, 2010b).



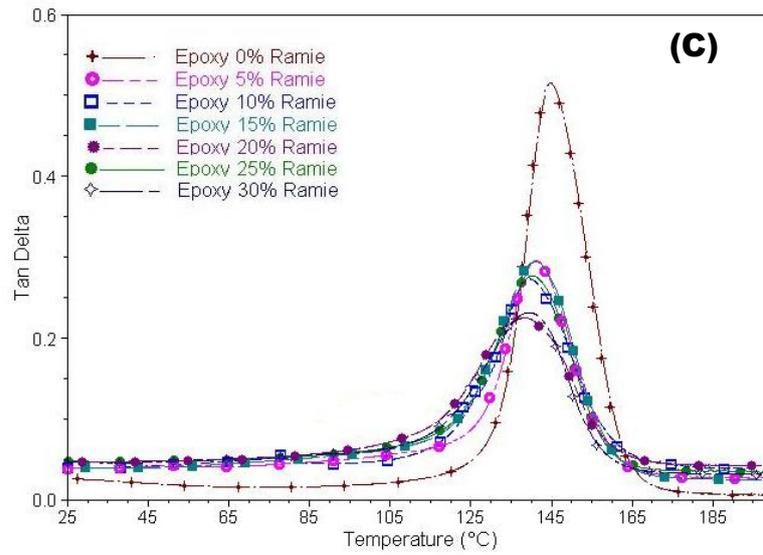


Figura 25: Variação de E' (a), E'' (b) e $\tan \delta$ (c) com a temperatura para os compósitos de fibra de rami com epóxi (Margem *et al.*, 2010b).

Capítulo 4

4.1. Materiais e Métodos

As fibras de rami utilizadas neste trabalho foram adquiridas pela empresa brasileira Sisalsul Fibra LTDA, que comercializa o produto vindo diretamente do norte paulista e do sul de estados nordestinos como Pernambuco e Bahia. A Figura 26 ilustra o aspecto das fibras de rami utilizadas na pesquisa.



Figura 26: Fibras longas de rami como comercializadas (Fonte própria).

Estas fibras foram utilizadas sem qualquer tratamento superficial, exceto uma rápida limpeza e secagem ao ar livre.

As resinas utilizadas como matriz foram: epóxi do tipo éter diglicidílico 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% em peso, ambas da empresa Dow Chemical.

4.1.1. Caracterização Dimensional da fibra de rami

Para a caracterização dimensional da fibra de rami retirou-se aleatoriamente do lote 144 fibras e efetuou-se medidas em um projetor de perfil Nikon modelo 6C no LAMAV/UENF, mostrado na figura 27.



Figura 27: Projetor de perfil Nikon, utilizado para medir os diâmetros das fibras de rami (Fonte própria).

As medidas de diâmetro foram realizadas em 5 posições ao longo da fibra. Em cada posição obteve-se uma segunda medida girando a fibra em noventa graus e considerando-se a média das duas medidas nesta posição. Este procedimento foi realizado devido ao fato da seção reta da fibra não ser perfeitamente circular, característica da variabilidade de fibras naturais.

O comprimento das fibras foi medido com o paquímetro. Com base nestas medidas de diâmetro e comprimento das 144 fibras, realizou-se uma análise estatística com elaboração de histogramas de distribuição dimensional e cálculo do diâmetro e comprimento médios.

4.1.2. Determinação da densidade da fibra

As fibras de rami foram pesadas em uma balança de precisão de 0,001g, marca InnerScan, do LAMAV/UENF, obtendo-se o peso para cada fibra analisada.

Com os dados de comprimento e diâmetro foi possível calcular o volume de cada fibra e em seguida, a densidade da fibra de rami foi determinada através da seguinte relação:

$$\rho = m/v \quad (7)$$

Onde:

ρ = Densidade (g/cm^3);
 m = massa da fibra (g);
 v = volume da fibra (cm^3).

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As fibras de rami foram analisadas em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), modelo Jeol JSM 6460 LV, para análise de sua microestrutura, e detalhamento de características individuais da fibra conforme apresentação na figura 28. A figura 29 mostra, por imagem de MEV, o aspecto da fibra de rami com maior ampliação.



Figura 28: Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo JEOL (Fonte COPPE-UFRJ).

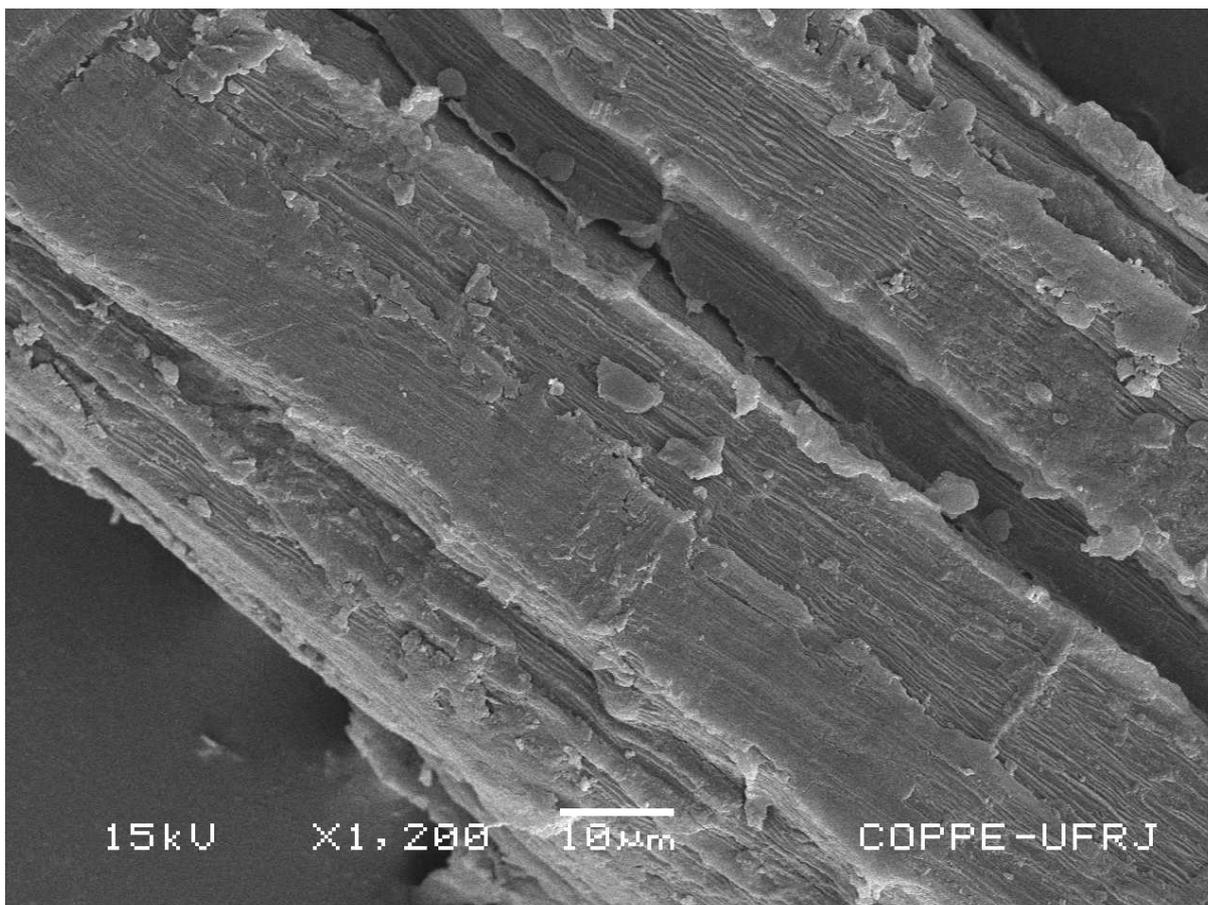


Figura 29: Micrografia da fibra de rami com aumento de 1200x
(Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012a).

4.1.4. Preparação de compósitos

Os compósitos foram preparados vertendo-se a resina poliéster ou epóxi sobre as fibras dispostas em moldes. Foram fabricados compósitos com fração de fibras variando de 0 a 30%, em fração volumétrica, e as fibras foram dispostas nos sentidos longitudinal e/ou transversal aos moldes.

Os ensaios de tração e fotoacústico utilizaram formas de silicone para obtenção dos corpos de prova. No caso dos corpos de prova de análise térmica foram utilizados tubos plásticos para criar os corpos de prova a serem ensaiados, e estes foram apoiados em formas de silicone até a cura.

4.1.5. Moldagem dos corpos de prova em forma de silicone

Para os ensaios de tração, fotoacústico e análises térmicas foram utilizadas formas de silicone. Os corpos de prova de fotoacústico e análises térmicas foram

cortados até atingirem o tamanho de acordo com a norma específica de realização de cada um dos ensaios em questão.

Pode-se ver na figura 30 abaixo o padrão utilizado em cada um dos três tipos de ensaio.

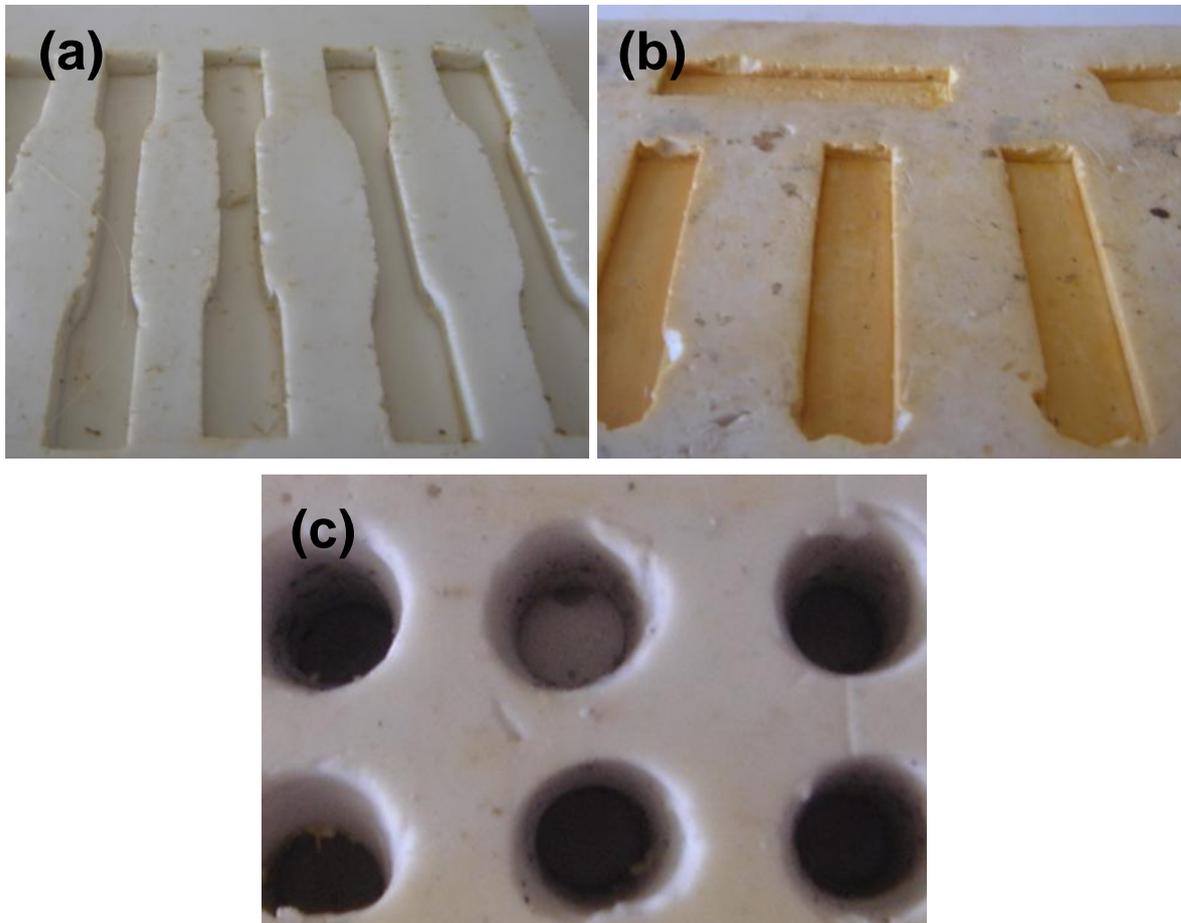


Figura 30: Imagens dos moldes de silicone. (a) tração, (b) fotoacústico e (c) análises térmicas (Fonte própria).

4.1.6. Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado com o auxílio de uma máquina universal Instron modelo 5582, com pressão nas garras fixas de 0,3 MPa, velocidade de 0,1 mm/min e capacidade de 100 kN. A figura 31 mostra o equipamento que foi utilizado nos ensaios de tração, tanto dos compósitos, quanto das fibras individuais.



Figura 31: Máquina Instron modelo 5582 (Lamav/UENF).

Os corpos de prova confeccionados com as matrizes poliéster e também epóxi, foram preparados individualmente, organizando as fibras em molde de silicone com 5,8 x 4,5 mm de seção transversal reduzida e 35 mm de comprimento com incorporações de 0, 10, 20, e 30% de fibras de rami, como pode ser observado na Figura 32 (a). As fibras individuais tiveram suas extremidades envolvidas por fita adesiva tipo crepe para assim evitar o esmagamento das fibras nas garras da máquina, como pode ser visualizado na Figura 32 (b). As amostras foram submetidas a ensaios de tração, na máquina de ensaio que forneceu um gráfico que mostra as relações entre a força aplicada e as deformações ocorridas durante o ensaio, o qual é conhecido como gráfico tensão deformação, figura 33.

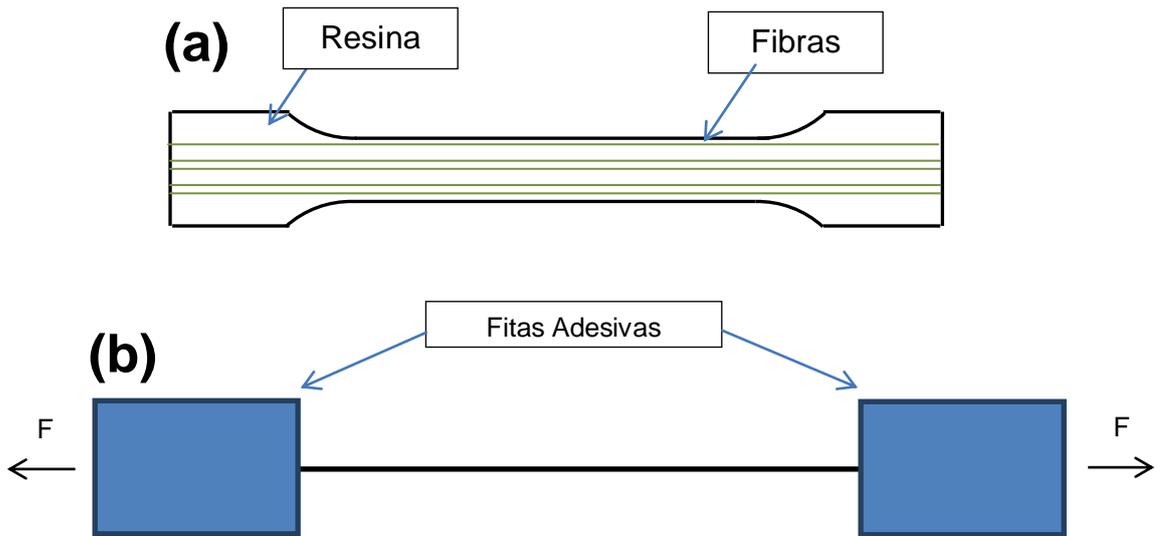


Figura 32: (a) Esquema do corpo de prova de tração para os compósitos.
(b) Esquema do ensaio de tração nas fibras (Fonte própria).

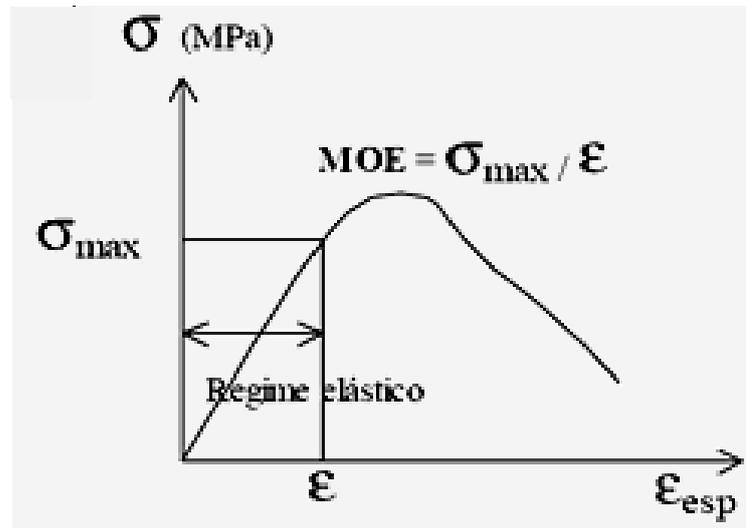


Figura 33: Gráfico típico tensão (σ) x deformação (ϵ) (Callister, 2000).

O módulo de elasticidade, ou seja, a capacidade de deformação do material foi calculado como sendo a relação entre a tensão máxima atingida pela fibra ou compósito no regime elástico, identificada pela conformação da curva e sua correspondente deformação específica. Esses dados foram automaticamente gerados pelo software da Máquina Instron modelo 5582.

4.1.7. Análises térmicas da fibra e dos compósitos

Para a caracterização do comportamento térmico, amostras de fibras de rami foram separadas em 3 diferentes intervalos de diâmetro a partir do histograma

de distribuição de diâmetro, sendo estas: finas: 0,02-0,04 mm; médias: 0,10-0,12 mm, e mais espessas: 0,18-0,20 mm. A análise TGA / DTG foi realizada num equipamento TA Instrument modelo 2910, Fig. 34 (a), operando a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, em um intervalo de temperaturas de 25-800 °C. Esta análise foi realizada em atmosfera de oxigênio. Pequenos discos com 2 mg de peso, o que corresponde a cerca de 1 milímetro de espessura e 0,6 mm de raio foram utilizados para cada uma das três amostras de TGA / DSC. A análise DSC foi realizada num modelo 2010 TA Instrument, fig. 34 (b), operando em um intervalo de temperatura de 25-250 °C.

Para a análise dos compósitos, foram preparados corpos de prova com diferentes frações volumétricas de fibra usando uma técnica especial, que consiste em colocar inicialmente fibras contínuas e alinhadas dentro de um molde cilíndrico com 5,5 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento, e em seguida foram preenchidos com a resina polimérica, e apoiados em molde de silicone até sua cura de um tempo de 24 horas. Após esse tempo o corpo de prova foi retirado do molde e então foram realizadas as análises por TGA / DTG. Pequenos discos com 2 mg em peso, correspondendo a aproximadamente 1 mm de espessura e 0,6 mm de raio foram usados para cada uma das amostras. Para a confecção dos corpos de prova foram utilizadas as resinas poliéster e epóxi. A análise TGA / DTG dos compósitos foi realizada em equipamento Perkin-Elmer, da Escola de Química da UFRJ, operando com uma taxa de aquecimento de 10° C/min em um intervalo de temperaturas de 25-800° C, sobre atmosfera de nitrogênio.

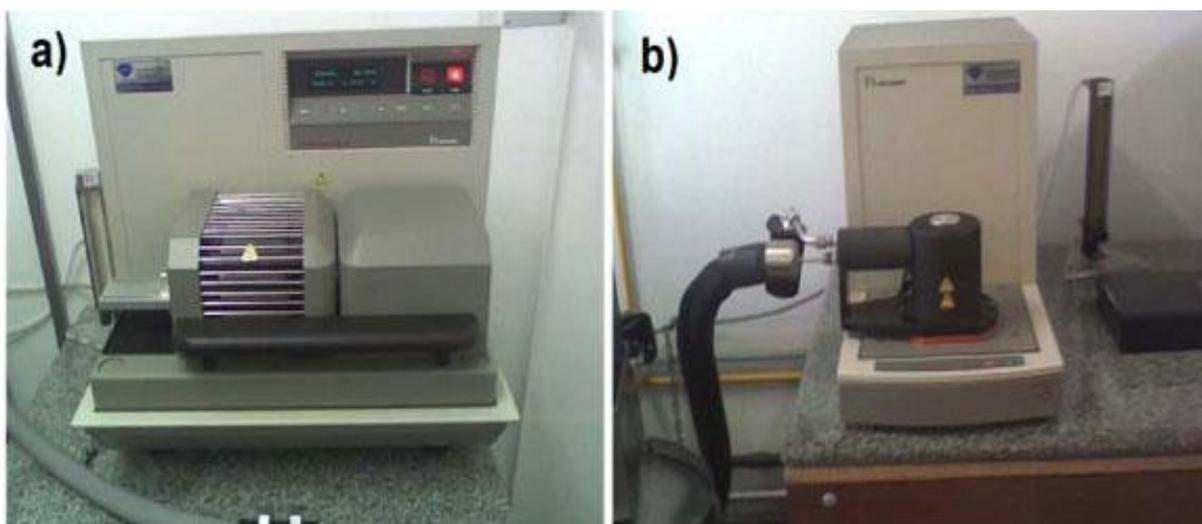


Figura 34: Equipamentos de análises térmicas: (a) TGA / DTG, (b) DSC (Lamav/UENF).

4.1.8. Análise Termo Acústica da fibra e dos compósitos

A preparação da amostra fotoacústica está associada a um processo cuidadoso, no qual as fibras de rami são moídas e prensadas na forma de discos com espessura menor que 0.5mm, como é mostrado na Figura 35 (a).

Os compósitos foram preparados individualmente, estabelecendo fibras de rami contínuas e alinhadas em um molde de silicone retangular, em diferentes quantidades, de até 30% em volume; a resina ainda fluida foi derramada sobre as fibras no molde. Após a cura de 24 horas, o corpo de prova foi cortado e modelado para chegar à forma de pequenos discos, com aproximadamente 8,0 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura, como pode ser visto na Figura 35 (b).

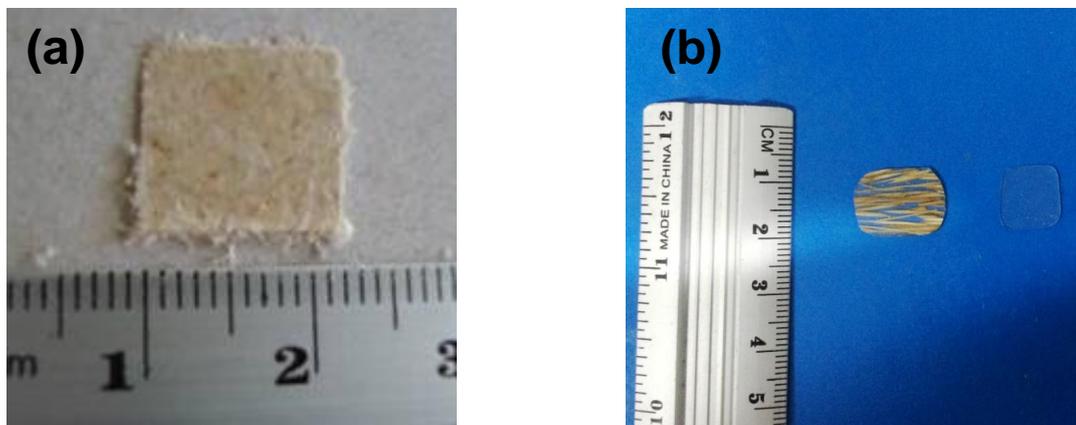


Figura 35: (a) Amostra de corpo de prova de fibras para análise. (b) Exemplo de corpos de prova de 0 e 30% de fibra incorporados com resina (Fonte própria).

Cada amostra foi testada em uma célula fotoacústica aberta, como mostrada na Figura 36, e o método de elevação fototérmica sob iluminação de laser contínuo foi empregado. Ambas as técnicas permitiram determinar a difusividade térmica, α_s , e a capacidade térmica específica ρc_p . A partir desses parâmetros, a condutividade térmica, k , da fibra de rami foi avaliada pela seguinte equação:

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

A difusividade térmica foi medida pela técnica fotoacústica, que considera a perda de calor em uma amostra devido a um processo de relaxamento térmico após a absorção da luz. O valor da α_s será então obtido da montagem de dados da fase experimental, ϕ , através das seguintes equações:

$$\phi = \phi_0 + \arctan\left(\frac{1}{x-1}\right) \quad (9)$$

$$x = l_s \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2} \quad (10)$$

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.

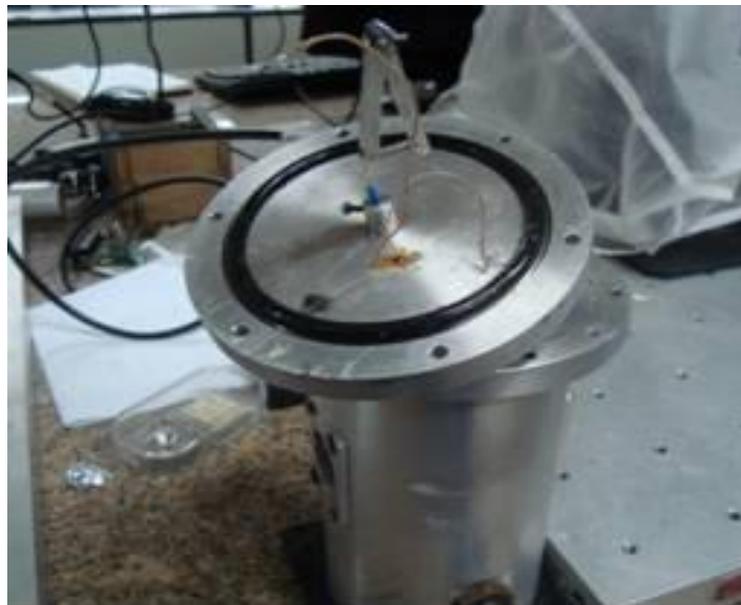


Figura 36: Aparelho de célula aberta para medição térmica (LcFis/UENF).

Capítulo 5

5.1. Resultados e Discussão

5.1.1. Caracterização dimensional e determinação da densidade da fibra de rami

As fibras de rami investigadas neste trabalho foram adquiridas por uma empresa brasileira, Sisalsul. Do lote como recebido, em média cento e quarenta e quatro fibras foram retiradas aleatoriamente para uma análise dimensional estatística.

A Figura 37 apresenta a distribuição estatística do diâmetro equivalente medido por um projetor de perfil ao longo do comprimento da fibra em cinco locais distintos.

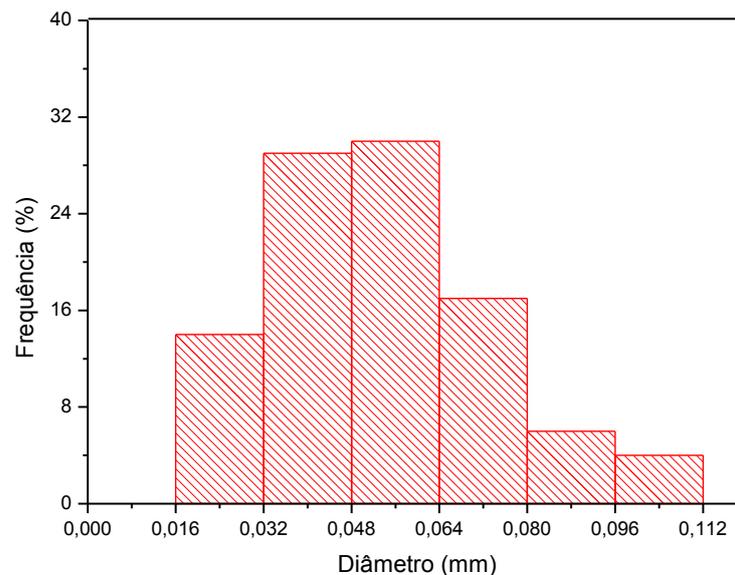


Figura 37: Distribuição estatística do diâmetro das fibras de rami (Bevitori *et al.*, 2012a).

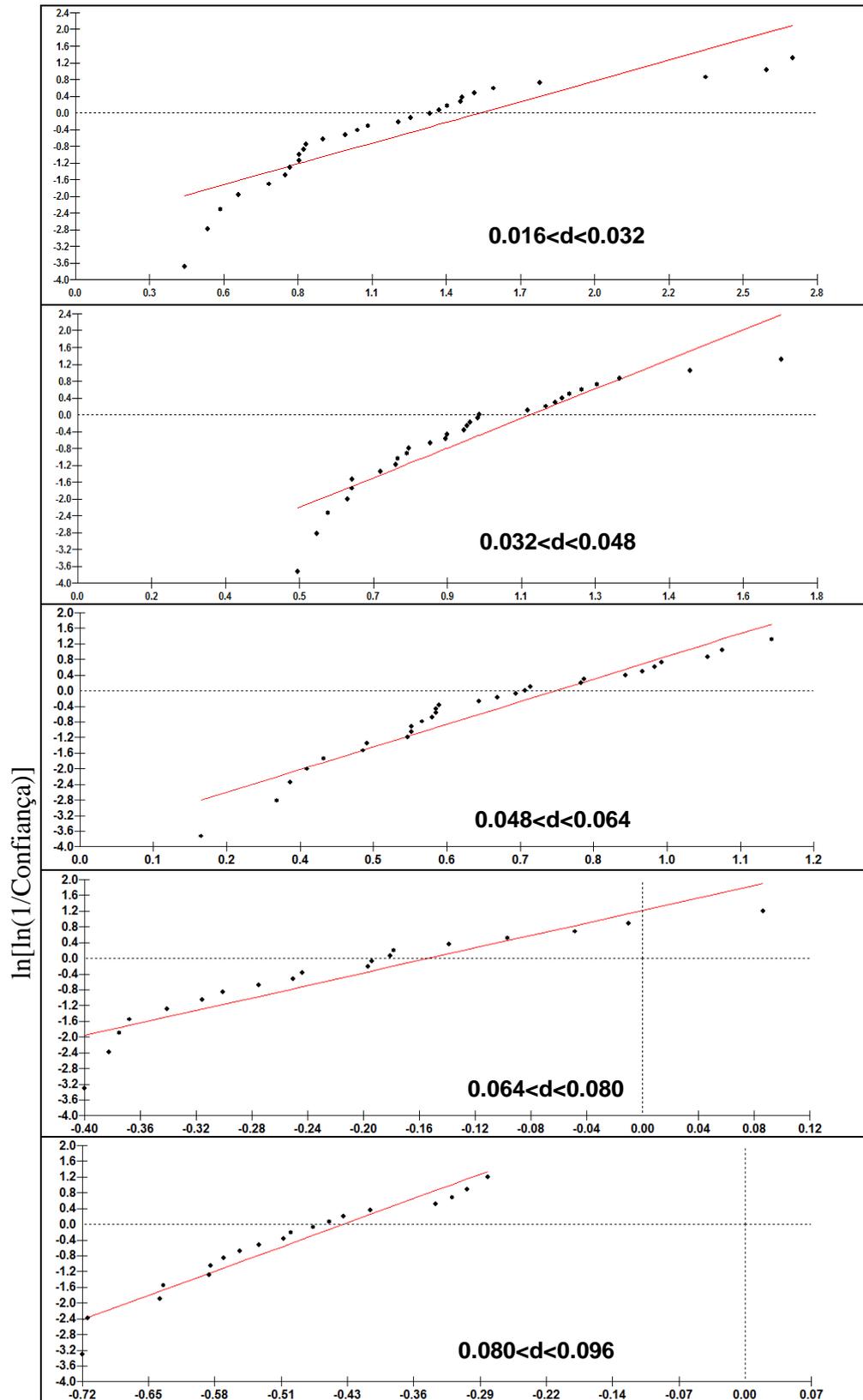
Considerando-se o histograma da Figura 37, observaram-se seis intervalos de diâmetro. Para cada intervalo, aproximadamente vinte fibras foram selecionadas, por meio de medições através do projetor de perfil. O comprimento de cada fibra foi medido com paquímetro e, em seguida, as fibras foram pesadas em uma balança de precisão de acordo com a faixa de diâmetros, com base no histograma. Os valores obtidos para a densidade foram interpretados por meio da estatística de Weibull, utilizando o programa de computador de análise de Weibull.

Com base nos diâmetros do histograma apresentado na Figura 37, a densidade foi calculada. Os valores foram analisados pelo método estatístico de Weibull para um número possível de fibras em associação com cada um dos seis intervalos de diâmetro mostrados no histograma. A Tabela 12 apresenta os parâmetros de Weibull associado com a característica de análise estatística de cada intervalo de diâmetro. Nesta tabela, o parâmetro θ na análise estatística deste trabalho representa a densidade. O parâmetro de ajuste de R^2 indica o grau de precisão da análise estatística.

Tabela 12: Parâmetros de Weibull relacionados com a densidade de fibras de rami para cada intervalo de diâmetro (Bevitori *et al.*, 2014).

Intervalo de diâmetro (mm)	Módulo de Weibull β	Densidade característica θ (g/cm³)	Parâmetro de ajuste R^2	Densidade média (g/cm³)	Desvio
0.016-0.032	1.774	4.605	0.768	4.098	2.387
0.032-0.048	3.907	3.009	0.848	2.724	0.781
0.048-0.064	4.843	2.176	0.927	1.994	0.470
0.064-0.080	7.958	0.858	0.854	0.808	0.120
0.080-0.096	8.521	0.646	0.934	0.610	0.085
0.096-0.112	8.178	0.498	0.952	0.469	0.068

A partir do programa de análise de Weibull foi possível obter os gráficos mostrados na Figura 38, onde o parâmetro θ é a densidade, enquanto que o parâmetro R^2 indica a precisão da análise estatística. Todos os gráficos da Figura 38 são unimodais, ou seja, com uma linha reta de ajuste. Isto indica que as fibras em cada um dos seis intervalos de diâmetros, mostrados no histograma da Figura 37, exibem o mesmo comportamento.



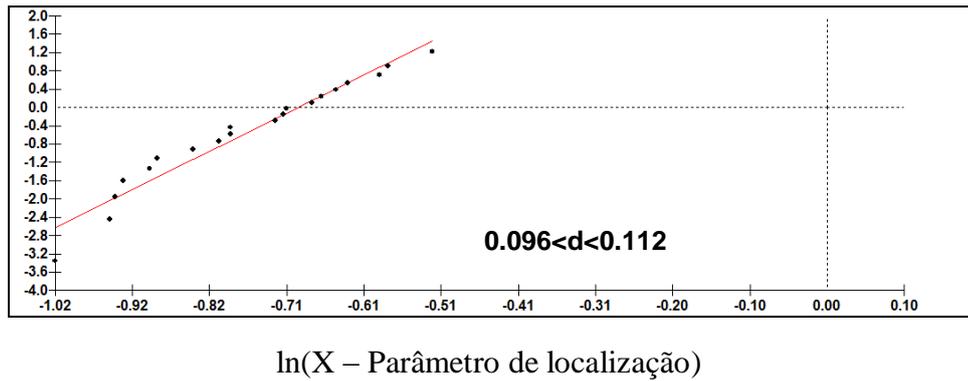


Figura 38: Gráficos da densidade de Weibull para cada intervalo de diâmetro do histograma da Figura 37 (Bevitori *et al.*, 2014).

A Figura 39 apresenta a variação da densidade característica com o diâmetro médio das fibras para cada intervalo do histograma da Figura 37. Nesta figura, há uma clara tendência da característica de Weibull variar de forma inversa com o diâmetro médio da fibra de rami. Em outras palavras, as fibras mais finas apresentam uma maior densidade. De fato, através de uma correlação matemática, uma equação linear foi encontrada para ajustar os dados na Figura 39.

$$\theta = 0.781/d + 5.553 \quad (11)$$

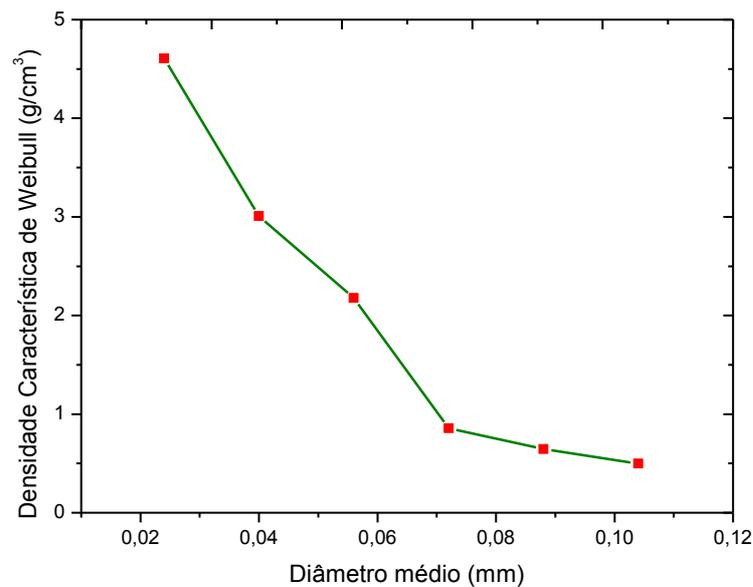


Figura 39: Variação da densidade característica com o diâmetro médio de cada intervalo (Bevitori *et al.*, 2014).

A fim de verificar o significado físico da Equação (11) a densidade média, δ_m , calculada para as fibras de rami foi representada graficamente como uma função do diâmetro médio, na Figura 40. Nesta figura, dentro das margens de erro associadas com os desvios-padrão, existe uma correlação inversa entre a densidade média, δ_m e o diâmetro das fibras de rami, d (Monteiro *et al.*, 2008a). Também é importante notar que os pontos relativos aos diâmetros têm barras de erro, em relação ao desvio padrão, relativamente grande, especialmente para as fibras mais finas. Isto é devido à natureza heterogênea de fibras naturais, o que resulta em propriedades de dispersão substancial das fibras lignocelulósicas.

$$\delta_m = 0.693/d + 4.551 \quad (12)$$

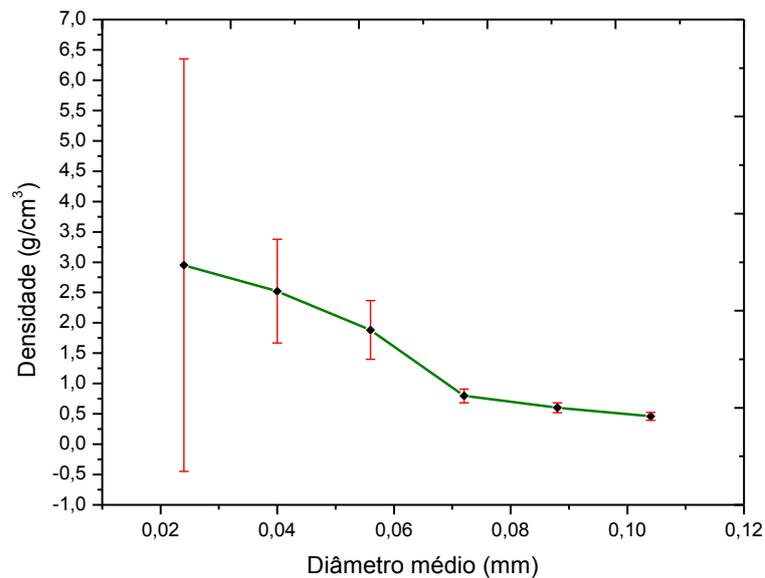


Figura 40: Variação da densidade média com o diâmetro para cada intervalo de fibras (Bevitori *et al.*, 2014).

Vale ressaltar que uma correlação hiperbólica, Equações (11) e (12) pode, na prática, permitir uma seleção de fibras de rami mais fortes, com diâmetros menores, para reforçar compósitos de polímeros com propriedades mecânicas melhoradas.

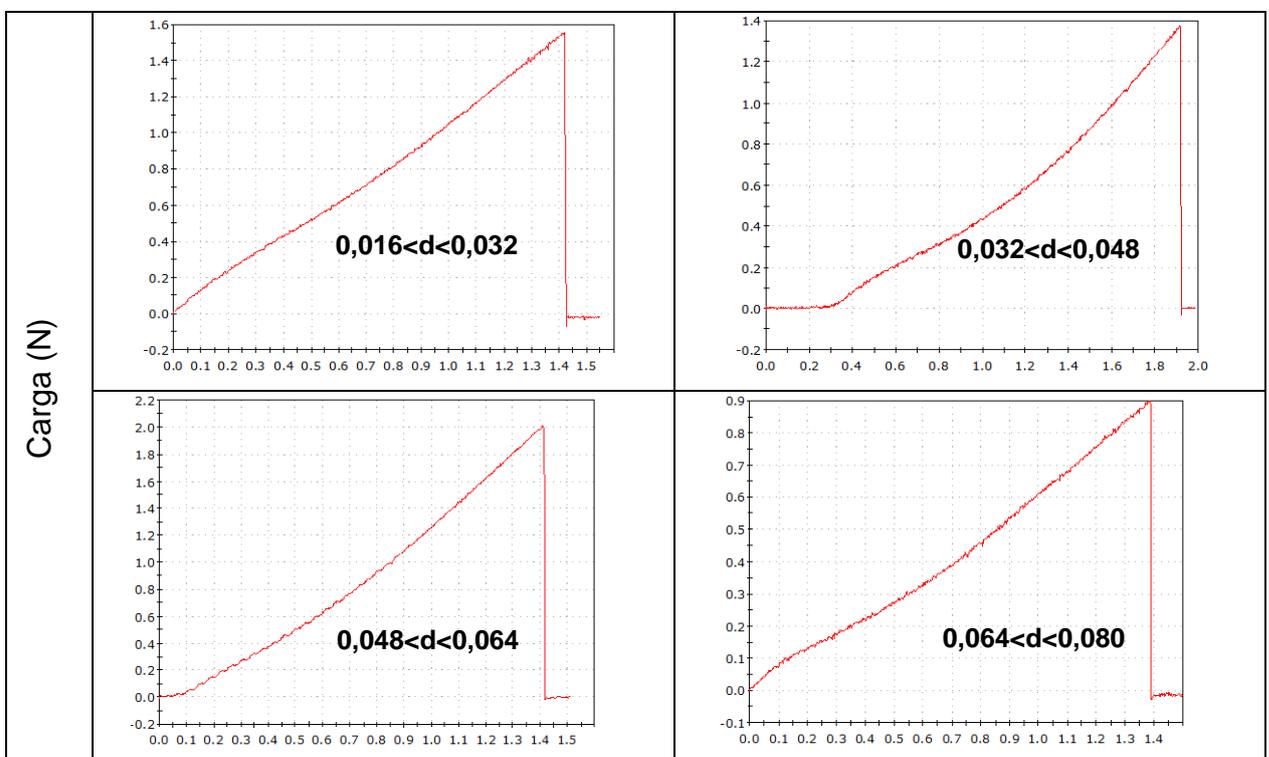
5.1.2. Ensaio de Tração da Fibra

Todas as fibras utilizadas para elaboração do histograma da Figura 37 foram individualmente ensaiadas sob tração a uma temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ em uma

máquina Instron Universal modelo 5582. Garras especiais de tração foram usadas para evitar tanto o deslizamento quanto danos das fibras. Os valores obtidos para o módulo de elasticidade das fibras foram interpretados por meio da estatística de Weibull, utilizando o programa de computador de análise de Weibull.

Para complementar esta investigação, a fratura de algumas fibras testadas foram fixadas com fita de carbono a um suporte metálico, banhadas a ouro e depois observadas por microscopia eletrônica de varredura, em um microscópio modelo Jeol JSM 6460 LV, operando a uma tensão de aceleração de 7 - 15 kV.

A partir dos dados obtidos a máquina Instron forneceu a representação gráfica de curvas de carga versus alongamento para cada intervalo de diâmetro, mostradas na Figura 41. Nestas curvas, deve notar-se que os gráficos de carga versus alongamento apresentam características comuns. As fibras de rami são consideradas como materiais frágeis, sem qualquer extensão plástica após o regime elástico. Além disso, a maioria das curvas apresenta evidência de serrilhas que se sugere que podem estar associadas com a ruptura parcial de fibrilas que compõem a fibra lignocelulósica. Vale ressaltar que as fibras mais finas são compostas de fibrilas relativamente menores, que resultam em comportamento mecânico superior.



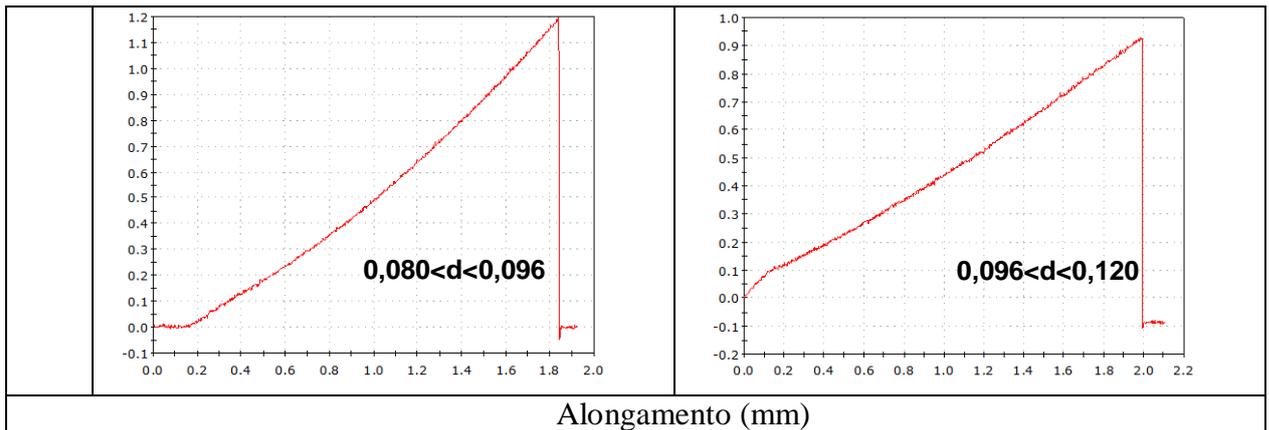


Figura 41: Gráficos típicos de carga versus alongamento de fibras de rami para os intervalos de diâmetro do histograma da Figura 37 (Bevitori *et al.*, 2012a).

A Tabela 13 apresenta os parâmetros de Weibull associado com a característica de análise estatística de cada intervalo de diâmetro. Nesta tabela, o parâmetro θ na análise estatística deste trabalho representa a resistência à tração característica. O parâmetro de ajuste de R^2 indica o grau de precisão da análise estatística.

Tabela 13: Parâmetros de Weibull relativos à resistência da fibra de rami em diferentes intervalos de diâmetro (Bevitori *et al.*, 2012a).

Intervalo de diâmetro (mm)	Módulo de Weibull β	Força Característica θ	Parâmetro de Ajuste R^2	Força média de tração (GPa)	Desvio (GPa)
0.016-0.032	2,7390	0,9486	0,9577	0,8440	0,3328
0.032-0.048	2,6000	0,6577	0,8649	0,5842	0,2413
0.048-0.064	2,1210	0,4181	0,9570	0,3703	0,1836
0.064-0.080	1,7620	0,2255	0,9728	0,2008	0,1177
0.080-0.096	1,9300	0,1748	0,8825	0,1550	0,0837
0.096-0.112	2,2280	0,1632	0,9084	0,1445	0,0686

Os resultados de tração, tais como os exemplificados na Figura 41 permitiram a avaliação da resistência à tração para cada fibra investigada. Estes valores foram analisados pelo método estatístico de Weibull, em cada um dos seis intervalos de diâmetro. A Figura 42 mostra os gráficos logarítmicos da confiabilidade versus parâmetros de localização, também conhecido como os gráficos Weibull. Nesta figura, os gráficos são unimodais com apenas uma reta cortando todos os pontos para um mesmo intervalo de diâmetro. Isto indica que as fibras de rami relacionadas

com cada um dos seis intervalos de diâmetro pertencem a um grupo com o mesmo comportamento mecânico.

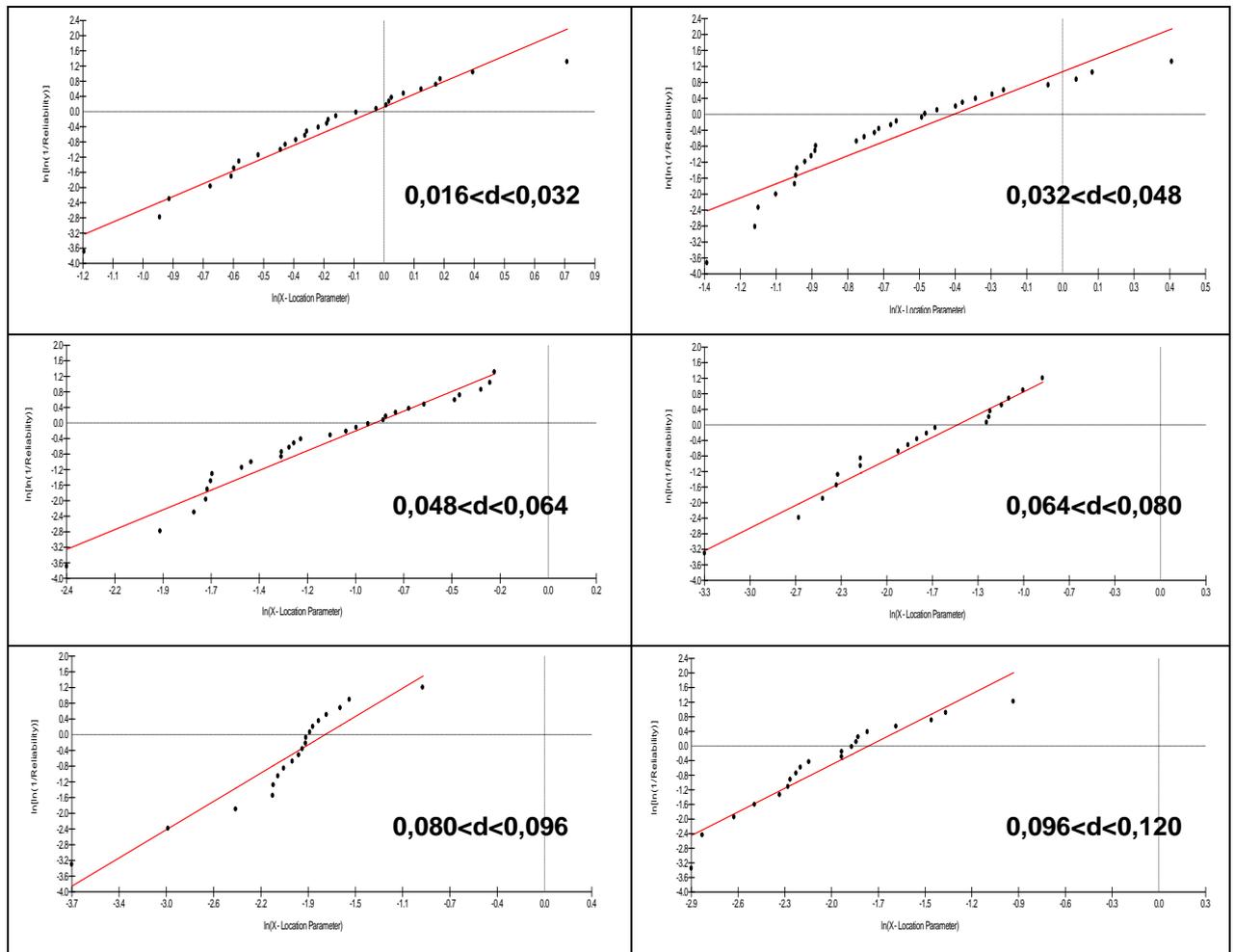


Figura 42: Gráficos de Weibull para os diferentes intervalos de diâmetro (Bevitori *et al.*, 2012a).

A Figura 43 apresenta a variação do módulo característico, com o diâmetro médio das fibras para cada intervalo de diâmetro. Nesta figura, existe uma tendência clara do módulo de Weibull característico variando de uma forma inversa com o diâmetro médio das fibras de rami. Em outras palavras, quanto mais fina a fibra, maior a tensão característica. Os valores correspondentes para o módulo de Weibull, β , e parâmetro de ajuste, R^2 , suportam estatisticamente a correlação inversa entre o módulo característico, θ , e o diâmetro médio, d . De fato, através de uma correlação matemática, uma equação hiperbólica foi encontrada para ajustar os dados da Figura 43.

$$\theta = 0,02591/d - 0,08433 \quad (13)$$

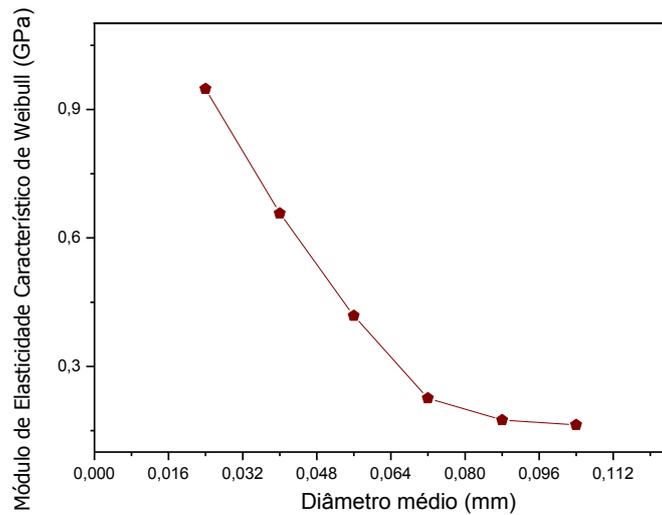


Figura 43: Variação do módulo de elasticidade característico com o diâmetro médio para cada intervalo de diâmetro (Bevitori *et al.*, 2012a).

Outro parâmetro de Weibull relevante é o módulo de elasticidade médio, \bar{E}_m , calculado para as fibras de rami e foi representado graficamente como uma função do diâmetro médio na Figura 44. Nesta figura, dentro das barras de erro associadas aos desvios-padrão, existe uma correlação hiperbólica inversa entre \bar{E}_m e d .

$$\bar{E}_m = 0,02307/d - 0,07591 \quad (14)$$

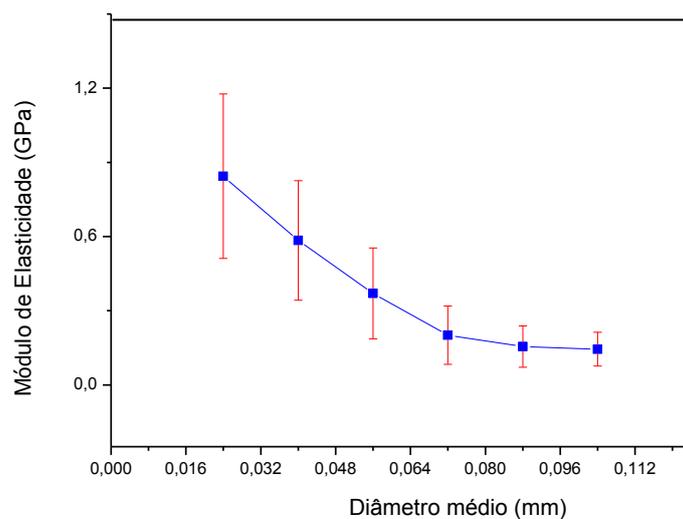


Figura 44: Variação do módulo de elasticidade com o diâmetro médio para cada intervalo de diâmetro (Bevitori *et al.*, 2012a).

Ao comparar as Equações (13) e (14), observa-se que ambas têm coeficientes matemáticos muito semelhantes. Sugere-se então que uma equação hiperbólica é de fato a melhor correlação estatística entre a resistência à tração da fibra de rami e seu diâmetro. Resultados semelhantes foram relatados recentemente para as fibras de sisal e curauá (Monteiro *et al.*, 2010a).

Após a ruptura analisou-se a fibra de rami através do microscópio eletrônico de varredura. A figura 45 mostra a ruptura obtida após o teste mecânico na máquina Instron, que forneceu evidências adicionais da relação da força obtida nos mecanismos de ruptura com o diâmetro da fibra. A Figura 45 (a) mostra uma fibra mais fina, e uma fratura mais uniforme associada com fibrilas menores, em contraste com a fibra com o diâmetro maior (Bevitori *et al.*, 2012a, Monteiro *et al.*, 2008a). A Figura 45 (b) mostra mais fibrilas, poros e defeitos na estrutura, obtendo então uma fratura heterogênea. Estas evidências na microestrutura indicam que existe uma possibilidade da fibra mais grossa romper prematuramente.

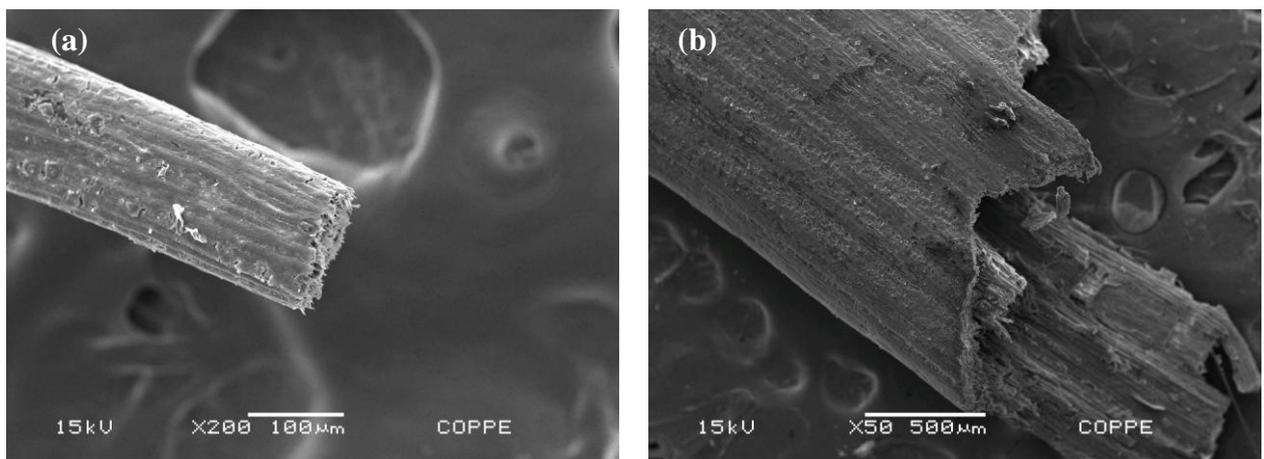


Figura 45: Micrografias da fratura de fibras de rami. (a) fibra mais fina $d = 0.0183$ mm e (b) fibra mais grossa $d = 0,1097$ mm (Bevitori *et al.*, 2012a).

5.1.3. Ensaio de Tração do compósito rami/poliéster

Na Figura 46 estão ilustradas curvas típicas de força versus alongamento de cada ensaio. As curvas são representativas, ilustradas para cada fração de volume de fibras de rami. Essas curvas foram obtidas diretamente a partir dos dados da máquina Instron. O aspecto comum a todas as curvas é de que o compósito apresenta pouca ou praticamente nenhuma deformação plástica. Existe uma pequena instabilidade no início da região linear, que representa o ajustamento dos

corpos de prova às garras de tração. A queda brusca no final desta região linear indica que os compósitos de fibras de rami são materiais relativamente frágeis.

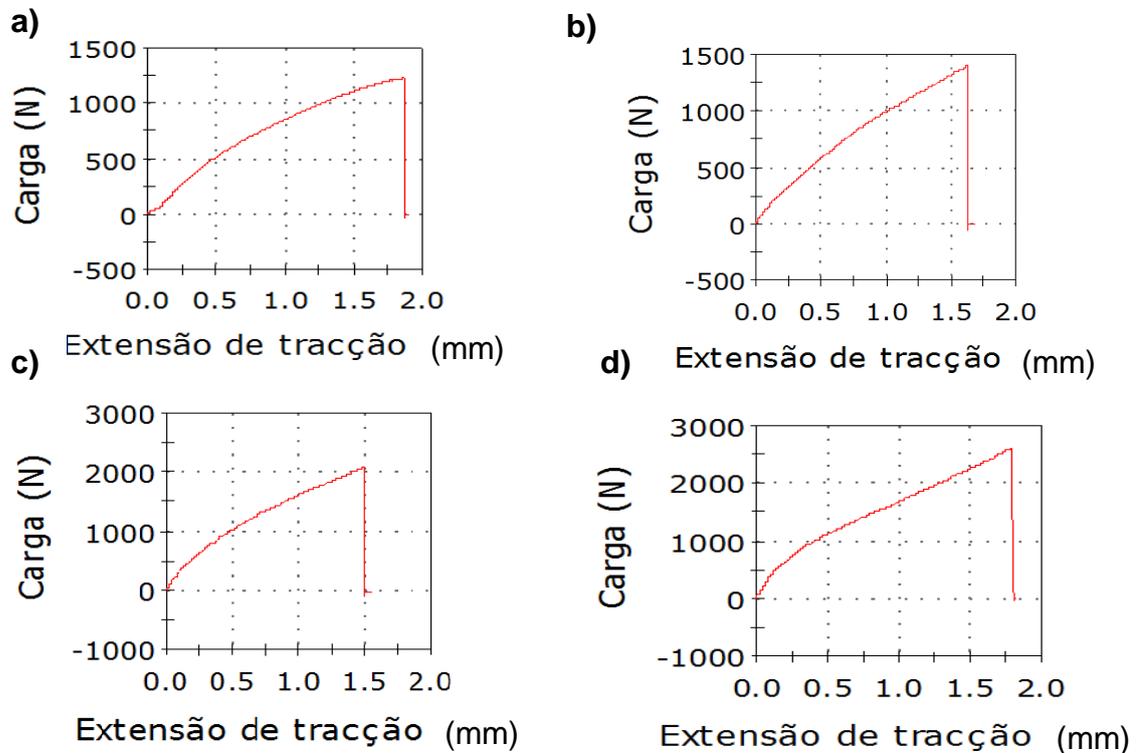


Figura 46: Curvas típicas de tração, força (N) versus alongamento (mm). (a) 0%; (b) 10%; (c) 20% e (d) 30% de volume de fibras (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2013).

Com base nos dados das curvas de força versus alongamento, calculou-se a tensão máxima e o módulo de elasticidade. A Tabela 14 mostra os valores médios dessas propriedades para as diferentes frações volumétricas de fibras de rami.

Tabela 14: Propriedades de tensão de compósitos de poliéster reforçados com fibras de rami (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2013).

Volume de fibras de rami (%)	Tensão máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação total (mm)
0	47,45 ± 14,46	0,86 ± 0,26	0,061 ± 0,024
10	48,40 ± 9,79	1,08 ± 0,07	0,045 ± 0,010
20	80,71 ± 12,10	1,50 ± 0,36	0,055 ± 0,010
30	76,43 ± 12,97	1,48 ± 0,18	0,052 ± 0,010

A Figura 47 mostra os gráficos de tensão máxima e módulo de elasticidade em função das diferentes frações volumétricas de fibras de rami. Nestas figuras pode-se notar que a resistência do compósito à tração aumenta consideravelmente com a

incorporação de fibra à matriz de poliéster. No entanto, a rigidez aumenta quando comparada à resina pura, porém o compósito de 20% de volume de fibra apresentou maior módulo de elasticidade em relação às demais frações volumétricas. Levando em consideração o erro experimental, pode-se adotar que tanto a tensão máxima quanto o módulo de elasticidade variam de forma aproximadamente linear em função da fração volumétrica de fibras.

Estes resultados indicam que a utilização de fibras de rami em compósitos de resina poliéster proporcionam um reforço considerável na resistência à tração destes materiais.

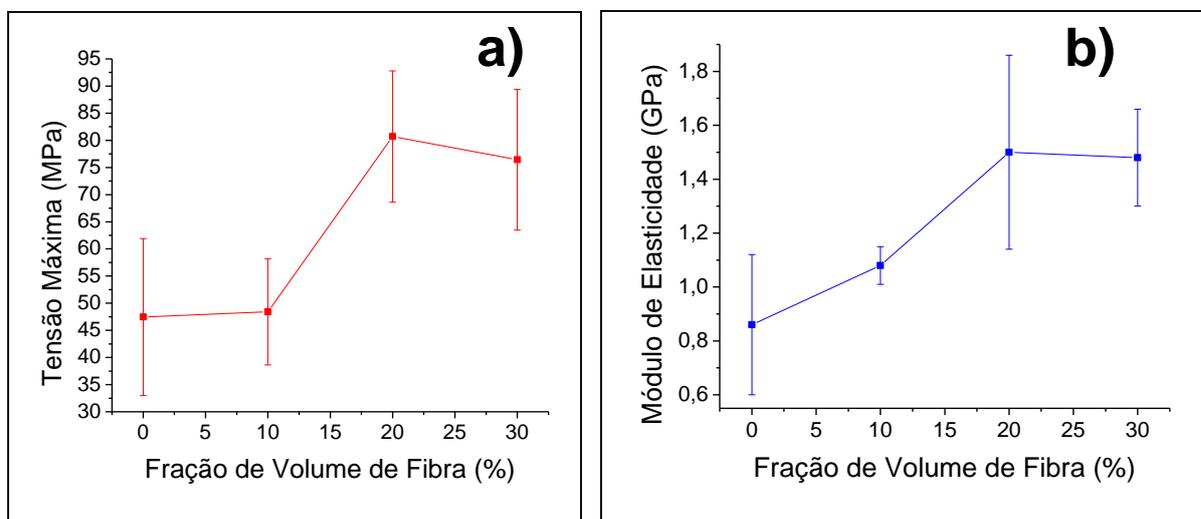


Figura 47: Variação da tensão máxima (a) e do módulo de elasticidade (b) em função da fração volumétrica de fibra de rami (Adaptado de Oliveira *et al.* 2013).

A análise da fratura dos corpos de prova foi realizada tanto por observação macroscópica quanto por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 48 ilustra o aspecto macroscópico das fraturas dos diferentes corpos de prova (0, 10, 20 e 30%).

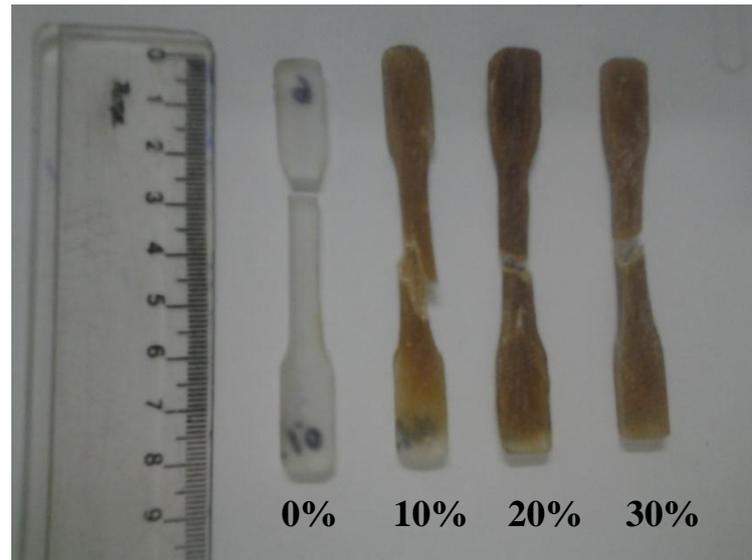


Figura 48: Corpos de prova após o ensaio de tração para cada fração volumétrica de fibra de rami incorporada à matriz poliéster (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2013).

A Figura 49 mostra fotomicrografias obtidas por MEV da resina pura e de um compósito reforçado com uma fração de 30% de fibra. Nesta figura, pode-se observar que para o corpo de prova com 0% de fibra ocorre propagação de poucas trincas, fazendo com que o corpo de prova rompa de maneira frágil. Para o compósito com 30% de fibra observa-se a propagação de trincas pela superfície da fibra, estando estas aderidas à matriz, o que justifica um aumento considerável sobre a resistência e rigidez dos compósitos.

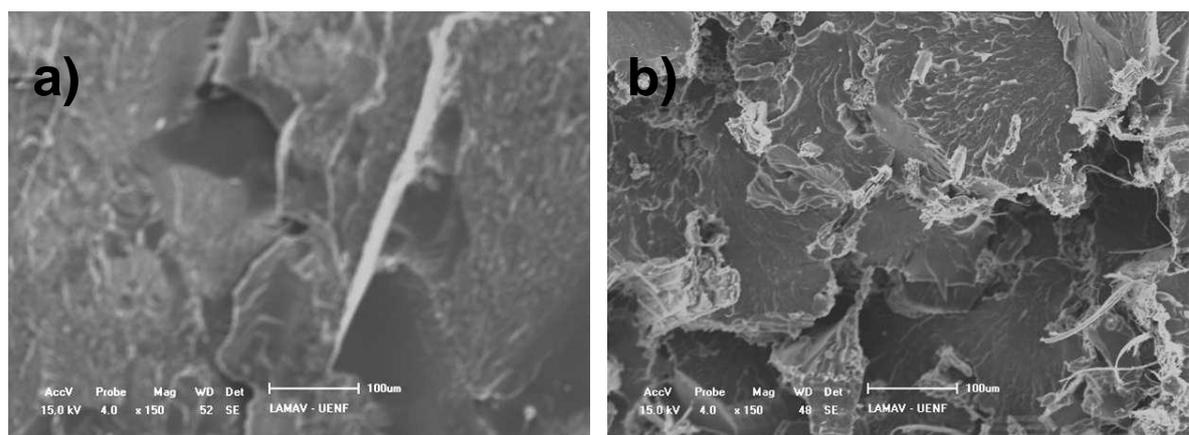


Figura 49: Fotomicrografias obtidas em MEV: (a) Superfície da resina poliéster pura; (b) Superfície do compósito de 30% rami/poliéster (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2013).

5.1.4. Ensaio de tração do compósito rami/epóxi

Os gráficos típicos de carga versus alongamento para o epóxi puro (0% de fibra) e os diferentes compósitos são exemplificados na Figura 50. Estas curvas foram registradas diretamente pelo programa instalado na máquina Instron. Eles revelaram que os compósitos de epóxi reforçados com fibras de rami apresentam deformação plástica limitada. Depois da região elástica, uma fratura súbita ocorre, indicando um comportamento frágil sob tração, tanto para o epóxi puro quanto para os compósitos de fibra de rami.

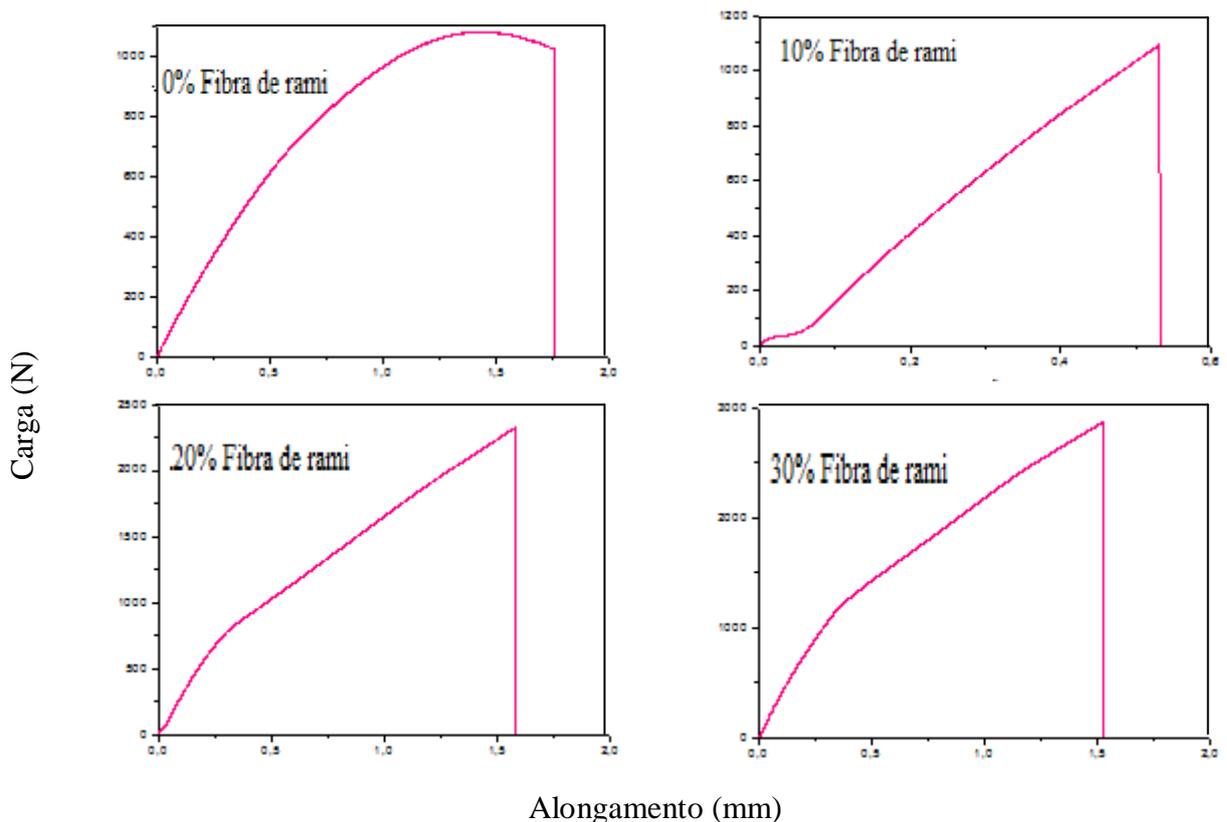


Figura 50: Gráficos típicos de carga versus alongamento para os compósitos de epóxi reforçados com diferentes frações volumétricas de fibra de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2013).

A Figura 51 ilustra a visão macroscópica da fratura das amostras. Observa-se que a fratura de todas as amostras tende a ser transversal ao eixo de tração. Nenhuma evidência macroscópica de participação da fibra de rami pode ser detectada. Isto aparentemente indica que o mecanismo de fratura para os compósitos reforçados com fibra de rami foi principalmente associado com a propagação de fissuras transversais através da matriz de epóxi quebradiça.

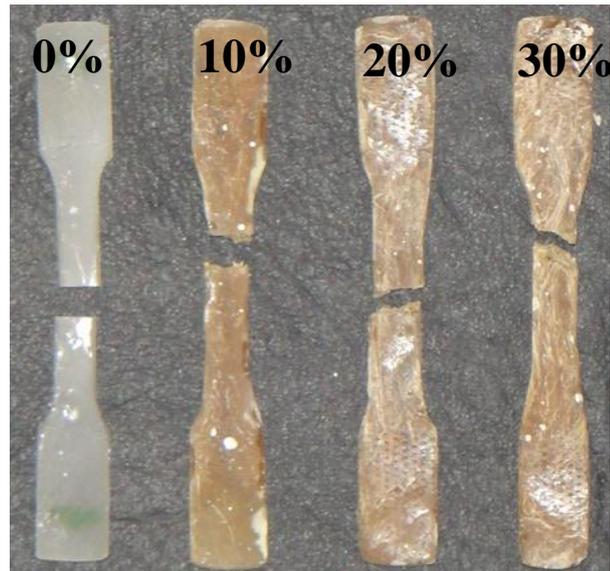


Figura 51: Visão macroscópica dos corpos de prova de matriz epóxi reforçados com diferentes frações volumétricas de fibra de rami, após o ensaio de tração (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2013).

A partir dos resultados da carga versus alongamento como mostrados na Figura 50, a resistência média à tração (tensão máxima), módulo de elasticidade e deformação total, foram avaliados para as diferentes frações volumétricas de fibras e são mostrados na Tabela 15. Nesta tabela, os dados indicam que a incorporação de fibras de rami, aumenta significativamente a resistência e a rigidez do compósito em comparação com os valores correspondentes para o epóxi puro. Em contraste, a ductilidade associada com a deformação total não é muito alterada.

Tabela 15: Propriedades de tração dos compósitos de epóxi reforçados com diferentes frações volumétricas de fibra de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2013).

Fração Volumétrica de fibra de rami (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação total (mm)
0	31.09 ± 8.51	0.75 ± 0.32	0.044 ± 0.011
10	32.68 ± 4.27	1.44 ± 0.20	0.023 ± 0.0057
20	59.45 ± 9.08	1.39 ± 0.24	0.045 ± 0.014
30	60.80 ± 16.69	1.22 ± 0.21	0.049 ± 0.0068

A Figura 52 mostra os resultados gráficos para a variação da resistência à tração e o módulo de elasticidade com as diferentes frações de volume de fibras de rami. Nesta figura pode-se notar que tanto a força, Figura 52 (a), quanto o módulo de elasticidade, a Figura 52 (b), variam dentro das margens de erro em um modo

quase linear. Este comportamento caracteriza um forte efeito de reforço das fibras de rami à matriz de epóxi. Na verdade, este reforço representa um aumento de praticamente o dobro na resistência e no módulo de elasticidade para o compósito com 30% fibra de rami em comparação com o epóxi puro. Apesar de não ser tão expressiva, a deformação total também aumenta para os compósitos de fração volumétrica de 20 e 30%, conforme ilustrado na Tabela 15.

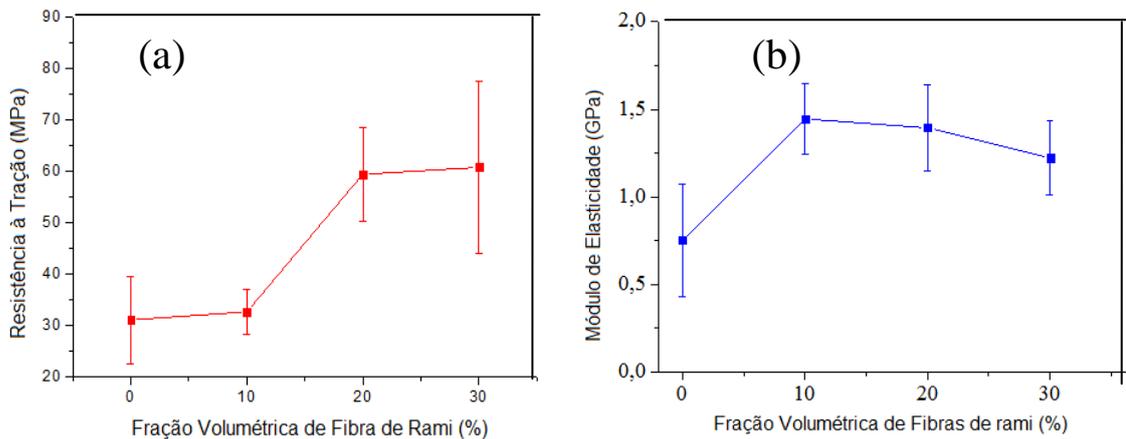


Figura 52: Variação da resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) com diferentes frações volumétricas de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2013).

Assim como já foi observado na micrografia da Figura 49 a resina pura e o compósito possuem comportamento semelhante. O epóxi puro possui uma fratura com “marcas de rio”, que são associadas à propagação das trincas, e estas fissuras são responsáveis pela ruptura final da amostra de epóxi puro, como observado na Figura 53 (a). Já o compósito com 30% de fibra de rami possui uma distribuição uniforme de fibras por toda a matriz epóxi, como se vê na Figura 53 (b). Existem algumas evidências de desprendimento das fibras, sendo estas arrancadas da matriz. As fibras agem como barreira à propagação de trincas. Melhores resultados para a resistência a tração e módulo de elasticidade podem ser encontrados se poros e defeitos puderem ser evitados na confecção dos corpos de prova.

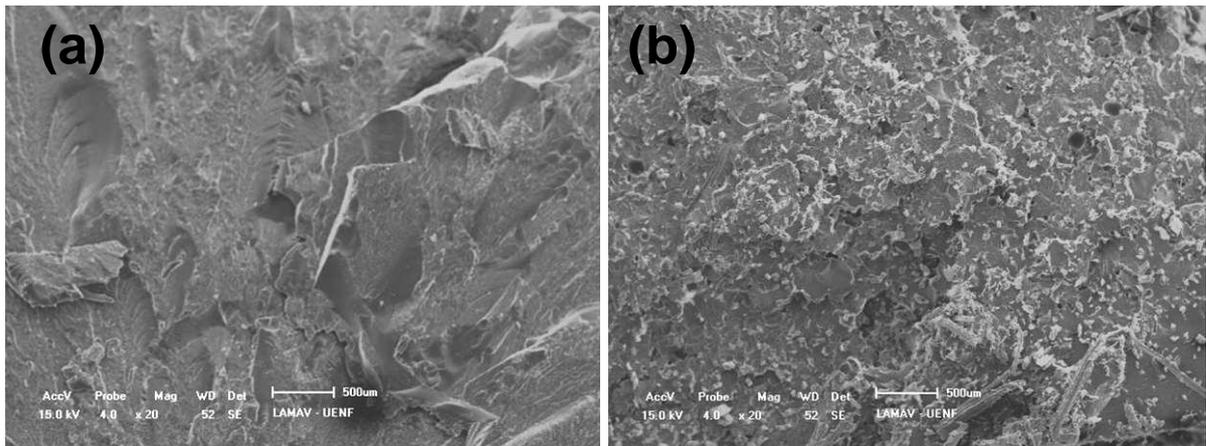


Figura 53: Fotomicrografias obtidas em MEV: (a) Superfície da resina epóxi pura; (b) Superfície do compósito de 30% rami/epóxi (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2013).

5.1.5. Análise térmica da fibra de rami

A estabilidade térmica da fibra de rami, com diâmetros diferentes: fibras finas (0,02-0,04 mm), médias (0,10-0,12 mm) e grossas (0,18-0,20 mm) foi medida pela perda de peso durante as análises de TGA e DTG com o aumento da temperatura sob atmosfera de oxigênio (O_2) e é representada na Figura 52, para os diferentes diâmetros. Nesta figura são mostrados dois conjuntos de curvas, TGA e DTG. As curvas tendem a coincidir com os diferentes diâmetros correspondentes. Isto indica que a variação do diâmetro da fibra de rami não afeta as propriedades térmicas avaliadas por análise TGA / DTG.

Levando-se em conta a variação da perda de massa com a temperatura nas curvas de TGA, uma perda suave de aproximadamente 10% ocorre até 200 °C. Em seguida, uma perda maior, de cerca de 55% ocorre de 200 a 400 °C. Depois disso, uma perda contínua de cerca de 15% ocorre a partir de 400 até 700 °C, quando menos do que 20% da massa permaneceram aparentemente inalterada. Isto é possivelmente devido a cinzas resultantes de reações de oxidação. A dependência da temperatura da DTG, ou seja, a derivada das curvas de TGA forneceu informações adicionais sobre possíveis eventos responsáveis pelos estágios distintos de perda de massa das fibras de rami.

Como acima mencionado, as curvas DTG, Figura 54, a partir de fibras de rami, com diâmetros diferentes, não mostram distinção apreciável que se relacionam como efeito do diâmetro. Em termos de dependência da temperatura, existe um evento inicial, com picos a cerca de 60 °C, que podem ser associados com a liberação de água relacionados à umidade absorvida pelas fibras de rami. Os picos

mais proeminentes ocorrem em torno de 325 °C, em associação com a maior perda de massa por TGA de 200 a 400 °C, pode ser atribuída à degradação térmica da estrutura lignocelulósica das fibras de rami. De fato, as reações de degradação de fibras de curauá foram encontradas aproximadamente na mesma faixa de temperatura, entre 220-350 °C (Tomczak *et al.*, 2007).

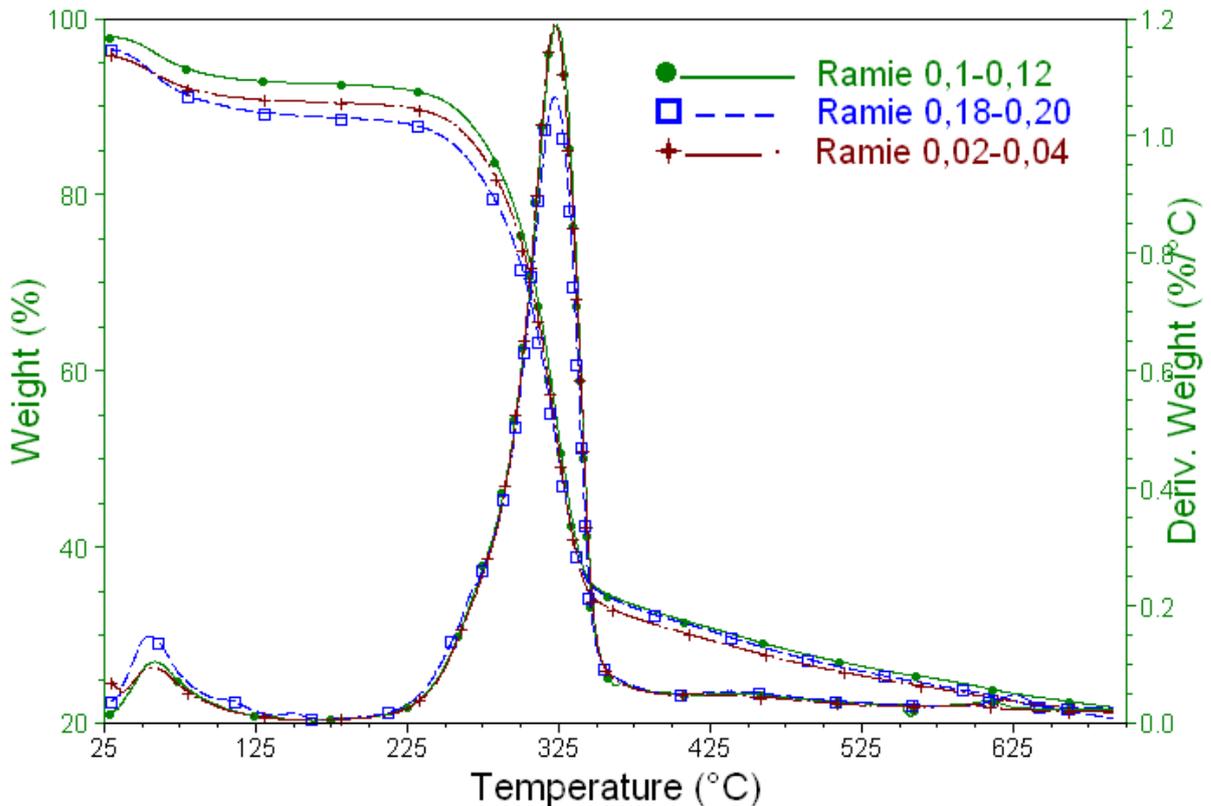


Figura 54: Curvas de TGA para as fibras de rami com diferentes intervalos de diâmetro (Adaptado de Rodriguez *et al.*, 2011).

A Figura 55 mostra as curvas DSC para as diferentes amostras de rami: fibras finas (0,02-0,04 mm), médias (0,10-0,12 mm) e mais grossas (0,18-0,20 mm). Estas curvas apresentam diferenças aparentes na amplitude, mas a mesma temperatura de cerca de 120 °C durante os picos endotérmicos. Estes picos são semelhantes aos encontrados na análise DSC de fibras de piaçava em 125,2 °C (Nascimento *et al.*, 2010). Aparentemente, os picos encontrados por fibras lignocelulósicas em torno dessa temperatura correspondem à perda de água de constituição da estrutura da celulose. Além de piaçava (Nascimento *et al.*, 2010), resultado comparável também foi encontrado para a fibra de curauá (Caraschi *et al.*, 1999). As diferenças aparentes encontrados na amplitude dos picos de DSC na Figura 55, em princípio, podem indicar valores distintos de calor absorvido para diferentes diâmetros de

fibras de rami. No entanto, não há nenhuma variação consistente na amplitude, que pode ser associado com a perda de água relacionado com o calor.

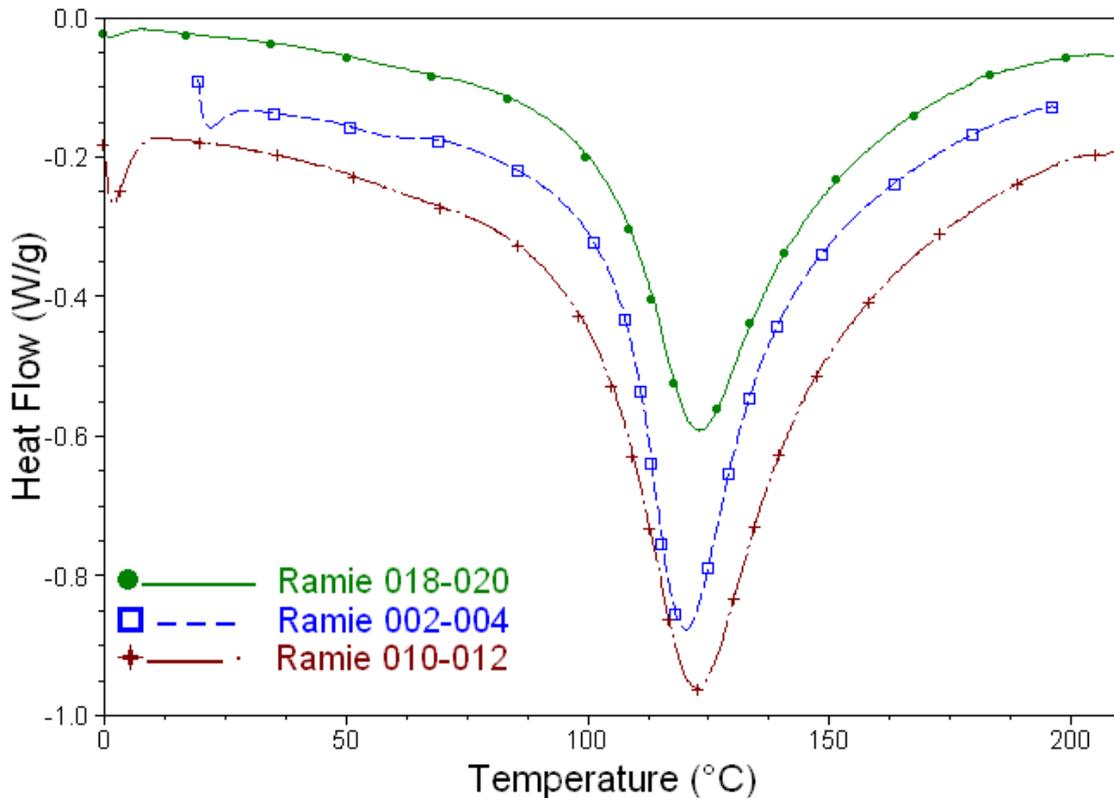


Figura 55: Curvas de DSC para as fibras de rami com diferentes diâmetros (Adaptado de Rodriguez *et al.*, 2011).

5.1.6. Análise térmica do compósito rami/poliéster

Resultados termogravimétricos do poliéster puro e dos compósitos reforçados com fibras de rami são apresentados e discutidos em seguida. A Figura 56 mostra as curvas de TGA / DTG para a resina poliéster puro obtido após cura a temperatura ambiente durante um dia. Nesta figura, deve-se notar que a curva de TGA mostra uma diminuição ligeira, o que corresponde a 5% de perda de massa, em um primeiro estágio de até cerca de 250 °C. Este é seguido por um segundo estágio de até cerca de 450 °C em associação com a maior perda de peso, o que é acima de 95% do peso da amostra total. Sob temperaturas ainda mais elevadas, de 450 a 800 °C, é observada uma perda de peso em um terceiro estágio, observando-se um lento declínio correspondente a 4,3% da amostra na Figura 56.

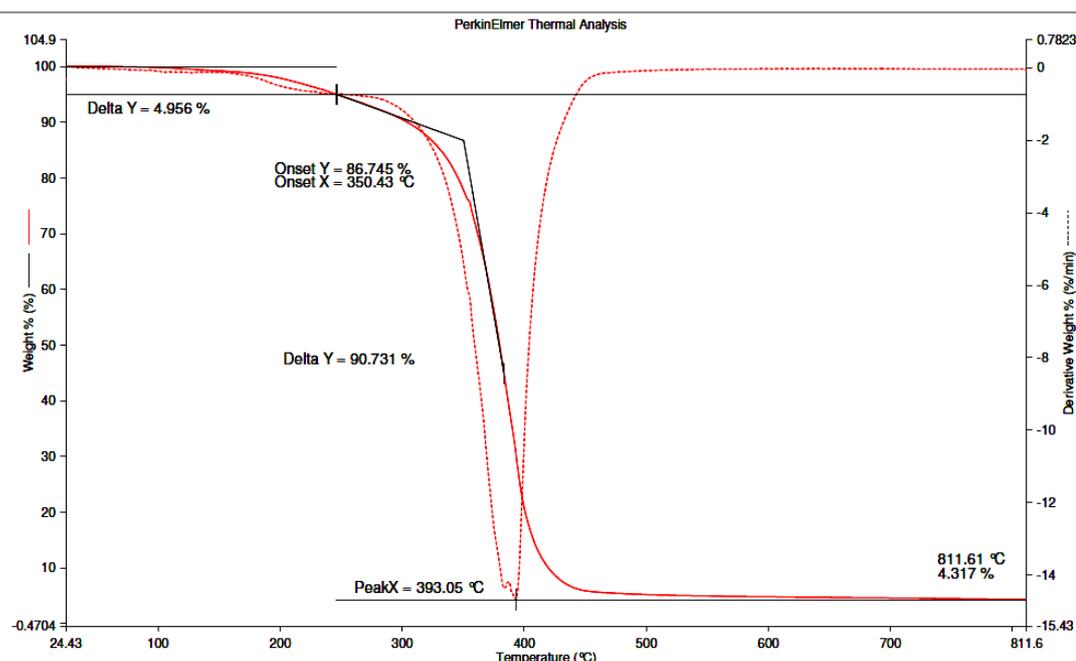


Figura 56: Curvas de TGA/DTG para a resina poliéster
(Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012b).

A curva de DTG na Figura 56 exibe apenas um pico simétrico e uniforme relacionado a uma taxa máxima de perda de massa em 393^o C. Tal pico bem definido é típico das resinas poliméricas puras que também estão associados com uma quantidade relativamente pequena de resíduos de alta temperatura. Em polímeros puros, este pico único na curva DTG está relacionado com o principal mecanismo de decomposição térmica de degradação da cadeia macromolecular ou despolimerização. Os parâmetros termogravimétricos obtidos a partir das curvas TG/DTG da Figura 56 são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros termogravimétricos da resina poliéster pura e compósitos, com até 30% em volume de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012b).

Amostra	Pico da mistura inicial (°C)	Início do segundo estágio (°C)	Ombro do pico do segundo estágio (°C)	Pico principal do segundo estágio (°C)	Resíduo final (%)
Resina poliéster pura	-	353	-	393	4.3
Compósito rami/poliéster 10%	123	327	357	358	10.1
Compósito rami/poliéster 20%	120	213	353	387	9.1
Compósito rami/poliéster 30%	100	305	348	384	12.6

As figuras 57 a 59 mostram as curvas de TG / DTG para os compósitos com matriz de poliéster reforçados com 10, 20 e 30% em volume de fibras de rami, respectivamente. Os principais parâmetros termogravimétricos obtidos a partir destas curvas estão também listados na Tabela 16. Os resultados apresentados nas Figuras que seguem, em conjunto com os valores da Tabela 16, revelam diferenças sensíveis no que diz respeito aos resultados correspondentes na Figura 56 para a resina poliéster, que serve como matriz dos compósitos. Diferente do poliéster puro, a primeira fase nos compósitos, até 250 °C apresenta pequenos picos entre 100 e 123 °C em associação com a perda de massa variando de 4,1-6,1%, com a inclusão de fibras de rami. Estes picos iniciais, a temperaturas mais baixas são característicos de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais e são atribuídos à liberação de água adsorvida sobre a superfície de todas as fibras lignocelulósicas (Sgriccia *et al.*, 2007, Mothé *et al.*, 2004, Ferreira *et al.*, 2010, Mwaikambo *et al.*, 2000).

Outra diferença relevante entre o poliéster puro e os compósitos refere-se ao início do segundo estágio na curva TGA associado com a maior perda de massa. Conforme apresentado na Tabela 16, este estágio nos compósitos mostra uma variação de temperatura decrescente 327-305 °C em função do aumento da fração em volume de fibras de rami. A razão para esta redução da temperatura no início da segunda fase, o que é tecnicamente aceito como o limite de estabilidade dos compósitos, é atribuído ao processo de decomposição térmica da fibra de rami.

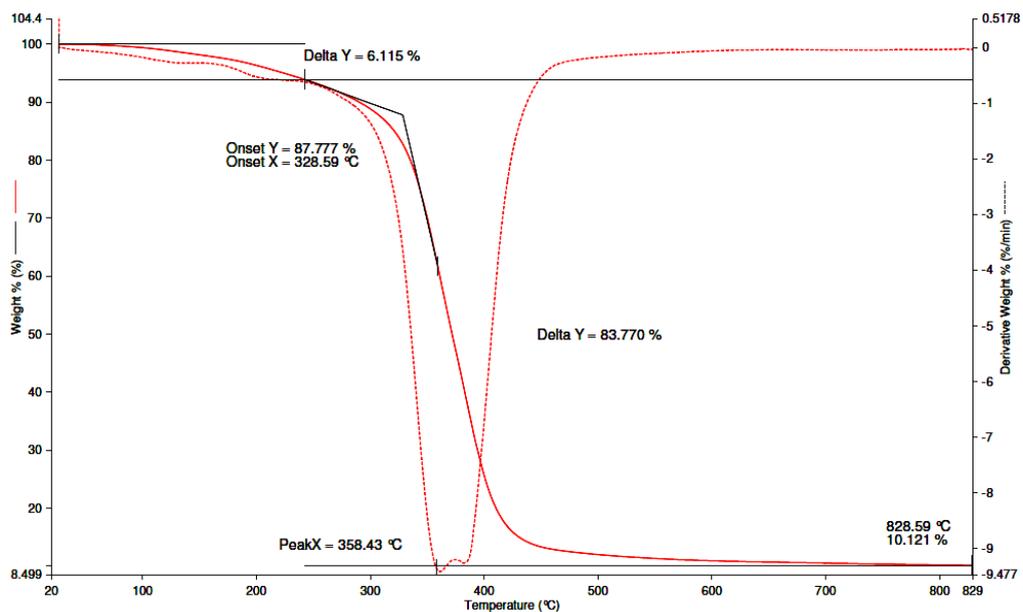


Figura 57: Curvas de TG/DTG para o compósito de poliéster reforçado com 10% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012b).

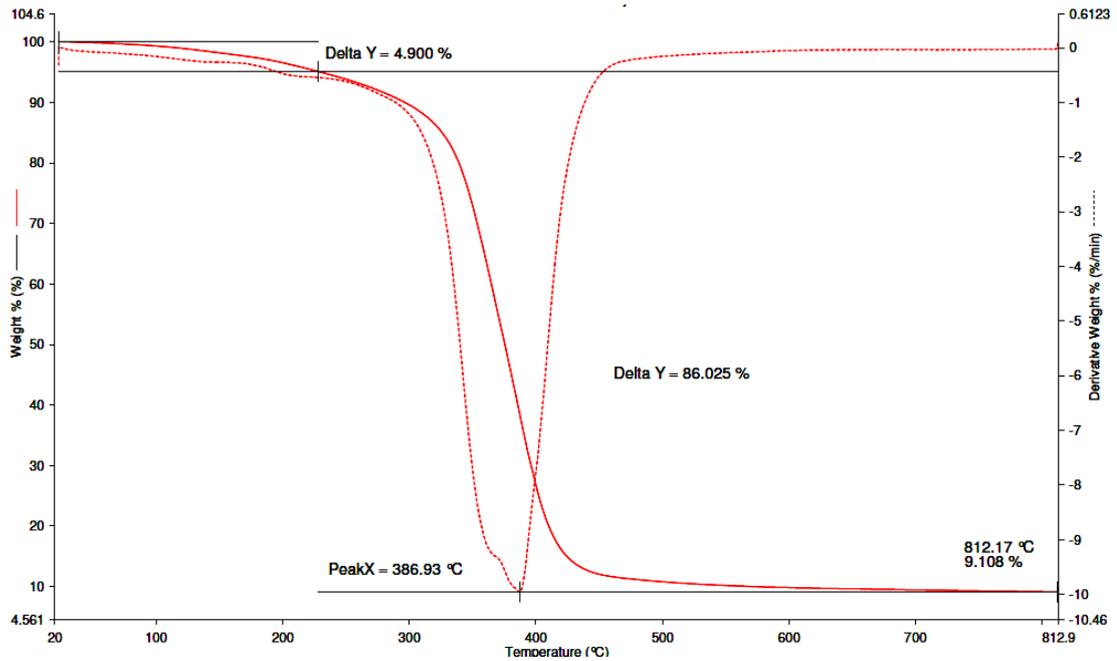


Figura 58: Curvas de TG/DTG para o compósito de poliéster reforçado com 20% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012b).

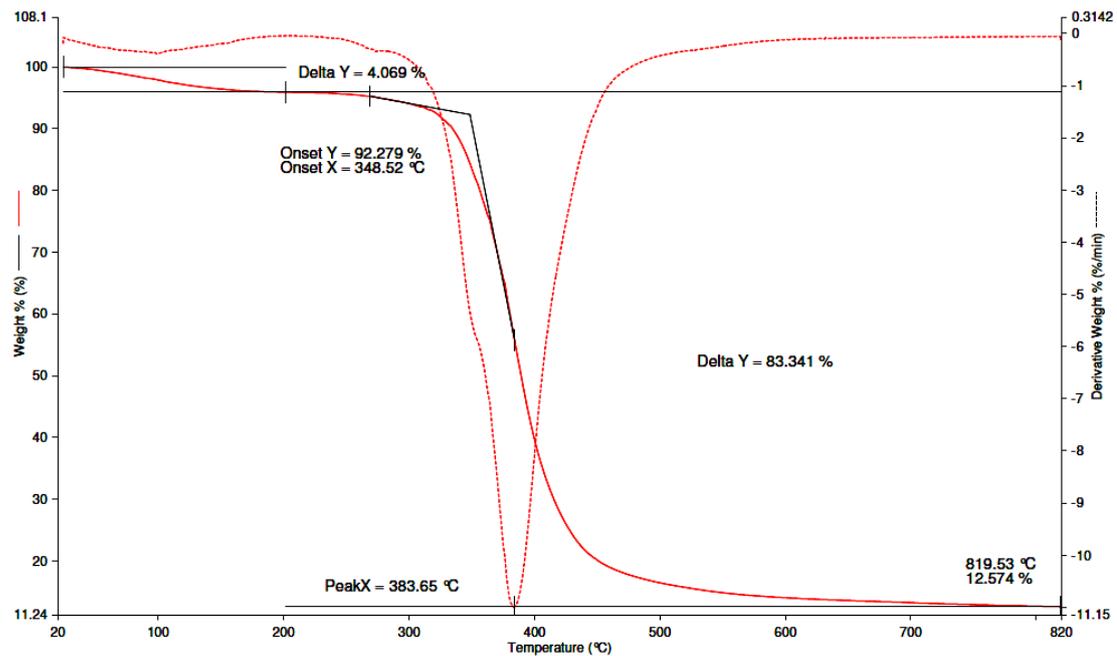


Figura 59: Curvas de TG/DTG para o compósito de poliéster reforçado com 30% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012b).

Na verdade, como qualquer fibra lignocelulósica, a fibra de rami começa a sua decomposição térmica da lignina, a temperaturas tão baixas como 220 °C. Em cerca de 300-400 °C, esta decomposição é maximizada. Sugeriu-se então que a

degradação da lignina da fibra de rami seja responsável pelo limite de estabilidade térmica do compósito.

Outro aspecto termogravimétrico importante dos compósitos apresentados nas Figuras 57 a 59 é a existência de ombros nos picos nas curvas de DTG. A curva DTG poliéster puro na Figura 56 não mostra um ombro antes do pico principal. Em contraste, os ombros são exibidos nos compósitos, e a temperatura diminui de 357-350 °C, com o aumento da fração volumétrica de fibras de rami. Estes picos ombro são atribuídos à decomposição de hemicelulose (Yu *et al.*, 2009). Um pico principal na curva DTG é observado não só para o poliéster puro, a 393 °C na Figura 56, mas também a outras temperaturas de 358-386 °C para os compósitos nas Figuras 57 a 59. Este pico principal é associado com a decomposição do poliéster, e é aparentemente afetado pela presença de fibras de rami. Para as fibras de rami isoladas, o pico principal da DTG é atribuído à degradação da celulose (Yu *et al.*, 2009). Propõe-se que os as macromoléculas de celulose das fibras degradam e, conseqüentemente, contribuem para diminuir a estabilidade térmica do material compósito.

Como um último ponto a ser discutido, a introdução de fibras de rami, como apresentado na Tabela 16, aumenta a quantidade de resíduos sob altas temperaturas de 4,3% no poliéster puro, Figura 56, para 9,1-12,6%, nos compósitos, Figuras 57 a 59. Isto pode ser atribuído à participação de matéria orgânica predominantemente formada no processo de pirólise de fibra de rami (Yu *et al.*, 2009).

5.1.7. Análise térmica do compósito rami/epóxi

A Figura 60 mostra as curvas TGA / DTG para o epóxi puro DGEBA / TETA obtido após cura à temperatura ambiente durante um dia. Nesta figura deve-se notar que a curva de TGA apresenta uma primeira fase quase horizontal até cerca de 250 °C associado com praticamente nenhuma perda de massa. Em seguida há um segundo estágio de até cerca de 500 °C em associação com a maior perda de massa, acima de 90% do peso total da amostra. Sob temperaturas ainda mais elevadas, de 500 a 800 °C há um terceiro estágio, com lento declínio, correspondente a 8,3% da amostra. As curvas de DTG exibem um único pico, simétrico e uniforme, relacionado com uma taxa máxima de perda de massa a 399°C. Esta característica marcante do pico é típica das resinas poliméricas puras.

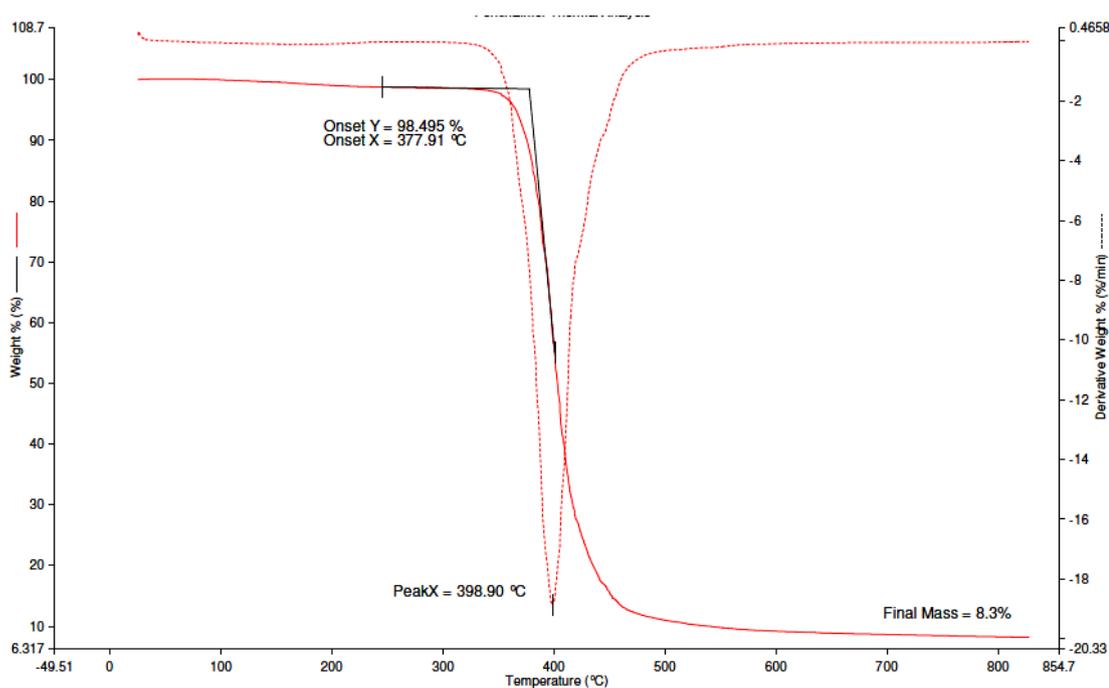


Figura 60: Curvas TG/DTG da resina epóxi pura (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012c).

Os parâmetros termogravimétricos obtidos a partir das curvas de TGA / DTG na Figura 60 são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Parâmetros termogravimétricos para a resina pura e os compósitos poliméricos (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012c).

Amostra	Pico da mistura inicial (°C)	Início do segundo estágio (°C)	Ombro do pico do segundo estágio (°C)	Pico principal do segundo estágio (°C)	Resíduo final (%)
Resina epóxi pura	-	378	-	399	8.3
Compósito rami/epóxi 10%	75	326	357/388	410	14.1
Compósito rami/epóxi 20%	64	328	360	419	14.2
Compósito rami/epóxi 30%	82	323	356	417	16.9

As figuras 61 a 63 mostram as curvas de TGA e DTG para os compósitos com matriz epóxi reforçados com 10, 20 e 30% em volume de fibras de rami, respectivamente. Os principais parâmetros termogravimétricos obtidos a partir destas curvas estão também listados na Tabela 17. Os resultados apresentados nas Figuras mostram que diferente do epóxi puro, a primeira fase nos compósitos, até 250 °C apresenta pequenos picos entre 64 e 82 °C, em associação com uma perda

de massa apreciável que aumenta de 3,3-6,9% de acordo com a quantidade de fibras de rami. Estes picos iniciais são considerados como um limite para a estabilidade térmica dos compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas, mas também são atribuídos à liberação de água que é adsorvida pela superfície das fibras naturais.

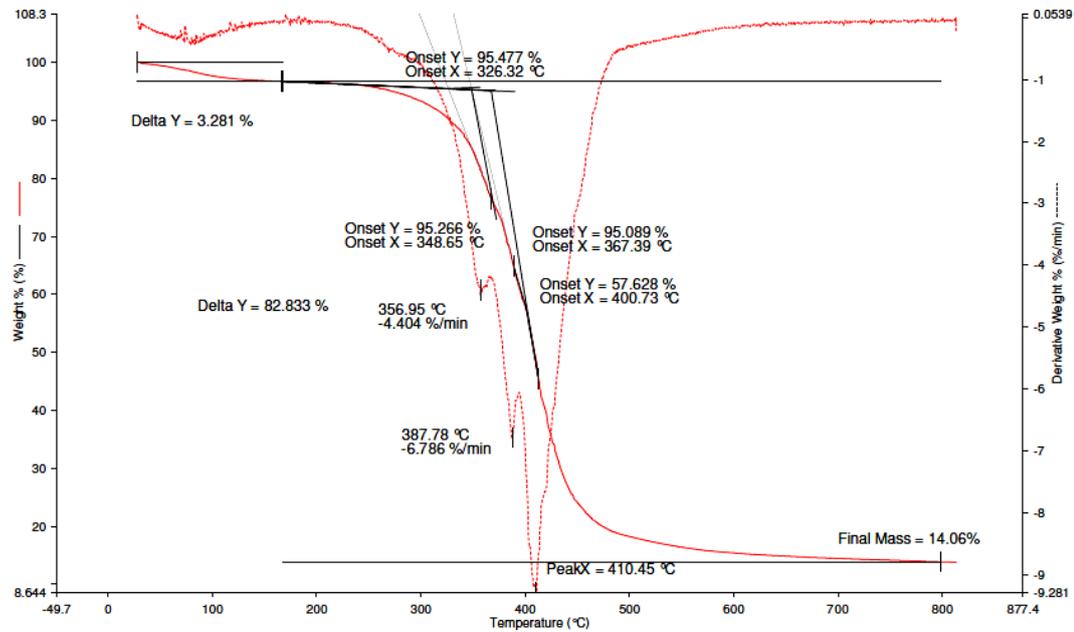


Figura 61: Curvas de TG/DTG para o compósito de epóxi reforçado com 10% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012c).

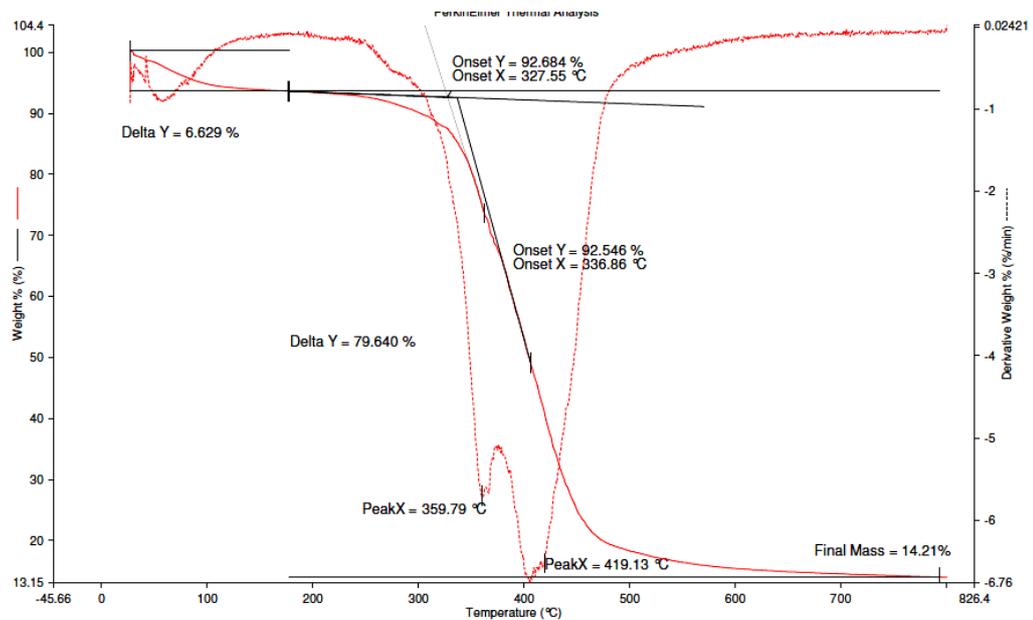


Figura 62: Curvas de TG/DTG para o compósito de epóxi reforçado com 20% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012c).

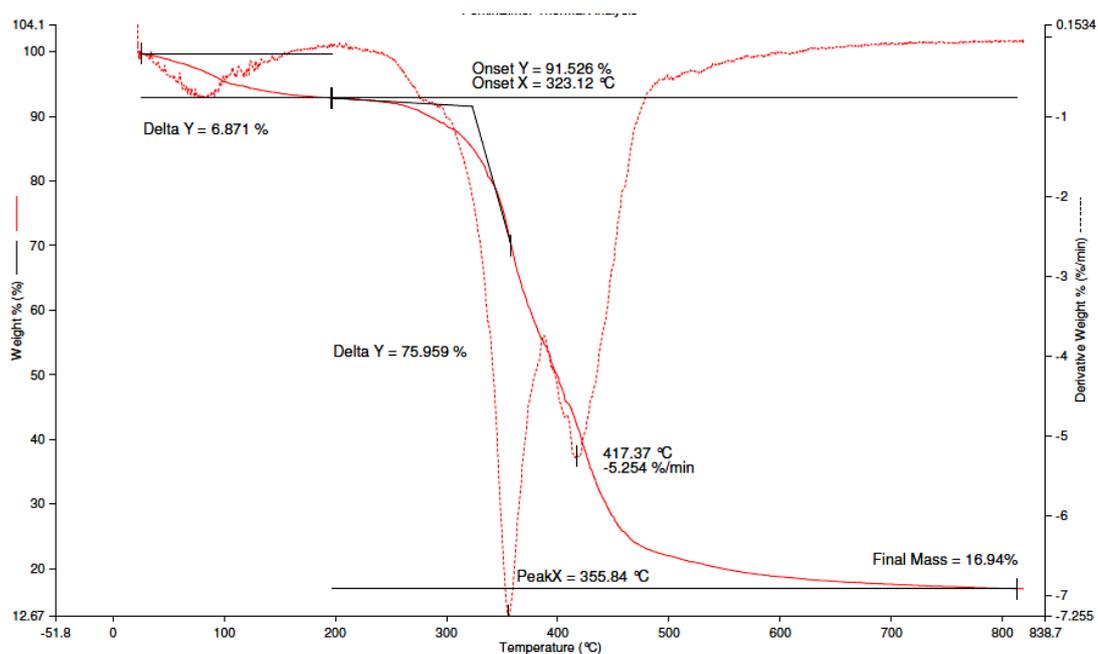


Figura 63: Curvas de TG/DTG para o compósito de epóxi reforçado com 30% de fibras de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2012c).

Outra diferença relevante entre o epóxi puro e os compósitos refere-se ao início do segundo estágio na curva TGA associada com a maior perda de massa, até cerca de 500°C. Conforme apresentado na Tabela 17, o pico do epóxi puro pode ser observado a 378°C, que é uma temperatura significativamente mais alta do que dos compósitos, que varia entre 323-328°C. Comportamento semelhante foi relatado por Yu *et al.*, para compósitos poliácidos de matriz láctico reforçados com fibras curtas de rami. A razão para esta redução da temperatura de início da segunda fase está atribuída com o processo de decomposição térmica da fibra, que é considerado o limite de estabilidade térmica do compósito. Como já foi observado na análise térmica do compósito com matriz poliéster o rami começa a sua decomposição térmica pela lignina, a temperaturas baixas, como cerca 220°C. Em cerca de 300-400°C, esta decomposição é maximizada. O limite de estabilidade térmica de compósitos de epóxi reforçado com fibras de rami pode ser determinado pela temperatura de início da segunda fase na curva TG como listados na Tabela 17.

Resultados anteriores de análise térmica da fibra de rami estudados por Rodriguez *et al.*, mostraram que a fibra de rami isolada termicamente é menos resistente do que as resinas epóxi e poliéster puras e seus respectivos compósitos, apresentados nas Tabelas 16 e 17.

Um aspecto importante a ser discutido é que o compósito de epóxi reforçado com 10% de fibras de rami, Figura 61, mostra dois picos ombro distintos em sua curva de DTG. O primeiro pico, a 357°C pode ser atribuído à decomposição térmica de hemicelulose. Picos semelhantes em 360 e 356°C são também observados nas Figuras 62 e 63, para os compósitos de 20 e 30% de fibras de rami, respectivamente. Por outro lado, um segundo pico ombro em 388°C na Figura 61 para o compósito com 10% de fibra de rami é provavelmente devido à decomposição da celulose, que não foram verificados para os compósitos de 20 e 30% de fibras.

Um pico principal é observado na curva DTG não só para o epóxi puro, a 399°C na Figura 60, mas também a temperaturas mais elevadas 410-419°C para os compósitos das Figuras 61-63. Este pico principal associado com a decomposição do epóxi é aparentemente afetado pela presença de fibras de rami, pois as macromoléculas de celulose de fibra interagem com o epóxi e aumentam a estabilidade térmica do material.

Como observado também no compósito de matriz poliéster a introdução de fibras de rami aumentam a quantidade de resíduos, de 8,3%, no epóxi puro para 14,1-16,9% em compósitos. Isto resulta em menor perda de massa no segundo estágio dos compósitos e pode ser atribuído à participação de matéria orgânica predominantemente formada no processo de pirólise de fibra de rami.

5.1.8. Análise fotoacústica da fibra de rami

A Figura 64 apresenta uma das curvas típicas de variação da fase ϕ do sinal fotoacústico com sua frequência f . Vale aqui mencionar que a fase do sinal é a diferença de fase entre o sinal gerado e o detectado. Por sua vez, a frequência colocada como variável independente na Figura 64 é a frequência de modulação do laser.

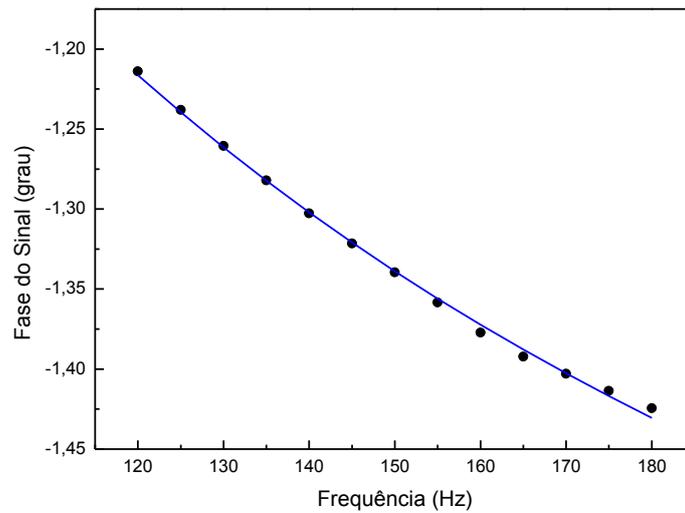


Figura 64: Variação da fase ϕ do sinal fotoacústico com a frequência f para a fibra de rami (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2011).

Na Figura 64, os pontos pretos representam os dados experimentais enquanto a linha contínua corresponde à curva de melhor ajuste para a trajetória destes pontos experimentais. Considerando-se que a espessura de cada amostra é de $\ell_s = 0.5\text{mm}$, a difusividade térmica, baseada na Equação (10), foi determinada como:

$$\alpha_s = (0,4 \pm 0,1) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (15)$$

Tendo em vista a evolução com o tempo da amostra de rami quando a iluminação com laser é apagada, construíram-se curvas experimentais como a exemplificada na Figura 65. Nesta figura, os pontos indicados por círculos abertos correspondem aos dados experimentalmente obtidos. Por outro lado, a linha contínua representa a curva de melhor ajuste matemático para a trajetória dos pontos experimentais. Esta linha contínua foi calculada considerando-se as seguintes equações:

$$\Delta T = \left(\frac{I_0 \tau}{\ell_s \rho c_p} \right) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (16)$$

onde I_0 é a intensidade do laser incidente sobre a amostra e

$$\tau = \ell_s \rho c_p (2H) \quad (17)$$

é conhecido como o tempo de aumento da temperatura (“rise temperature time”), no qual:

$$H = 4\sigma T_o^3 \quad (18)$$

é denominado o coeficiente de transferência de calor irradiado, e se compõem da constante de Stefan-Boltzmann, σ , bem como da temperatura ambiente T_o . Utilizando-se o valor de τ , como um parâmetro ajustável na curva da Figura 65, a capacidade térmica específica pode ser obtida.

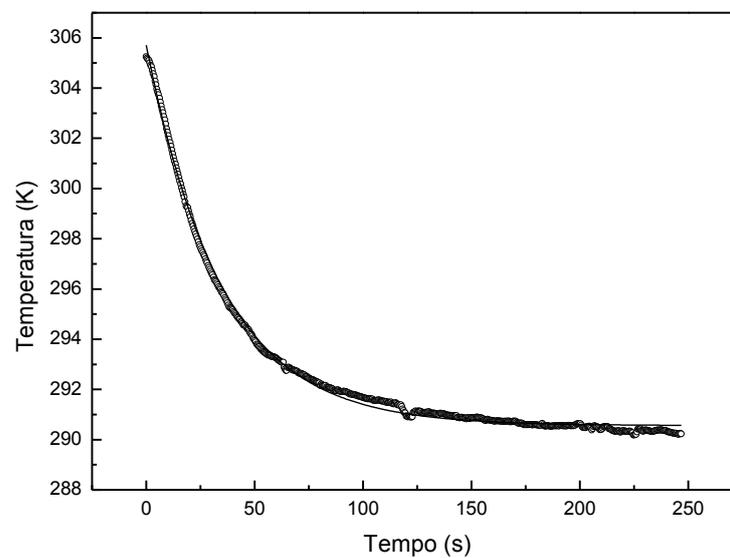


Figura 65: Evolução da temperatura com o tempo na parte de trás da superfície da amostra após o desligamento da iluminação (Adaptado de Bevitori *et al.*, 2011).

Assim, considerando as Equações 16, 17 e 18, o valor da capacidade térmica específica da fibra de rami foi obtida como:

$$\rho_c = (0,7 \pm 0,1) \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (19)$$

Para completar esta caracterização térmica, obteve-se a condutividade térmica da fibra de rami utilizando-se os valores da difusividade térmica, Equação (15) e da capacidade térmica específica, Equação (19) conjuntamente na Equação (8).

$$k = (0,3 \pm 0,1) \text{ W.cm}^{-1} \cdot \text{K} \quad (20)$$

Este valor é comparável a valores obtidos para os materiais poliméricos (Callister, 2000). Embora os resultados obtidos no presente trabalho sejam preliminares e levem em consideração somente a média de três réplicas, o valor da condutividade térmica na Equação (20) indica que a fibra de rami tem características de um bom isolante térmico.

5.1.9. Análise fotoacústica do compósito rami/poliéster

A Figura 66 mostra as curvas típicas de variação da fase ϕ do sinal fotoacústico com a sua frequência f para compósitos com frações volumétricas de 0 a 30% de fibras de rami. É importante lembrar que a fase do sinal é a diferença entre o sinal criado e o detectado. A frequência de modulação do laser é a variável independente na figura 66.

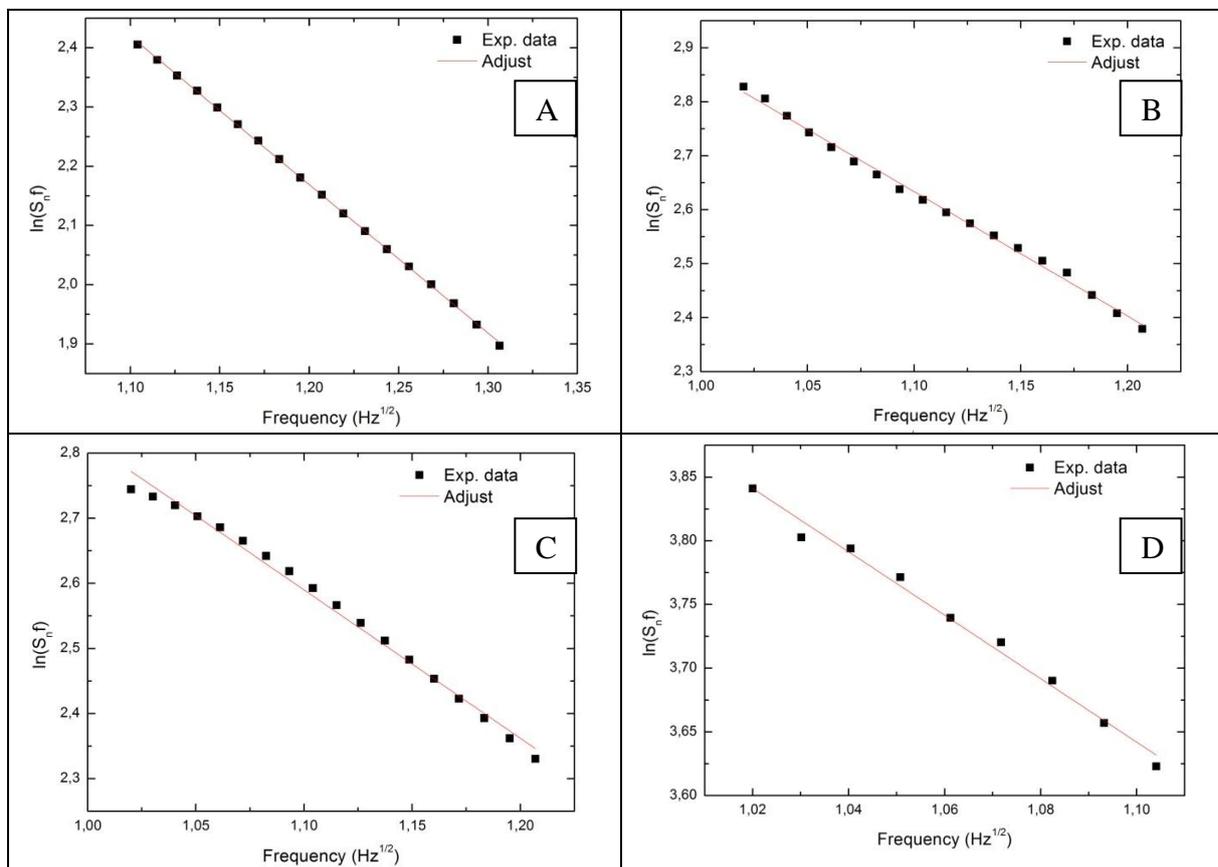


Figura 66: Variação da fase ϕ do sinal fotoacústico com frequência f para o (a) poliéster puro e para os compósitos com (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% de fibras de rami (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2014).

Na Figura 66, os pontos pretos representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua corresponde à curva de melhor ajuste para a trajetória destes

pontos experimentais. Considerando-se a espessura de cada amostra, a difusividade térmica, com base na Equação (10) foi determinada como:

Tabela 18: Difusividade térmica do poliéster puro e seus compósitos (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2014).

Volume de fibra (%)	Espessura (mm)	α_s (10^{-7} m ² /s)
0% ramie	0.30	1.40 ± 0.3
10% ramie	0.50	0.84 ± 0.05
20% ramie	0.40	0.79 ± 0.02
30% ramie	0.30	0.45 ± 0.02

Tendo em vista a evolução com o tempo, para a amostra de poliéster puro e dos compósitos de rami, quando a iluminação laser foi desligada, as curvas experimentais foram construídas como ilustrado na Figura 67.

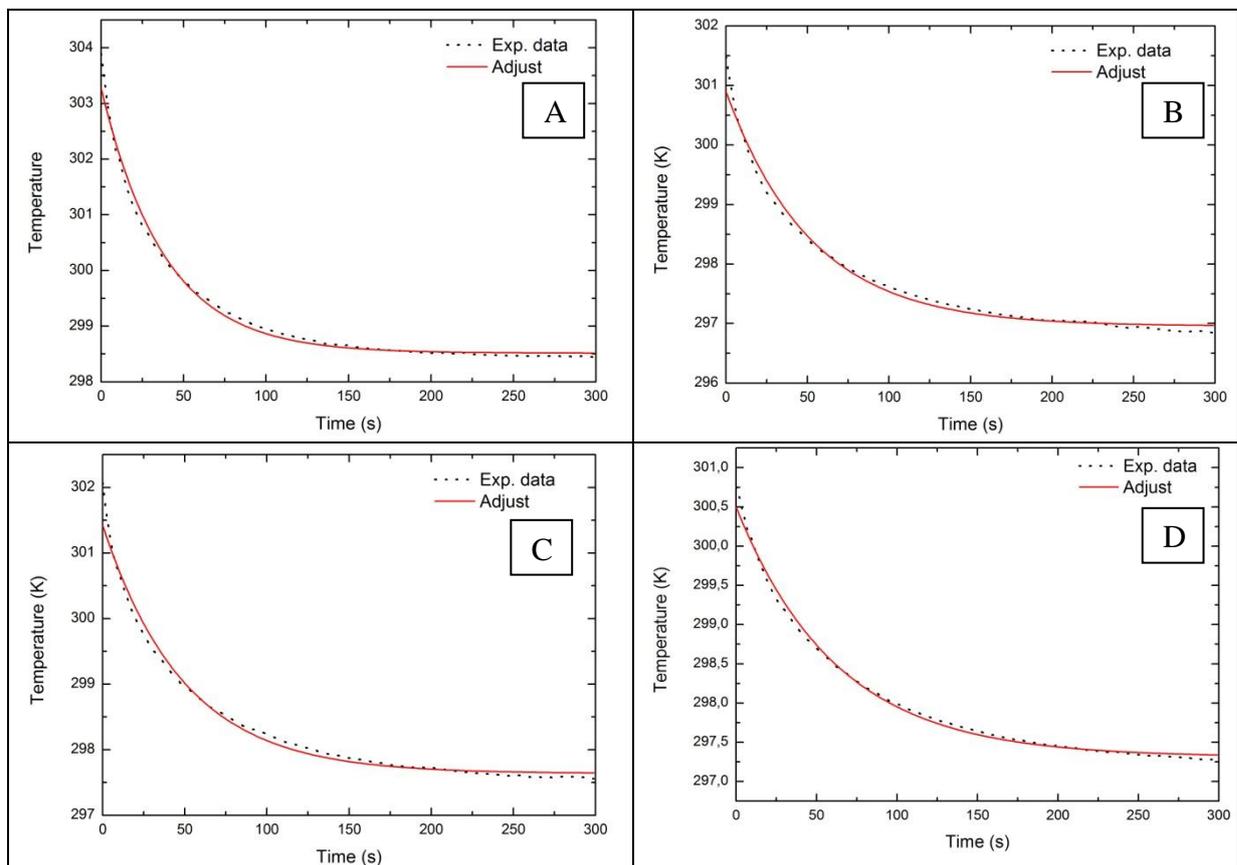


Figura 67: Evolução da temperatura ao longo do tempo na parte traseira da superfície da amostra depois ao desligar a iluminação para 0% de rami (a) 10% de rami (b) 20% de rami (c) e 30% de rami (d) (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2014).

Nesta figura, os pontos correspondem aos dados obtidos experimentalmente. Além disso, a linha contínua representa o melhor ajuste de curva matemática para a

trajetória dos pontos experimentais. Esta linha contínua foi calculada considerando as seguintes equações.

$$\Delta T = \left(\frac{I_0 \tau}{\ell_s \rho c_p} \right) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (21)$$

Onde I_0 é a intensidade incidente do laser sobre a amostra e:

$$\tau = \ell_s \rho c_p (2H) \quad (22)$$

é conhecido como o tempo de aumento da temperatura (“rise temperature time”), no qual

$$H = 4\sigma T_o^3 \quad (23)$$

Nestes casos a constante Stefan-Boltzmann, σ , e a temperatura ambiente, T_o são chamadas de coeficiente de transferência de calor irradiado. Usando o valor τ como um parâmetro ajustável nas curvas da Figura 67, a capacidade de calor específico pode ser obtida.

Assim, considerando as equações 21, 22 e 23, o valor da capacidade de calor específica de compósitos de poliéster com fibra de rami foi calculada. Para completar esta caracterização térmica da condutividade térmica de materiais compósitos de fibra de rami com matriz poliéster usando os valores de difusividade (Tabela 18), a capacidade de calor específica calculada pelas equações (21), (22) e (23) em conjunto com a Equação (9) foi obtida e apresentada na Tabela 19.

Tabela 19: Capacidade de calor específico e condutividade térmica para o poliéster puro e seus compósitos (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2014).

Volume de fibra (%)	Espessura (mm)	$\rho_c (10^5 \text{ J/K.m}^3)$	K (W/m.K)
0% ramie	0.82	6.4 ± 0.3	0.09 ± 0.02
10% ramie	0.82	7.1 ± 0.1	0.060 ± 0.004
20% ramie	0.97	7.3 ± 0.2	0.058 ± 0.002
30% ramie	0.97	8.7 ± 0.2	0.039 ± 0.002

Os valores médios das propriedades térmicas, listados nas Tabelas 18 e 19 para os compósitos de poliéster, estão representados na Figura 68 como uma função da fração de volume de fibras de rami:

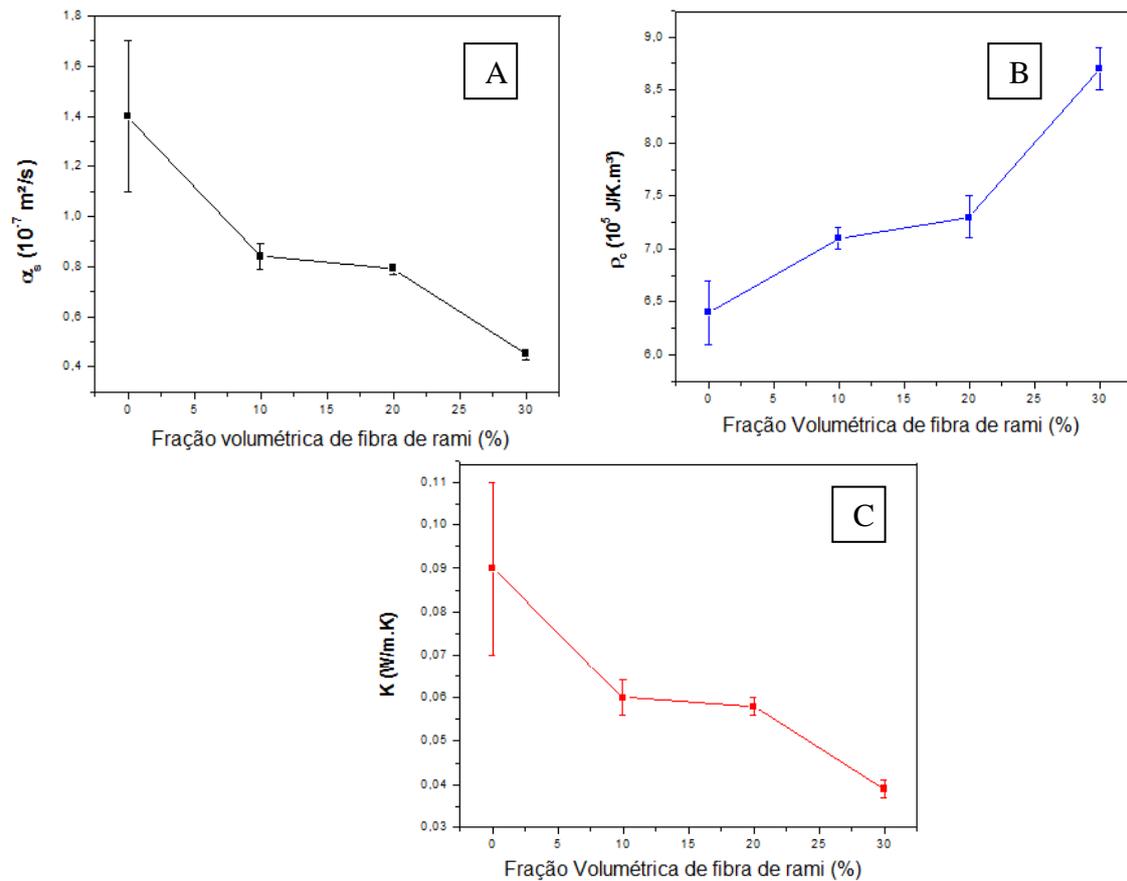


Figura 68: Variação da difusividade térmica (a), capacidade de calor específico (b) e condutividade térmica (c) (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2014).

É evidente que a incorporação de fibras de rami provoca uma ligeira diminuição na condutividade térmica e difusividade térmica quando comparada com o poliéster puro. Isto pode ser atribuído à elevada capacidade de dispersão das fibras naturais, e o processo de fabricação podem incluir poros ao material, assim como falhas e distribuição não uniforme das fibras, o que pode acarretar uma diminuição dessas propriedades. Mas deve-se ressaltar que a incorporação de fibras aumenta a capacidade de calor específico do material.

5.1.10. Análise fotoacústica do compósito rami/epóxi

A interpretação dos resultados é baseada no fato de que, no método de célula fotoacústica aberta (OPC) o mecanismo de difusão fotoacústica é dominante, pois o coeficiente angular da fase e da amplitude de ajuste são semelhantes.

A Figura 69 mostra as curvas típicas de variação de fase ϕ do sinal fotoacústico com a frequência para os compósitos de fibras de rami. É importante

lembrar que a fase do sinal é a diferença entre o sinal criado e o sinal detectado. A frequência de modulação do laser é a variável independente na Figura 69.

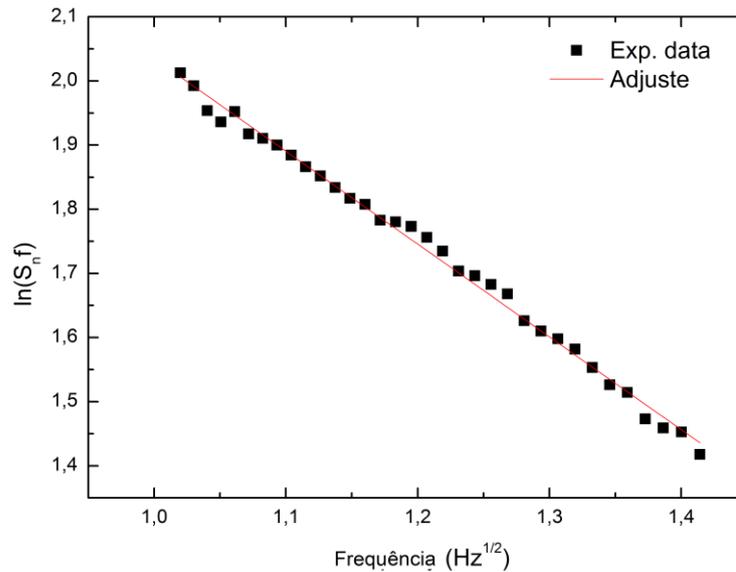


Figura 69: Ajuste linear para amplitude e fase em função de raiz quadrada de frequência (Fonte própria).

Na Figura 69, os pontos pretos representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua corresponde à curva de melhor ajuste para a trajetória destes pontos experimentais. Considerando-se a espessura de cada amostra, a difusividade térmica, com base na Equação (24) foi determinada como:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\pi l_g k_s T_0} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} l_s \alpha_s)} \frac{e^{-b\sqrt{f}}}{w} \quad (24)$$

Tabela 20: Difusividade térmica do epóxi puro e dos seus compósitos (Fonte própria).

Volume de fibra (%)	Espessura (mm)	α_s (10^{-7} m ² /s)
0% ramie	0.455	1,86 ± 0,09
10% ramie	0.521	2,09 ± 0,08
20% ramie	0.484	1,9 ± 0,2
30% ramie	0.497	2,5 ± 0,1

A condutibilidade térmica foi investigada por meio da técnica de capacidade térmica por unidade de volume. Um laser Electro-Optics com 25mW de potência e comprimento de onda de 638nm estava voltada para a amostra. A radiação foi

absorvida pela amostra até ficar saturada. Depois disso, parou-se a emissão de radiação.

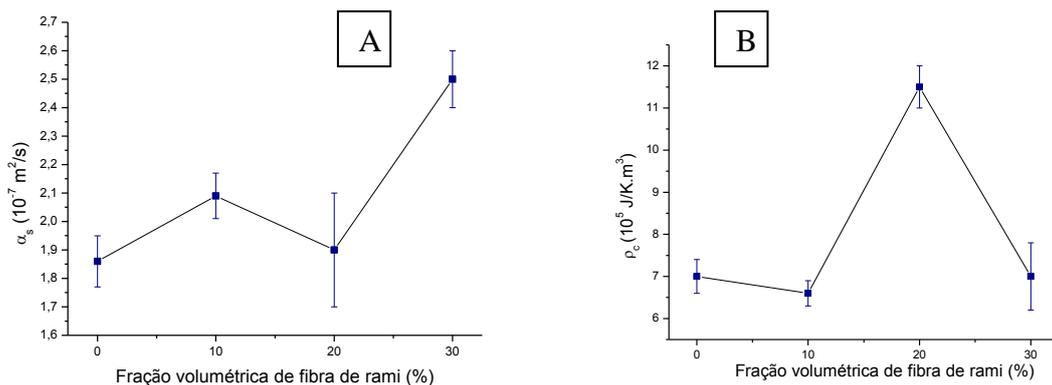
Considerando-se as Equações (21) a (23), o valor da capacidade térmica específica dos compósitos de fibra de rami com epóxi foi calculada. Para completar esta caracterização térmica foi obtida a condutibilidade térmica dos compósitos a partir dos valores de difusividade da capacidade térmica específica em conjunto com a Equação (25), como pode ser visto na Tabela 21.

$$b = l_s \sqrt{\pi / \alpha_s} \quad (25)$$

Tabela 21: Capacidade de calor específico e condutividade térmica para o epóxi puro e seus compósitos (Fonte própria).

Volume de fibra (%)	Espessura (mm)	$\rho_c (10^5 \text{ J/K.m}^3)$	K (W/m.K)
0% ramie	0.455	7,0±0,4	0,130±0,008
10% ramie	0.521	6,6±0,3	0,138±0,008
20% ramie	0.484	11,5±0,5	0,22±0,02
30% ramie	0.497	7,0±0,8	0,17±0,02

Os valores médios das propriedades térmicas, listados nas Tabelas 20 e 21, para compósitos de epóxi, estão representados na Figura 70 em função da fração de volume de fibras de rami:



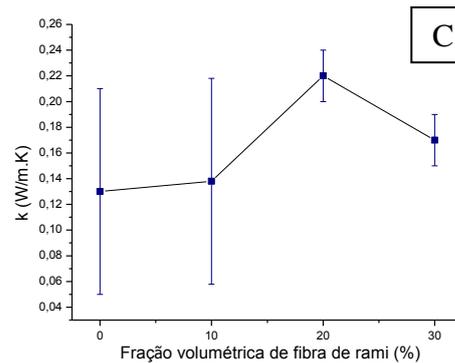


Figura 70: Variação da difusividade térmica (a), capacidade de calor específico (b) e condutividade térmica (c) (Fonte própria).

Para 20 e 30% de fração de volume de fibras de rami nos compósitos, é possível obter uma melhor dispersão das fibras, o que reduz consideravelmente a variação nas propriedades fotoacústica, melhorando a capacidade do material em termos de isolamento térmico e acústico.

O pequeno decréscimo na capacidade de calor específico e condutividade térmica nos corpos de prova de 30% em volume de rami podem ser atribuídos ao aumento de bolhas e vazios e também à grande porosidade comum em fibras naturais, assim como a baixa interação da fibra com a matriz polimérica. Isto ocorre devido à constituição de fibra lignocelulósica, mas é uma pequena variação e não comprometem o resultado médio do material.

Capítulo 6

6.1. Conclusões

Com as propriedades testadas na fibra de rami na sua maneira como recebida, verificou-se um diâmetro médio de 0,06mm e comprimento médio de 102,4mm e com isso conclui-se que as fibras de rami são longas e finas.

A aplicação da análise de Weibull para densidade das fibras de rami revelou uma correlação linear inversa com o diâmetro equivalente das fibras. Fibras com diâmetros menores apresentam maior densidade, o que está relacionado com a microestrutura das fibrilas, que possuem menos lacunas e imperfeições.

Observações microscópicas mostraram que as fibras mais grossas, conseqüentemente, com maior número de filamentos, têm um possível mecanismo de ruptura prematuro e com isso as fibras mais finas são consideradas mais fortes para o reforço de compósitos, pois conseqüentemente proporcionarão melhor desempenho mecânico.

A aplicação estatística de Weibull para análise da resistência à tração das fibras revelou uma correlação hiperbólica inversa com o diâmetro equivalente de fibras de rami, assim como para o módulo de elasticidade característico quanto para o módulo de elasticidade médio.

Os ensaios de tração dos compósitos de matriz polimérica de poliéster e também de epóxi reforçados com fibras de rami mostraram um aumento significativo tanto na tensão máxima quanto no módulo de elasticidade em comparação à resina pura.

As micrografias obtidas em MEV mostram que as fibras de rami têm aderência considerável à matriz polimérica e isso faz com que elas sirvam de forma eficiente como barreira para a propagação de trincas. Isso justifica o aumento significativo na tensão máxima do compósito em relação à resina pura.

A análise térmica baseada na investigação TGA / DTG de fibras de rami, com três diâmetros diferentes não conseguiu detectar qualquer diferença de que poderia ser atribuído a um efeito de diâmetro.

As curvas de DSC mostram o pico comum a cerca de 120 °C, que pode ser atribuído ao calor absorvido em associação com a liberação da água da constituição da estrutura lignocelulósica.

Compósitos com matriz poliéster reforçados com até 30% em volume de fibras de rami exibem mudanças sensíveis no comportamento térmico avaliados por análise termogravimétrica, TGA / DTG.

Compósitos com matriz epóxi reforçados com até 30% em volume de fibras de rami, mostram que a incorporação de fibras de rami provoca uma diminuição na temperatura de início dos compósitos na curva TGA, o qual caracteriza o início de uma segunda fase com maior perda de massa, em relação ao epóxi puro, devido à degradação da fibra de rami, e ocorreu um aumento na temperatura do pico principal da curva DTG com a incorporação de fibras no compósito.

Propriedades fototérmicas da fibra de rami foram caracterizadas por espectroscopia fotoacústica e obteve-se a difusividade térmica, a capacidade térmica específica, assim como a condutividade térmica, e os valores indicam que a fibra de rami é um bom isolante térmico.

Os valores de difusividade térmica e a variação de calor específico mostram que a incorporação de fibras de rami tanto na matriz poliéster quanto na matriz epóxi altera as suas propriedades térmicas.

Comparando-se os valores de condutividade térmica (k) de poliéster puro com os valores dos compósitos, pode-se concluir que as fibras de rami agem para reduzir ligeiramente a condutividade térmica do material. Já as condutividades térmicas dos compósitos de epóxi comparadas com o epóxi puro aumentam insignificamente a condutividade térmica do material.

Conclui-se que os compósitos de poliéster, de epóxi e fibras de rami são bons isolantes, devido aos seus valores de condutividade térmica baixa.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

- AGARWAL, B. D. e BROUTMAN, L. J. (1990). Analysis and Performance of Fiber Composites. *John Wiley & Sons*, EUA.
- ALBUQUERQUE, J. A. C. (1999). *O Plástico na Prática: Manual de Aplicações*. Porto Alegre: 2ª ed.; Editora Sagra Luzzato.
- AQUINO R. C. M. P., MONTEIRO, S. N., d'ALMEIDA J. R. .M. (2003). Evaluation of the Critical Fiber Length of Piassava (*Attalea funifera*) Fibers using the Pullout Test. *J. Mater. Sci. Letters*, 22, 1495-1497.
- ARANTES, V. & SADDLER, J.N. (2010). Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. *Biotechnology for Biofuels*, v. 3, n.4. Disponível em www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/4. Acesso em fevereiro de 2011.
- BALCEROWIAK, W., HETPER, J., KALEDKOWSKI, B., GRYTA, M. (1998). A new approach to the determination of heat of phenolics resol synthesis. *Thermochimica Acta*, v. 320, p. 209-214.
- BARROS A.R de F. (2006). *Compósitos híbridos: desenvolvimento de configuração e efeito de umidificação*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Dezembro.
- BEVITORI, A. B., NETO, J. B., SILVA, M. G., MOTA, L., VARGAS, H., MONTEIRO, S. N., LOIOLA, R. L. (2011). Caracterização das propriedades térmicas de fibra de rami por técnicas fototérmicas. Em: *66º Congresso Anual da ABM*. Jul. 2011, São Paulo, Brasil, p. 1-7.
- BEVITORI, A. B., SILVA, I. L. A., CARREIRO, R. S., MARGEM, F. M., MONTEIRO, S. N. (2012a). Elastic Modulus Variation with diameter for ramie fibers. In:

Characterization of Minerals, Metals & Materials – TMS Conference, Mar. 2012. Orlando, USA, p. 1-8.

BEVITORI, A. B., SILVA, I. L. A., LOIOLA, R. L., MARGEM, F. M., MONTEIRO, S. N. (2012b). Thermal characterization of polyester composites reinforced with ramie fibers. *Proceedings of the Brazilian Congress on Materials Science and Engineering – CBECIMAT*, Nov. 2012, Joinville, Brazil, p. 1-8.

BEVITORI, A. B., SILVA, I. L. A., MARGEM, F. M., CARREIRO, R. S., MONTEIRO, S. N., CALADO, V. (2012c). Thermal characterization behavior of epoxy composites reinforced ramie fibers. Em: *67º Congresso Anual da ABM*. Jul. 2012, Rio de Janeiro, Brasil, p. 1-8.

BEVITORI, A. B., SILVA, I. L. A., SIMONASSI, N. T., OLIVEIRA, C. G., MARGEM, F. M., MONTEIRO, S. N. (2013). Tensile Behavior of Epoxy Composites reinforced with continuous and aligned ramie fibers. In: *Characterization of Minerals, Metals & Materials – TMS Conference*, Mar. 2013. San Antonio, USA, p. 1-7.

BEVITORI, A. B., SILVA, I. L. A., OLIVEIRA, C. G., MARGEM, F. M., MONTEIRO, S. N. (2014). Weibull Analysis of the density of ramie fibers with different diameters. In: *Characterization of Minerals, Metals & Materials – TMS Conference*, Feb. 2014. San Diego, USA, p. 1-8.

BEZERRA, C. M., GONÇALVES, D. C. S., FREITAS, D. O., SOUTO, K. K. O., BARBOSA, R. X., FERREIRA, T. R. (2003). *Fibras Celulósicas*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Departamento de Engenharia e Produção Têxtil.

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.

BLEDZKI, A.K. e GASSAN, J. (1999). Composites Reinforced with Cellulose-Based Fibres. *Prog. Polymer. Science*, v. 24, p. 221-274.

- BNDES (1998). – *Produção e consumo de algodão e as indústrias de fiações de algodão e linho no Paraná*. Informe Setorial– Banco de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES, site oficial – www.bndes.gov.br
- BODIG J.; JAYNE, B. A. (1993). *Mechanics of Wood and Wood Composites*. Krieger Publ. Comp. Malabar.
- BRIDSON, J.A. (1996). *Handbook of Plastics Materials*, Van Nostrand Co., p 451–483.
- CALLISTER, W.D. (2000). *Materials Science and Engineering- 2n Introduction*, John Wiley and Sons, Canadá.
- CANTWELL, W. J. E MORTON, J. (1991). The impact Resistance of Composites Materials – a Review. *Composites*; vol. 22, n.5.
- CARASCI, J. C., LEÃO, A. L. (1999). Chemical and thermal characterization of curaua fiber. *Proceedings of the international conference on frontiers of polymers and advanced materials*. Poznan, Poland, p. 13-14.
- CARDOSO, A. A., MACHADO, C. M. D., PEREIRA, E. A. (2008). *Química Nova na Escola*. nº 28, 9.
- CASTRO, A. M.; PEREIRA Jr, N. (2010). Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. *Química Nova (Impresso)*, v. 33, p. 1-12.
- CHAND, N., TIWARY, R. K., ROGHATI, P. K. (1988). Bibliography: Resource Structure Properties of Natural Cellulosic Fibres. In: Annotated Bibliography. *Journal of Materials Science*, v.23, n.2.
- CHAUHAN, A., CHAUHAN, P. (2013). Natural Fibers Reinforced Advanced Materials. *Chemical Engineering & Process Technology*.

- CHAWLA, K. K. (1987). *Composite Materials. Science and Engineering*, Springer-Verlag, New York.
- COLBERG, M., SAUERBIER, M. (1997). *Kunstst-Plast Europe*, 87 (12), 9.
- CROCKER, J. (2008). Natural materials innovative natural composites. *Materials Technology*, 2-3, 174-178.
- D'ALMEIDA, M. L. O. (1981). *Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. 2. ed. São Paulo: IPT-SENAI, v. 1.
- DENCE, C. W.; REEVE, D.W. (1996). *Pulping bleaching: Principles and Practice*. Atlanta: Tappi.
- EPSTEIN, G. e RUTH, S. (1996). *SAMPE Journal* 1, p. 24.
- ESPERT, A., VILAPLANA, F., KARLSSON, S. (2004). Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A*. v. 35(11); p. 1267-1276.
- FERREIRA, A.S., RODRIGUEZ, R.J.S., LOPES, F.P.D., MONTEIRO, S.N. (2010) Thermal analysis of curaua fiber reinforced polyester matrix composites. *In: Characterization of Minerals, Metals and Materials Symposium – TMS Conference (TMS 2010)*, Seattle, WA, EUA, March 2010, p. 1-7.
- FOLKES, M. J. (1985). *Short Fiber Reinforced Thermoplastics*. Research Studies Press, ed. 1, England.
- FREIRE, E., MONTEIRO, E. E. C., CYRINO, J. C. R. (1994). *Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro*. Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* – Jul/Set, 1994.

- FU, S.Y., LAUKE, B., MÄDER, E. HU, X., YUE C. Y. (1999). Fracture resistance of short-glass-fiber-reinforced and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene under Charpy impact load and its dependence on processing, *J. Mater. Process. Technol.*, 89-90, 501-507.
- GAY, D. (1991). *Matériaux Composites*, Editions Hermes Paris, France.
- 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.
- GIRIO, F.M., FONSECA, C., CARVALHEIRO, F., DUARTE, L.C., MARQUES, S., BOGEL-ŁUKASIK, R. (2010). Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology*. 101:4775–4800.
- GOMES, A., GODA, K., OHGI, J. (2004). Effects of alkali treatment to reinforcement on tensile properties of Curaua fiber green composites. *JSME Intern. Journal*, 47 A, p.541-546.
- GORE, A. (2006). *An Inconvenient Truth. The Planetary Emergency of Global Warming and What We Can do About It*. Emmaus, Pennsylvania, USA: Rodale Press.
- HULL, D. (1981). *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, ed.1, 1981.
- KELLY, A., TYSON, W. R. (1965). *High Strength Materials*, New York: Wiley.
- KRAUS, J. LOURO, R. RP.; ARDUIN, M.; ESTELITA, M. E. (2006). A célula Vegetal. In. A Ppezato-da-gloria, B.; Carmello-Guerreiro, S. M. (Ed) *Anatomial Vegetal*. 2 ed. Viçosa: UFV, p.32-67.
- LEÃO, A.L, CARVALHO, F.X., FROLLINI, E, *Lignocellulose-Plastics Composites, plastic composite*. Periódico, USP & UNESP, p 118 - 132, 1997.

- LEÃO, A.L.; TAN, I.H.; CARASCHI, J.C. (1998). Curaua Fiber – A Tropical Natural Fibre from Amazon – Potential and Applications in Composites. In: *International Conference on Advanced Composites*, Hurghada, Egypt, May, p. 557-564.
- LIONETTO, F., RIZZO, R., LUPRANO, V. A. M., MAFFEZZOLI, A. (2004), Phase transformation during the cure of unsaturated polyester resins. *Materials Science & Engineering A*, v.370, pp. 284-287.
- LYND, L.R.; WEIMER, P.J.; VAN Zyl, W.H. (2002). Pretorius, I.S. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. Microbiology and molecular biology reviews. *American Society for Microbiology.*, n.3, v.66., p.506-577.
- MANO, E.B. (1991). *Polímeros como materiais de engenharia*, Editora Edgar Blücher Ltda, p. 124-128.
- MARGEM, F. M. M. (2009). *Análise das características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de rami*. Tese de doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, Dezembro, 2009.
- MARGEM, F. M. M., NETO, J. B., MONTEIRO, S. N. (2010a). Ensaio de pullout de fibras de rami em matriz epoxídica. Em: *65º Congresso Anual da ABM*. Jul. 2010, Rio de Janeiro, Brasil, p. 1-9.
- MARGEM, F. M. M., MONTEIRO, S. N., NETO, J. B., RODRIGUEZ, R. J. S., SOARES, B. G. (2010b). The dynamic-mechanical behavior of epoxy matrix composites reinforced with ramie fibers. *Revista Matéria*, v. 15, n. 2, pp. 164 – 171.
- MARGOLIS, J. M. (1986). *Properties and performance requirements in Advanced Thermoset Composite Industrial and Commercial Applications*, New York, Ed. Van Nostrand Reinhold, pp. 74-107.

- MAY, C.A., TANAKA, Y. (1973). *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*. Marcel Dekker.
- MEDINA J.C, *Comprimento e diâmetro dos caules de rami e as características da fibra*, Periódico, Bragantina, Campinas, 2005, p 68 – 84, 2005.
- MENDONÇA, P. T. R. (2005). *Materiais Compósitos & Estruturas-Sanduíches* – Barueri, SP: Manoele.
- MOHANTY, A.K., MISRA, M., HINRICHSEN, G. (2000). Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Mat. And Engineering*, 276/277, 1-24.
- MONTEIRO, S. N., D'ALMEIDA, J. R. M., DE DEUS, J. F. (2005). Ensaio de pullout para avaliar o tamanho crítico de fibras naturais. Em: *60º Congresso Anual da ABM*. Jul. 2005, Belo Horizonte, Brasil, p. 1-10.
- MONTEIRO, S. N., SANTOS, L. F. L., MARGEM, F. M. (2008a). Mechanical characterization of ramie fibers reinforced polyester composites. In: *Characterization of Minerals, Metals & Materials – TMS Conference*, Mar. 2008. New Orleans, USA, p. 1-6.
- MONTEIRO, S. N., MARGEM, F. M., SANTOS, L. F. L. (2008b). Ensaio de impacto em compósitos de matriz poliéster reforçada com fibras de rami. Em: *63º Congresso Anual da ABM*. Jul. 2008, Santos, Brasil, p. 1-9.
- MONTEIRO, S.N., LOPES, F.P.D., FERREIRA, A.S., NASCIMENTO, D.C.O. (2009a). Natural fiber polymer matrix composites: cheaper, tougher and environmentally friendly. *JOM*, 61, 17-22.
- MONTEIRO, S. N., LIMA, A. C., TERRONES, L. A. H., MARQUES, L. S. (2009b). Toughness characterization of recycled polyethylene composites reinforced with post-used jute fabric. In: *EPD Congress: Characterization of Minerals, Metals and Materials – TMS Conference 2009*,. v. 1, 119-126.

- MONTEIRO, S. N., MARGEM, F. M., SANTOS, L. F. L. (2009c). Characterization of the mechanical behavior of epoxy matrix composites reinforced with ramie fibers. *Proceedings of the TMS Annual Meeting & Exhibition*. San Francisco, USA, March 2009, 1-6.
- MONTEIRO, S. N., MARGEM, F. M., SANTOS, L. F. L. (2009d). Tenacidade ao impacto Charpy de compósitos epoxídicos reforçados com fibras de rami. In: *64º Congresso Anual da ABM*. Jul. 2009, Belo Horizonte, Brasil, p. 1-9.
- MONTEIRO, S. N., MARGEM, F. M., RODRIGUES, R. J. S., SOUZA, D. (2009e). Comportamento dinâmico-mecânico de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibra de rami. In: *64º Congresso Anual da ABM* Jul. 2009, Belo Horizonte, Brasil, p. 1-9.
- MONTEIRO, S. N., SATYANARAYANA, K. G., LOPES, F. P. D. (2010a). High strength natural fibers for improved polymer matrix composites. *Materials Science Forum*, 638-642, 961-966.
- MONTEIRO, S. N., MARGEM, F. M., NETO, J. B. (2010b). Evaluation of the interfacial strength of ramie fibers in polyester matrix composites, In: *Characterization of Minerals, Metals & Materials – TMS Conference*, Fev. 2010. Seattle, USA, p. 1-7.
- MORAIS, S.A.L.; NASCIMENTO, E.A.; MELO, D.C. (2005). Chemical analysis of *Pinus oocarpa* wood PARTE I – quantification of macromolecular components and volatile extractives. *Revista Árvore*, v. 29, n. 3, p. 461-470.
- MOTHÉ, C.G., ARAUJO, C.R. (2004) Thermal and mechanical characterization of polyurethane composites with curaua fibers, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* v. 14, n. 4, p. 274-288.

- MUKHERJEE, P. S.; SATYANARAYANA, K. G. (1984). Structure and Properties of Some Vegetal Fibers. Part 1-Sisal Fiber. *Journal of Materials Science*, Chapman & Hall, v.19, p. 3925-3934.
- MWAIKAMBO, L. Y., MARTUSCELLI, E., AVELLA, M. (2000). Kapok/cotton fabric-polypropylene composites. *Polym. Testing*, v. 19, n. 8, p. 905-918.
- NASCIMENTO, D. C. O., FERREIRA, A. S., RODRIGUEZ, R. J. S., CASTILLO, T. E., SILVA, I. L. A. (2010). Thermal behavior of piassava fibers (*Attalea funifera*) by TG/DTG and DSC tests. *Proceedings of the Brazilian Congress on Materials Science and Engineering – CBECIMAT*, Nov. 2010, Campos dos Jordão, Brazil, p. 1-8.
- NAIR, K.C.M., DIWAN, S. M., THOMAS, S. (1996). Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1483-1497.
- NETO, F. L. e PARDINI, L. C. (2006). *Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia*. Editora Edgar Blucher, São Paulo.
- NETO, J. M. M. (2009). *Crônicas Acadêmicas*, 192p. Teresina.
- NOTHENBERG, M. (1996). Cresce o interesse pelo uso de fibras naturais. *Revista Plástico Moderno*, Ed. QD. Ltda., n. 263, p. 6-15.
- OLIVEIRA, A. L. M. (2007). Composição química do rami (*boehmeria nivea, gaud.*) submetido à adubação orgânica e a diferentes intervalos de cortes. *Revista da FZVA*, Vol. 14, N° 1.
- OLIVEIRA, C. G., BEVITORI, A. B., SILVA, I. L. A., LOIOLA, R. L., MARGEM, F. M., MONTEIRO, S. N. (2013). Comportamento Mecânico em tração de compósitos de matriz poliéster reforçadas com fibras de rami. Em: *68º Congresso Anual da ABM*. Jul. 2013, Belo Horizonte, Brasil, p. 1-7.

- PAIVA JÚNIOR, C. Z., CARVALHO, L. H., FONSECA, V. M., MONTEIRO, S. N., D'ALMEIDA, J. R. M. (2004). Analysis of the tensile strength of polyester/hybrid ramie–cotton fabric composites, *Polymer Testing*, v. 23(2), p. 131-135.
- PAIVA, J. M. F. (2001). *Compósitos de Matrizes Termorrígidas Fenólicas e Lignofenólicas Reforçadas com Fibras Vegetais*. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 266f.
- PLASMET (2011). Plásticos e Metais, *Suporte Técnico*, <http://plasmnet.com.br/site/menus/suporte_tecnico/Compositos.pdf>, Acessado em 10 de maio de 2011.
- RANA, A.K.; MITRA, B.C.; BANERJEE, A.N. (1999). Short jute fibre-reinforced polypropylene composites: dynamic mechanical study. *J. Appl. Polymer Science*. v. 71, p. 5331-539.
- RANGEL, S.A. (2006). *Nanocompósitos baseados no sistema epoxídico DEGBA/DETA modificado com uma resina epoxídica de silsesquioxano*. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais -São Paulo- SP, Universidade Estadual Paulista- UNESP, 70p.
- RAZERA, I. A. T. (2006). *Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica*. Tese de doutorado em Ciências (Físico-química) da Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos, 2006.
- ROBINSON, B. B., (1940). *Ramie Fiber Production*. Division of Cotton and Other Fiber Crops and Diseases, Department of Agriculture.
- RODRIGUEZ, R. S., BEVITORI, A. B., SILVA, I. L. A., LOPES, F. P. D., MONTEIRO, S. N. (2011). Thermal analysis characterization of ramie fibers with different diameters. In: *Characterization of Minerals, Metals & Materials – TMS Conference*, Feb. 2011. San Diego, USA, p. 1-6.

ROSATO, D., V. E ROSATO, D. V. (1994). *The Reinforced Plastics Handbook*, Editora: Elsevier Advanced Technology, 328p.

ROWELL, R. M. (1992). ACS Proceedings. *Polymer Material Science Eng.* 67, 461.

ROZMAN, H. D. (1998). The Effect of Lignin and Surface Activation on the Mechanical Properties of Rubberwood-Polypropylene Composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, v.18, n.4, p.471-490.

SAHEB, D. N., JOG, J. P. (1999). Natural Fiber Polymer Composites: A Review. *Polymer Engineering Group, Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory, India*. *Advances in Polymer Technology*, Vol. 18, No. 4, 351–363.

SANTOS, A. M. (2006). *Estudo de compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia*. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná.

SATYANARAYANA, K.G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F. *Studies on lignocellulosic fibers of Brazil*. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites: Part A*, v. 38, p. 1694-1709, 2007.

SAVASTANO Jr., H. LUZ, PHC. NOLASCO, A.M; *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, 1997, P107-12.

SCHLOESSER, Th., KNOTHE, J. (1997). *Kunstst-Plast Europe*, 87 (9), 25.

SCHNEIDER, J. P., MYERS, G. E., CLEMONS, C. M. (1995). *B. W. Eng Plast English*, 8 (3), 207.

- SEM, T. REDDY, H. N. J. (2011). Various Industrial Applications of Hemp, Kinaf, Flax and Ramie Natural Fibres. *International Journal of Innovation, Management and Technology*, Vol. 2, No. 3. p.192-198.
- SGRICCIA, N., HAWLEY, M. C. (2007). Thermal, morphological, and electrical characterization of microwave processed natural fiber composites. *Compos. Sci. Technol.* v. 67, p. 1986-1991.
- SILAEX (2014) <http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm>, Visitado em 07/05/2014.
- SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F. (2009). Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*. 32, 663.
- SOBREIRA, G, *Imagens de colheitas e plantios de fibras em geral*, Terrastock, Banco de Imagens e Fotos. Fotografia de Gerson Sobreira. Pecuária, Agricultura, Rural. Stock Photos, Agriculture & Livestock Photography, 2008.
- SPOLADORE, D. S., JUNIOR, R. B., TEIXEIRA, J. P. F., ZULLO, M. A. T., AZZINI, A. (1983). Composição química das folhas e dimensões das fibras lenhosas em rami. 35^a *Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência*, Belém (PA), 1983.
- STRONG, A. B. (1989). Fundamental of composite: Materials. *Methods, and applications*, Society of Manufacturing Engineeres, Dearbons, ML.
- TOMCZAK, F., SATYANARAYANA, K. G., SYDENSTRICKER, T. H. D. (2007). Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part III: Morphology and properties of Brazilian curaua fibers. *Composites Part A*, 38, 2227-2236.
- WALDO, W. G. (1948). A fibra de rami e seus sub-produtos, uma cultura em expansão. *Revista de Agricultura de Porto Rico*, Porto Rico, USA.

- WAMBUA, P., IVENS, I., VERPOEST, I. (2003). Natural fibers: can they replace glass and fiber reinforced plastics? *Composites Science and Technology*, 63,1259-1264.
- WESTMAN, M. P., FIFIELD, L. S., SIMMONS, K. L., LADDHA, S. G., KAFENTZIS, T. A. (2010). Natural Fiber Composites: A review. *U. S. Department of Energy*.
- YAP, M. G. S., CHIA, L. H. L., TEOH, S. H. J. (1990). *Wood Chemistry Technology*, 10, 1.
- YOUNG, R.A (1994). Fibers (Vegetable).Kirk-Otthmer encyclopedia of chemical *Tecnology 4th*.Ed. Volume 10. J.Wiley & Sons, Inc. pp.727-744.
- YU, T., LI, Y., REN J. (2009). Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly (lactic acid) composites. *Trans Nonferrous Met. Soc. China*, (19) (2009), 651-655.
- ZARATE, C.N.; ARANGUREM, M. I.; REBOREDO, M. M. (2000). Effects of fiber length in resol/sisal composites. *In: International Symposiumon Natural Polymers and Composites*, 3., São Pedro, 2000. Proceedings. São Paulo, USP/UNESP/Embrapa, p.362-366.
- ZHAO-TIE, L., YANI, Y., GANI, Y., LILI, Z., PING, S., ZHONG-WEN, L., JIAN, L., HEPING, X., YUANDE, P., SHOUWEI, T. (2007). A green route to prepare cellulose acetate particle from ramie fiber. *Reactive and Functional Polymers*, v. 67(2), p. 104-112.