UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Título: Influência de Tratamentos Superficiais no Comportamento Mecânico de Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Lignocelulósicas

TESE DE DOUTORADO

Ana Lúcia Fampa Seabra d' Almeida

Orientadores:

Prof[a.] Dr[a.] Verônica Maria de Araújo Calado

Prof. Dr. Daniel Weingart Barreto

Rio de Janeiro

2007

Influência de Tratamentos Superficiais no Comportamento Mecânico de Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Lignocelulósicas

Ana Lúcia Fampa Seabra d' Almeida

Tese submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de doutor.

Aprovada por:

Prof[a.] Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc. (Orientadora)

Prof. Daniel Weingart Barreto, D.Sc. (Orientador)

Prof[a.] Laura Hecker Carvalho, Ph.D. (DEMA/UFCG)

Prof. Jean-Pierre Habas, D.Sc. (Université de Pau)

Prof[a.] Leila Lea Yuan Visconte, D.Sc. (IMA/UFRJ)

Prof[a.] Maria José de Oliveira. C. Guimarães, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Prof[a.] Maria Alice Zarur Coelho, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro

Abril / 2007

d'Almeida, Ana Lúcia Fampa Seabra

Influência de Tratamentos Superficiais no Comportamento Mecânico de Compósitos Poliméricos Reforçados po Fibras Lignocelulósicas/ Ana Lúcia Fampa Seabra d'Almeida. – Rio de Janeiro, 2007.

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, 2007.

Orientadores: Verônica Maria de Araújo Calado e Daniel Weingart Barreto.

1. Compósitos. 2.Fibras Lignocelulósicas. 3. Análise Térmica. – Teses I. Verônica Maria de Araújo Calado (Orientadora). Daniel Weingart Barreto Calado (Orientador).II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química.III.Título

Dedicatória

Dedico este trabalho
Aos amores da minha vida:
Meu marido José,
Meus filhos Henrique, Felipe e Juliana e
Meus pais Ana Maria e Altamir.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela minha vida.

Aos Professores Verônica Maria de Araújo Calado e Daniel Weingart Barreto pela orientação, estímulo e apoio durante esses anos de doutorado. Muito obrigada por terem valorizado e acreditado em mim e no meu trabalho.

À Professora Laura Hecker de Carvalho (DEMA-UFCG) pelo incentivo e por trazer de Campina Grande o molde de 10 quilos (literalmente) dentro da bolsa.

À Professora Regina Coeli Martins Paes Aquino (CEFET-CAMPOS) pelo apoio e por doar as fibras de piaçava.

Aos professores e funcionários do IMA-UFRJ por permitirem a utilização dos laboratórios.

Aos alunos, funcionários e estagiários do laboratório, Cleber, Alessandra, Rosana, Josi, Márcia e Rogério pela ajuda, companheirismo e boa convivência .

Aos meus pais pela força e ajuda no dia a dia e nas horas mais difíceis.

Ao Professor José Roberto Moraes d' Almeida (PUC-RIO), pela ajuda com o MEV, com os ensaios de tração e flexão e na confecção dos corpos de prova.

Aos meus pais pela força e ajuda no dia a dia e nas horas mais difíceis.

Aos meus filhos: Henrique, Felipe e Juliana pelo carinho, compreensão e principalmente paciência nos momentos de minha ausência.

Ao José, meu companheiro de toda a vida e das todas as horas, pelo incentivo, apoio, carinho, atenção e amor.

Resumo

D'ALMEIDA, Ana Lúcia Fampa Seabra. **Influência de Tratamentos Superficiais no Comportamento Mecânico de Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Lignocelulósicas**;Orientadores: Verônica Maria de Araújo Calado e Daniel Weingart Barreto. Rio de Janeiro: UFRJ /Escola de Química, 2007. Tese (Doutorado em Processos Químicos e Bioquímicos).

O interesse na utilização de fibras lignocelulósicas como reforço em compósitos poliméricos tem aumentado significativamente na última década. Essas fibras são relativamente baratas, biodegradáveis, leves, provêm de fontes renováveis e possuem a grande vantagem de serem neutras com relação à emissão de CO_2 , o que está de acordo com o protocolo de Kioto. A aplicação dessas fibras na indústria automobilística tem crescido bastante nos últimos anos, principalmente na Europa e no Japão.

O uso de fibras lignocelulósicas como material de reforço em materiais compósitos possui, entretanto, alguns inconvenientes. As fibras lignocelulósicas são hidrofílicas (polares), enquanto grande parte das matrizes poliméricas empregadas em materiais compósitos são hidrofóbicas (apolares), o que faz com que a adesão na interface fibra/matriz seja fraca, prejudicando assim, as propriedades mecânicas do compósito. Existem alguns tratamentos capazes de modificar a superfície das fibras, fazendo com que a compatibilidade fibra/matriz aumente.

Nesta tese, foi realizado um estudo do efeito de diferentes tratamentos superficiais em fibras de curauá, bucha vegetal e piaçava no comportamento mecânico de compósitos poliméricos. Foram utilizadas resinas epóxi e poliéster isoftálica.

As fibras foram submetidas ao tratamento alcalino com 2, 5, 10 e 15% de NaOH, tratamento de acetilação, tratamento com NaOH seguido de acetilação e tratamento com dois tipos de enzimas.

As fibras brutas e tratadas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TGA), infravermelho (FTIR) ensaio de tração (piaçava) e análise química (apenas algumas fibras).

Os compósitos foram fabricados manualmente em um molde de aço fechado, com frações volumétricas de 22% para o curauá, 21% para a bucha e 22,5% para a piaçava. Os compósitos foram submetidos ao ensaio de flexão e ao ensaio dinâmico-

mecânico (DMA) com o objetivo de averiguar a influencia dos tratamentos em suas propriedades mecânicas.

Os resultados mostraram que os tratamentos com 5-15% de NaOH foram os que mais contribuíram para o aumento nas tensões de flexão dos compósitos piaçava/poliéster, bucha/poliéster e bucha/epóxi.

Nenhum tratamento provocou mudanças estatisticamente significativas nas propriedades mecânicas dos compósitos curauá/epóxi. Por outro lado, embora não tenha sido observado um aumento estatisticamente significativo na tensão máxima de flexão dos compósitos curauá/poliéster tratados, houve uma redução estatisticamente significativa da deformação dos compósitos reforçados por essas fibras, em relação ao compósito reforçado por fibras brutas, o que pode ser um indício de melhora da adesão na interface fibra/matriz provocada pelos tratamentos. Foi verificado um aumento estatisticamente significativo no módulo de elasticidade do compósito reforçado por fibras de curauá tratadas com 2% de NaOH, o que pode indicar um aumento da rigidez do compósito tratado.

Embora o tratamento de acetilação tenha melhorado a adesão na interface fibra/matriz, ele também fragilizou as fibras, não proporcionado assim, uma melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos.

O tratamento com enzimas removeu material das fibras, deixando as fibrilas mais expostas e conseqüentemente mais propícias a interagirem com as resinas. Aparentemente esse tratamento proporcionou um aumento da adesão na interface fibra/matriz dos compósitos, porém não foi observado um aumento estatisticamente significativo nas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados por essas fibras.

Abstract

D'ALMEIDA, Ana Lúcia Fampa Seabra. **Influência de Tratamentos Superficiais no Comportamento Mecânico de Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Lignocelulósicas**;Orientadores: Verônica Maria de Araújo Calado e Daniel Weingart Barreto. Rio de Janeiro: UFRJ /Escola de Química, 2007. Tese (Doutorado em Processos Químicos e Bioquímicos).

In the last decade, lignocellulosic fibers are being increasingly used to reinforce polymer matrix composite materials. These fibers are appraised as environmentally clean materials owing to their biodegradability and from the fact that they are a removable resource. Moreover, lignocellulosic fibers are neutral with respect to CO_2 emission, with is an extremely important aspect, in accordance with Kyoto protocol. Besides this, the lightweight lignocellulosic fibers are relatively cheap, biodegradable, and they are available in high amount. The application of this fibers to the automotive industries has grown in the last years, mainly in Europe and Japan.

However, the use of lignocellulosic fibers as reinforcement of composite materials has some disadvantages. The main disadvantage of using these fibers with polymeric matrices is a very weak interface that is usually developed between the hydrophilic fibers an hydrophobic matrices. Weak interface results in non-effective stress transfer from matrix to fibers and, thus, the mechanical behavior of many natural fiber reinforced composites is characterized by strength levels below theoretically expected ones. Better interfaces can, however, be obtained by modifying the fibers by physical or chemical treatments. This treatment can, however, affects the mechanical and/or the thermal properties of the fibers.

In this work, it was studied the effect of several surface treatments using curaua, piassaba and sponge gourd fibers in the mechanical behavior of polymeric composites. It was used isophytalic polyester end epoxy resins.

The fibers were submitted to alkalis treatment with 2, 5, 10 ad 15% of NaOH, acetilation treatment, NaOH treatment followed by acetilation and enzymatic treatment.

The fibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), tensile strength (piassaba) and chemical analysis (only some fibers).

The composites were hand made with volumetric fractions of 22% for curaua, 21% for sponge gourd and 22,5% for piassaba. The composites were analyzed by dynamic mechanical analysis (DMA) and flexural strength, in order to check the influence of treatments on their mechanical properties.

The mercerization treatments applied to piassaba and sponge gourd contributed to improve the adhesion on fiber/matrices interfaces, resulting in an increasing in flexural strength.

The acetilation treatment seems to improve the adhesion on fiber/matrix interfaces, although it has not improved the flexural strength.

Any treatment changed appreciably the mechanical properties of curaua/epoxi composites. However the treatments did not change significantly the flexural strength of composites curaua/polyester, it seems that the treatments improved the adhesion in the interface fiber/matrix because it was observed a significantly decrease in deformation of treated composites in relation to row composites. It was observed a statistical significantly increase in the modulus value of composite treated with 2% of NaOH, this can indicate an increase in stiffness of treated composite.

It looks like the enzymatic treatment reacts with the cementing materials, hemicelulose in particular, leading to destruction of mesh structure and to a splinting the fibers into fine filaments (fibrillation). This increases the effective surface area available for wetting by resin. Thus, there is a possibility of improvement in the adhesion on fiber/matrices interfaces of the composites reinforced by these fibers, although the flexural strength of composites was not changed appreciably.

Lista de Figuras

Capítulo 1- Introdução

Figura 1.1 - Exemplos de aplicações de materiais naturais.....4
Figura 1.2 - Acessórios de automóveis com fibras vegetais.....4
Figura 1.3 - Tecido em fibra de coco usado para contenção de encostas.....5
Figura 1.4 - Evolução da produção brasileira de sisal.....6
Figura 1.5 – Evolução da produção brasileira de fibras de juta.....7
Figura 1.6 - Evolução da produção brasileira de piaçava.....8
Figura 1.7 – Evolução da produção brasileira de coco.....9

Capítulo 2- Revisão Bibliográfica

Figura 2.1- Parede de uma casa de pau-a-pique.....13
Figura 2.2 - Casa feita em pau-a-pique.....13
Figura 2.3 - Estrutura da celulose.....16
Figura 2.4 - Estrutura da lignina.....18
Figura 2.5 - Estrutura esquemática de uma fibra vegetal 19
Figura 2.6 - Representação esquemática da célula de uma fibra de sisal.....20
Figura 2.7- Fotografia da planta curauá.....24
Figura 2.8 - Fotografia da planta *Luffa cylindrica*.....27
Figura 2.9 - Fruto da *Luffa cylindrica* 27
Figura 2.10 - Fibras de *Luffa cilyndrica*.....28
Figura 2.11 - Fotografia da *Attalea funifera*.....30
Figura 2.12 - Cobertura de telhado utilizando piaçava.....31
Figura 2.13- Fibra de piaçava.....33
Figura 2.14 - Diferença de morfologia do reforço entre compósitos.....34
Figura 2.15 - Classificação de polímeros utilizados como matrizes em compósitos.....36
Figura 2.16- Reação da epicloridina com o bisfenol A na presença de uma base.....43
Figura 2.17- Representação genérica da estrutura química da resina DGEBA.....44
Figura 2.18 - Representação do modelo de uma gota de líquido em repouso sobre uma superfície sólida.....47
Figura 2.19 - Difusão molecular.....49
Figura 2.20 - Adesão mecânica.....49
Figura 2.21 - Ligação química.....50
Figura 2.22- Teoria da atração eletrostática.....51
Figura 2.23-Modos de microfratura em um compósito reforçado por Fibras unidirecionais.....52
Figura 2.24 - Representação esquemática do deslocamento.....53
Figura 2.25 - Acetilação parcial da celulose.....57
Figura 2.26- Superfície de fratura de compósitos mostrando tipicamente o " pull-out" de fibras longas.....62
Figura 2.27 -Curvas termogravimétricas de algumas fibras naturais.....79
Figura 2.28 - Curvas DTG vs temperatura para o pp e para o compósito com 40% de pó de madeira.....80

Capítulo 3- Materiais e Métodos

Figura 3.1- (a) tampa do molde; (b) parte de baixo do molde.....92
Figura 3.2- Molde de aço utilizado na fabricação dos compósitos.....92
Figura 3.3- Compósito piaçava/resina poliéster.....93
Figura 3.4 -Compósito bucha/resina poliéster.....95

Capítulo 4- Resultados e Discussão

Figura 4.1 - Aspecto Geral das fibras de piaçava bruta (100X).....107
Figura 4.2 - Fibra bruta de piaçava - resíduo orgânico preso à superfície das fibras e células parenquimáticas 200X.....107
Figura 4.3 - Piaçava bruta- presença de protrusões (200X).....108
Figura 4.4 - Aspecto geral da fibra de piaçava mercerizada com 10% de NaOH- 100X.....108
Figura 4.5 - Piaçava mercerizada em solução com 10% de NaOH- O conjunto de protrusões ricas em silício está totalmente exposto-500X.....109
Figura 4.6-Piaçava mercerizada com 15% de NaOH- Aspecto geral mostrando uma superfície limpa sem nenhum traço da superfície externa-100X.....110
Figura 4.7 - Piaçava tratada em 15% de NaOH- Nota-se que houve remoção de protrusões-500X.....110
Figura 4.8-Piaçava tratada com 15% de NaOH - Região muito atacada com fibrilas descolando-se da superfície -500X.....111
Figura 4.9- Aspecto geral das fibras de piaçava submetidas ao tratamento com 15% de NaOH + acetilação. Nota-se que houve remoção de grande quantidade de protrusões -200X.....112
Figura 4.10-Piaçava submetida ao tratamento de mercerização (15% NaOH) + acetilação. A superfície está limpa, com várias áreas sem protrusões e com muitas fibrilas insipientes-500X.....112
Figura 4.11-Piaçava submetida ao tratamento de acetilação- Presença de protrusões expostas e de vazios deixados pelas protrusões arrancadas- 200X.....113
Figura 4.12- Fibra de Piaçava acetilada - Detalhe da região anterior- Presença de protrusões e vazios deixados pelas protrusões arrancadas - 500X.....113
Figura 4.13 - Regiões da fibra piaçava acetilada - presença de células parenquimáticas. A superfície externa aparece livre de resíduos (100X).....114
Figura 4.14 - Espectro IV da fibra bruta.....115
Figura 4.15 - Espectro no IV da fibra de piaçava mercerizada- solução com 15% NaOH.....116
Figura 4.16-Espectro no IV- Fibra de piaçava acetilada.....116
Figura 4.17-Espectro no IV da fibra de piaçava submetida a mercerização+acetilação.....117
Figura 4.18-Espectro no IV para as fibras de piaçava brutas e tratadas.....119
Figura 4.19-Detalhe da região anterior.....119
Figura 4.20 - Curva DTG para fibras de piaçava brutas.....122
Figura 4.21– Curvas TG para fibras de piaçava brutas e mercerizadas com 2, 5, 10 e 15% de NaOH.....122

Figura 4.22–Curvas DTG para fibras de piaçava brutas e mercerizadas
com 2, 5, 10 e 15% de NaOH.....123
Figura 4.23–Curva DTG para fibras de piaçava mercerizadas
com 2% de NaOH.....123
Figura 4.24–Curva DTG para fibras de piaçava mercerizada
s com 15%de NaOH.....124
Figura 4.25-Curvas TG das fibras de piaçava brutas, das fibras mercerizadas
com 15% de NaOH, das fibras mercerizadas com 15% de NaOH
e em seguida acetiladas e das fibras apenas acetiladas.....126
Figura 4.26-Curvas DTG das fibras de piaçava brutas, mercerizadas com 15%
de NaOH, mercerizadas com 15% de NaOH e em seguida acetiladas e
das fibras apenas acetiladas.....127
Figura 4.27-Curvas DTG para as fibras de piaçava brutas e para as fibras
apenas acetiladas.....128
Figura 4.28- Curva DTG para as fibras de piaçava mercerizadas + acetiladas.....128
Figura 4.29 Curva tensão de flexão (MPa) x deslocamento (mm)
para a resina poliéster 1005 pura.....133
Figura 4.30- Curva tensão de flexão (MPa) x deslocamento representativa dos
compósitos de piaçava.....133
Figura 4.31 – Variação da curva de tanδ em função temperatura.
(a) Fibras brutas e mercerizadas com NaOH; (b) Brutas, mercerizadas
(b) com 15% de NaOH, acetiladas e tratadas com 15% de NaOH +acetilação.....137
Figura 4.32 – Intensidade de tanδ para a resina poliéster pura e para
os compósitos piaçava / poliéster.....139
Figura 4.33 – Tg para a resina poliéster pura e para os
compósitos piaçava / poliéster.....139
Figura 4.34 – Comportamento dinâmico-mecânico da resina poliéster
sem reforço e de seus compósitos: a) E´; b) E´´..... 142
Figura 4.35 –Comportamento dinâmico-mecânico da resina sem reforço e de
seus compósitos (fibras brutas/mercerizada 15%/acetiladas/
Mercerizada15% +acetilada): a) E'; b) E''.....143
Figura 4.36 – Comparação dos valores de E' a 30 ^{0}C para a resina
poliéster isoftálica sem reforço e para os compósitos reforçados
por fibras de piaçava.....144
Figura 4.37-– Comparação dos valores de E' a 160 ^{0}C para a resina poliéster isoftálica
sem reforço e para os compósitos reforçados por fibras de piaçava.....145
Figura 4.38 – Valores de E'' para a resina sem reforço e para os
compósitos de piaçava.....146
Figura 4.39 - Curva absorbância versus tempo para fibras de curauá tratadas com a
enzima Viscozyme.....150

Figura 4.40-Fibra de curauá bruta- Presença de parênquima e material estranho - aspecto geral (100 X).....151
Figura 4.41-Fibra de curauá bruta - presença de parênquima e material orgânico : detalhe da região anterior (200 X).....151
Figura 4.42-Fibra de curauá bruta - presença de parênquima em detalhe (500 X).....152
Figura 4.43- Fibra de curauá lavada com água destilada (200X).....152
Figura 4.44- Fibra de curauá lavadas com água destilada – detalhe da região anterior (1000X).....153
Figura 4.45- Aspecto geral das fibras de curauá tratadas em solução de 2% de NaOH (200X).....153
Figura 4.46 - Detalhe da região anterior - presença de parênquimas (500X).....154
Figura 4.47-Fibra de Curauá mercerizada com 5% de NaOH-desfibrilação (200X)...154
Figura 4.48- Fibras de curauá mercerizadas em solução de 5% de NaOH (1000X).....155
Figura 4.49- Fibras de curauá mercerizadas em solução de 10 % de NaOH-Desfibrilação (200X).....155
Figura 4.50 - Fibras de curauá mercerizadas em solução de 10 % de NaOH. Detalhe da região anterior (500X).....156
Figura 4. 51- Aspecto geral do curauá tratado com a enzima Ultrazyme (200X).....156
Figura 4.52 - Aspecto geral das fibras de curauá tratadas com a enzima Ultrazyme - Detalhe da região anterior (500X).....157
Figura 4.53- Fibras de curauá tratadas com a enzima Viscozyme – Presença de fibrilas internas (200X).....157
Figura 4.54- Fibras de curauá tratadas com a enzima Viscozyme - Presença de células parenquimáticas (200X).....158
Figura 4.55-Curauá tratado com enzimas Ultrazime+Viscozime-Presença de Parênquima (200X).....158
Figura 4.56- Fibras de curauá tratadas com as enzimas Ultrazym + Viscozym – Detalhe da região anterior (500X).....159
Figura 4.57- Curauá bruta + escova-(100X).....159
Figura 4.58- Curauá bruta + escova- detalhe da região anterior (500X).....160
Figura 4.59- Curauá tratada com enzima Viscozyme por 4 horas (100X).....160
Figura 4.60- Curauá tratada com enzima Viscozyme por 4 horas (100X).....161
Figura 4.61- Curauá tratada com enzima Viscozyme por 4 horas (500X).....161
Figura 4.62 - Espectro IV da fibra de curauá bruta.....162
Figura 4.63 - Espectro IV da fibra de curauá tratada com 5% de NaOH.....163
Figura 4.64- Espectro no IV para as fibras de curauá tratadas com enzima.....164
Figura 4.65-Curvas TG e DTG para as fibras de curauá brutas.....165
Figura 4.66 -Curvas de perda de massa para as fibras de curauá.....165
Figura 4.67-Curvas DTG para as fibras de curauá brutas, tratadas com enzima e mercerizadas com 2 e 5% de NaOH.....166
Figura 4.68-Curvas TG e DTG para as fibras de curauá brutas e tratadas com enzima.....168
Figura 4.69 - Curvas TG e DTG das fibras de curauá brutas com e sem escovação....170
Figura 4.70 -Curvas TG e DTG para as fibras de curauá mercerizadas com 2% NaOH com e sem escovação.....170
Figura 4.71 -Curvas TG e DTG para as fibras de curauá mercerizadas com 5% NaOH com e sem escovação.....171

Figura 4.72 - Curvas TG e DTG para as fibras de curauá
enzima com e sem escovação.....171
Figura 4.73- Tensão máxima de flexão x material (compósito bucha/epóxi).....173
Figura 4.74 – Deformação em função do tipo de compósitos.....175
Figura 4.75- Curva tensão de flexão x deslocamento para a resina
epóxi sem reforço.....175
Figura 4.76- Curva tensão de flexão x deslocamento para o
compósito epóxi / curauá bruta.....176
Figura 4.77 – Valores de tensões de flexão máximas (MPa) em função dos
tipos de compósitos fabricados com curauá/resina poliéster isoftálica.....178
Figura 4.78 - Valores de deformação (%) máximas em função dos
tipos de compósitos fabricados com curauá/resina poliéster isoftálica.....179
Figura 4.79 - Valores de deformação (%) máximas em função dos tipos de
compósitos fabricados com curauá/resina poliéster isoftálica.....180
Figura 4.80- Curva de tensão de flexão x deslocamento para a
resina 1015 sem reforço.....181
Figura 4.81– Curva tensão de flexão x deslocamento típica do compósito poliéster
1005/curauá bruta.....182
Figura 4.82– Curva tensão de flexão x deslocamento típica do
compósito poliéster 1015/curauá bruta.....182
Figura 4.83– Curva tensão de flexão x deslocamento típica do compósito
poliéster 1015/curauá tratada com 5% de NaOH.....183
Figura 4.84-Curva absorbância x tempo para fibras de bucha tratadas com
enzima Viscozyme.....185
Figura 4.85 - Aspecto geral da bucha vegetal bruta mostrando
a ramificação natural das fibras.....186
Figura 4.86 - Aspecto de fibras de bucha mostrando partículas brancas
características ao longo de toda superfície.....187
Figura 4.87 – Bucha vegetal acetilada – Aspecto geral de uma
bifurcação – 100X.....188
Figura 4.88- Bucha vegetal acetilada -Superfície totalmente atacada sem
a presença de células parenquimáticas - 500X.....188
Figura 4.89 - Bucha vegetal acetilada (1000X).....189
Figura 4.90 - Bucha tratada com 2% NaOH (100X).....189
Figura 4.91- Bucha tratada com 2% de NaOH, detalhe da região anterior (500X).....190
Figura 4.92 - Bucha tratada com 5% de NaOH (100X).....190
Figura 4.93 - Bucha tratada com 5% de NaOH (100X).....191
Figura 4.94 - Bucha tratada com 5% de NaOH (500X).....191
Figura 4.95- Bucha tratada com 10% de NaOH (100X).....192
Figura 4.96 - Bucha tratada com 10% de NaOH-
Detalhe da região anterior (500X).....192
Figura 4.97 - Bucha tratada com 15% de NaOH (200X).....193
Figura 4.98 - Bucha tratada com 15% de NaOH- Detalhe da região
anterior (500X).....193
Figura 4.99 - Bucha tratada com enzima Viscozyme por 8 horas (100X).....194
Figura 4.100 - Bucha tratada com enzima Viscozyme por 8 horas (100X).....195
Figura 4.101 - Bucha tratada com enzima Viscozyme por 8 horas.

Detalhe da região anterior (500X).....195
Figura 4.102 - Aspecto geral da bucha mercerizada com 5% de NaOH e acetilada em seguida (100X).....196
Figura 4.103 - Bucha mercerizada com 5% de NaOH e acetilada em seguida (500X).....196
Figura 4.104-Espectro IV- Bucha Bruta.....198
Figura 4.105 -Espectro IV-Bucha Tratada com 15% de NaOH.....198
Figura 4.106 -Espectro no IV- Bucha Tratada com Enzima.....199
Figura 4.107 - Espectro IV- Bucha acetilada.....200
Figura 4.108 - Espectro IV- Fibras de bucha brutas, mercerizadas com 15% de NaOH, tratadas com enzima e acetiladas.....200
Figura 4.109-Curvas TG e DTG da bucha vegetal bruta.....201
Figura 4.110-Curvas TG para a bucha bruta e para as fibras tratadas com 2, 5, 10 e 15% de NaOH.....203
Figura 4.111-Curvas DTG para as fibras de bucha brutas e tratadas com 2, 5, 10 e 15% de NaOH.....203
Figura 4.112-Curvas TG para a bucha bruta e tratada com enzima.....204
Figura 4.113-Curvas DTG para a bucha bruta e tratada com enzima.....205
Figura 4.114- Curvas TG para a bucha vegetal bruta e acetilada.....206
Figura 4.115-Curvas DTG da bucha vegetal bruta e acetilada.....206
Figura 4.116-Curvas TG levantadas com diferentes taxas de aquecimento para a bucha bruta.....208
Figura 4.117.- Procedimento de determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger (1957)-Bucha.....209
Figura 4.118-Curva tensão de flexão (MPa) x deslocamento (mm) para a resina epóxi sem reforço.....211
Figura 4.119 - Curva tensão de flexão (MPa) x deslocamento (mm) típica dos compósitos epóxi reforçados por bucha bruta, mercerizada 10% de NaOH e tratada com enzima.....211
Figura 4.120-Curva tensão de flexão x deslocamento para o compósito epóxi / bucha acetilada.....212
Figura 4.121 - Curva tensão de flexão x deslocamento para a resina poliéster sem reforço.....217
Figura 4.122- Curva tensão x deformação típica para o compósito poliéster/bucha bruta.....217
Figura 4.123 - Curva tensão x deformação típica para o compósito poliéster / bucha acetilada.....218
Figuras 4.124 - Curvas tanδ para a resina pura, compósito reforçado por fibras de bucha brutas e tratadas com 2, 5, 10 e 15% de NaOH.....221
Figuras 4.125 - Curvas tan δ para a resina pura, compósito reforçado por fibras de bucha brutas e acetiladas.....221
Figuras 4.126 - Curvas tan δ para a resina pura, compósito reforçado por fibras de bucha brutas e tratadas com enzima.....222
Figura 4.127 -Módulo de armazenamento para a resina epóxi pura e para os compósitos reforçados pelas fibras brutas e tratadas com NaOH.....223
Figura 4.128-Módulo de armazenamento para a resina epóxi pura e para os compósitos reforçados por bucha bruta e acetilada.....224
Figura 4.129 - Módulo de armazenamento para a resina epóxi pura e

para os compósitos reforçados por bucha bruta e bucha tratada com enzima.....224
Figura 4.130 - E'' para a resina epóxi pura e para os compósitos reforçados
por bucha bruta e tratada com diferentes concentrações de NaOH.....226
Figura 4.131 - E'' para a resina epóxi pura e para os compósitos
reforçados por bucha bruta e bucha acetilada.....227
Figura 4.132 - E'' para os compósitos reforçados por bucha bruta e
bucha tratada com enzima.....228
Figura 4.133- Curvas de E' para a resina poliéster isoftálica pura e
para o compósito reforçado por bucha vegetal bruta.....229
Figura 4.134 - Valores de E' para os compósitos reforçados por fibras de
bucha vegetal bruta e mercerizadas com 2, 5, 10, e 15% de NaOH.....231
Figura 4.135-Curvas de E' para compósitos reforçados por fibras de bucha bruta,
acetilada e sumetidas ao tratamento com enzima Viscozyme.....231
Figura 4.136 - Cuvas de tanδ para a resina poliéster isoftálica pura e
para o compósito reforçado por bucha bruta.....233
Figura 4.137 – Cuvas de tanδ para os compósitos reforçados por bucha.
(a) bucha bruta e mercerizada com 2, 5, 10 e 15% de NaOH;
(b) bucha bruta, acetilada e tratada com enzima.....234
Figura 4.138 – Cuvas de E'' (módulo de perda) para os compósitos reforçados por
bucha: (a) bucha bruta e mercerizada com 2, 5, 10 e 15% de NaOH; (b) bucha bruta,
acetilada e tratada com enzima.....237

.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Composição Química e Parâmetros Estruturais de Fibras Vegetais.....21
Tabela 2.2 - Propriedades Mecânicas de Algumas Fibras Vegetais.....23
Tabela 2.3 - Composição Química e Índice de Cristalinidade Fibras de Curauá.....26
Tabela 2.4 - Principais Compósitos Poliméricos de Aplicação em Engenharia.....37
Tabela 2.5 –Comparação de Propriedades Típicas para Termoplásticos e Termorrígidos.....38
Tabela 2.6 - Comparação entre Propriedades das Resinas Epóxi e Poliéster.....39
Tabela 2.7 - Efeito do Teor de Fibras nas Propriedades Mecânicas de Compósitos Curauá/Polipropileno.....60
Tabela 2.8 – Propriedades Mecânicas de Flexão de Compósitos Poliéster/Bucha Vegetal em Função da Concentração de NaOH.....61
Tabela 2.9 – Temperatura de Início de Degradação de Fibras Lignocelulósicas.....74
Tabela 3.1 - Especificações da Resina Poliéster Isoftálica.....85
Tabela 3.2- Propriedades da Resina DER 331 e do Endurecedor DEH 24.....87
Tabela 3.3: Procedimento para o Tratamento das Fibras com Enzimas.....89
Tabela 4.1- Material Extraído da Piaçava Mercerizada.....104
Tabela 4.2 - Perda de Material após Tratamento com Enzimas.....105
Tabela 4.3 – Teor de lignina das fibras de Piaçava – método Klason.....106
Tabela 4.4-Principais absorções da celulose e da lignina no IV.....115
Tabela 4.5 - Resultados Obtidos no Ensaio de Tração.....120
Tabela 4.6-Perda de massa cumulativa (%) para as fibras de piaçava 125
Tabela 4.7-Ensaio de Flexão Para a Resina Poliéster Isoftálica 1005 e seus Compósitos Reforçados por Fibras de Piaçava.....129
Tabela 4.8 – Valores de tan δ e Tg para a Resina Poliéster sem Reforço e seus Compósitos.....136
Tabela 4.9 – Valores de E’ (MPa) para Resina Poliéster e Seus Compósitos.....141
Tabela 4.10-Valores de E’’ e Temperaturas nas quais E’’ é Máximo para a Resina Pura e para os Compósitos de Piaçava.....145
Tabela 4.11 - Material Extraído do Curauá Mercerizado.....149

Tabela 4.12- Material Extraído através do Tratamento com Enzimas 149
Tabela 4.13- Perda Cumulativa de Massa em % para as Fibras de Curauá Brutas e Tratadas (Fibras sem Escovação).....166

Tabela 4.14 - Taxas de Degradação e Temperaturas (Tp) nas quais Essa Taxa é Máxima.....167
Tabela 4.15-Temperaturas nas quais a Taxa de Degradação é Máxima (Tp) e as Perdas de Massa (em %) a 740^{o}C (resíduo).....169
Tabela 4.16- Resultados do Ensaio de Flexão para a Resina Epóxi 331 e para os Compósitos Reforçados por Fibras de Curauá Brutas e Tratadas.....172
Tabela 4.17 - Dados do Ensaio de Flexão para Compósitos Curauá/Poliéster 1015 e para o Compósito Poliéster 1005/Curauá bruta.....177

Tabela 4.18- Material Extraído da Bucha Mercerizada.....184
Tabela 4.19 - Composição Química das Fibras de Bucha Brutas e Acetiladas.....185
Tabela 4.20 - Perdas de Massa (cumulativas) em % para as Fibras de Bucha Brutas e Tratadas.....202

Tabela 4.21- Energia de Ativação para as Fibras de Bucha, Curauá e Piaçava Brutas e Para Algumas Fibras Retiradas da Literatura.....208
Tabela 4.22 – Resultados do Ensaio de Flexão para Compósitos Bucha/Resina Epóxi.....210
Tabela 4.23 Resultados do Ensaio de Flexão para Compósitos Bucha/Resina Poliéster.....215
Tabela 4.24 -Valores de tan δ e Tg para a Resina Epóxi Pura e para os Compósitos Resina Epóxi/Bucha.....220
Tabela 4.25-Valores de E'(MPa), em Diferentes Temperaturas, para Resina Epóxi e Para os Compósitos Bucha/Epóxi.....223
Tabela 4.26 - E'' máx e da Temperatura em E'' máx e os Valores do Coeficiente de Variação (CV)(%).....226
Tabela 4.27-Valores de E'(MPa), em Diferentes Temperaturas,

para Resina Poliéster e seus Compósitos.....229
Tabela 4.28- Intensidade do Pico de tanδ e Temperatura de Transição
Vítrea para a Resina Poliéster e seus Compósitos.....235
Tabela 4.29 – Valores para E'' Máximo e Temperatura para
E'' Máximo- Compósitos Poliéster/bucha.....236

SUMÁRIO

1.0-INTRODUÇÃO.....1

1.1-Considerações Iniciais.....1
1.2-Objetivos.....12

2.0-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....12

2.1-Fibras Lignocelulósicas.....14
2.1.1.Classificação e Aspectos Estruturais das Fibras Lignocelulósicas.....14
2.1.2. Principais Componentes das Fibras Lignocelulósicas.....15
2.1.3- Características Gerais das Fibras Lignocelulósicas.....21
2.1.4- As Fibras de Curauá (*Ananas erectfolius*).....23
2.1.5- As Fibras de Bucha (*Luffa cylindrica)*.....26
2.1.6- As Fibras de Piaçava (*Attalea funifera)*.....29

2.2-Materiais Compósitos.....33
2.2.1 -Compósitos com Matriz Polimérica.....35
2.2.1.1 -Matrizes Termorrígidas.....37
2.2.1.1.1 - Poliéster Insaturado.....39
2.2.1.1.2 - Resinas Epóxi.....42
2.2.2 -Matrizes Termoplásticas.....44

2.3 - Interface Fibra-Matriz.....45
2.3.1 Teorias de Adesão.....46

2.4 Mecanismos de Falhas em Compósitos.....51
2.5- Tratamentos Químicos e Pré-Tratamentos de Fibras Vegetais.....53
2.5.1- Tratamentos com NaOH (Mercerização ou Tratamento Alcalino).....54
2.5.2-Tratamento de Acetilação.....56
2.5.3 Tratamento com Enzimas.....59
2.5.4 - Tratamentos Físicos e Químicos envolvendo Fibras Lignocelulósicas e seus Compósitos.....59

2.6- Técnicas de Análise das Fibras.....68
2.6.1- Espectroscopia no Infravermelho.....68
2.6.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....69
2.6.3- Análise Térmica.....69
2.6.3.1- Análise do Comportamento Térmico dos Constituintes das Fibras Lignocelulósicas.....71
2.6.3.2 - Análises Térmicas Aplicadas a Compósitos com Fibras Lignocelulósicas.....75

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....84

3.1 Materiais.....84
3.1.1 Fibras.....84
3.1.2 Reagentes.....84
3.1.3-Resinas Utilizadas para Fabricação dos Compósitos.....85
3.2 Métodos.....87
3.2.1 Tratamentos Superficiais das Fibras.....87
3.2.1.1 Tratamento de Mercerização.....87
3.2.1.2 Tratamento de Acetilação.....88
3.2.1.3 Tratamento com Enzimas.....88
3.2.1.3.1- Seleção das Enzimas.....89
3.2.1.3.2-Seleção das Condições ideais de Reação.....89
3.2.1.3.3- Dosagem de Açúcares Extraídos.....90
3.2.2 Percentagem Material Extraído com alguns Tratamentos.....91
3.2.3 Fabricação dos Compósitos.....91
3.2.3.1 – Compósitos Reforçados por Piaçava.....92
3.2.3.2 – Fabricação dos Compósitos de Curauá.....93
3.2.3.2.1 –Procedimento de Escovação das Fibras de Curauá.....93
3.2.3.3 – Fabricação dos Compósitos de Bucha.....94
3.2.4 Análise Química.....96
3.2.4.1- Método de Van Soest 96
3.2.4.2 – Determinação do Teor de Lignina Klason Insolúvel em Meio Ácido.....96
3.2.4.3 – Determinação do Teor de Lignina Klason Solúvel em Meio Ácido.....97
3.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....98
3.2.6 Ensaio Mecânico de Tração das Fibras.....98
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....99
3.2.8 - Análise Termogravimétrica (TGA).....99
3.2.8. 1- Energia de Ativação.....100
3.2.9 - Análise Dinâmic-Mecânica (DMA).....102
3.2.10 - Ensaio de Flexão.....102
3.2.11 - Análise Estatística dos Resultados.....103

4.0- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....104

4.1-Fibras de Piaçava (*Attalea funifera*).....104
4.1.1 - Dosagem de Material Extraído após Tratamentos.....104
4.1.2 -Análise Química.....105
4.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....106
4.1.4-Espectroscopia no Infravermelho.....114
4.1.5 - Ensaio de Tração.....120
4.1.6 - Análise Termogravimétrica (TGA).....121
4.1.7–Ensaio de Flexão.....129
4.1.8 – Ensaio Dinâmico-Mecânico (DMA) 135
4.1.9 – Conclusão dos Resultados para a Piaçava e seus Compósitos.....147

4.2-Fibras de Curauá (*Ananas erectifolius*).....148
4.2.1 - Dosagem de Material Extraído Após Tratamentos.....148
4.2.1.1- Tratamentos Preliminares.....148
4.2.2 - Tratamento com Enzima das Fibras Utilizadas nos Compósitos.....149
4.2.3 -Análise Química.....150
4.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....150
4.2.5-Espectroscopia no Infravermelho.....162
4.2.6 - Análise Termogravimétrica (TGA) do Curauá.....164
4.2.7 –Ensaio de Flexão ns Compósitos.....171
4.2.7.1- Ensaio de Flexão Para os Compósitos Cuaruá/Resina Epóxi 331.....172
4.2.7.2- Ensaio de Flexão para os Compósitos Curauá/Resina Poliéster.....176

4.3- Fibras de Bucha Vegetal (*Luffa cylindrica*).....184
4.3.1 - Dosagem de Material Extraído após Tratamentos.....184
4.3.2 -Análise Química.....185
4.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....186
4.3.4-Espectroscopia no Infravermelho.....197
4.3.5 - Ensaio de Tração.....201
4.3.6 - Análise Termogravimétrica (TGA).....201
4.3.6.1 –Energia de Ativação 207
4.3.7 –Ensaio de Flexão para os Compósitos Reforçados por Bucha Vegetal.....209
4.3.7.1- Compósitos Bucha/Resina Epóxi 331.....209
4.3.7.2-Compósitos Bucha/Resina Poliéster Isoftálica,.....215
4.3.8 – Ensaio Dinâmico-Mecânico (DMA) dos Compósitos Reforçados por Bucha.....219
4.3.8.1- Compósitos Resina Epóxi/Bucha Vegetal.....219
Compósitos Poliéster Isoftálica/ Bucha Vegetal
4.3.8.2- Compósitos Poliéster Isoftálica/ Bucha Vegetal.....228

5.0- Conclusões.....239

6.0-Sugestões para Trabalhos Futuros.....242

7.0 – Referências.....244

Anexo 1.....264
Anexo 2.....279
Anexo 3.....281
Anexo 4.....295
Anexo 5.....311
Anexo 6.....313

1.0-INTRODUÇÃO

1.1-Considerações Iniciais

Desde a mais remota antigüidade o homem utiliza materiais compósitos para confecção de utensílios domésticos, armas e habitações. Na atualidade, os chamados materiais compósitos vêm sendo cada vez mais empregados nos mais diversos setores industriais (Herakovich, 1998; Vinson e Sierakowski, 1987, p.21-23.; Chawla, 1983).

Os compósitos são genericamente classificados em função da morfologia do elemento de reforço como laminados, particulados e fibrosos (Chou *et al*., 1986). A grande maioria das pesquisas desenvolvidas em compósitos nos últimos 40 anos é na área dos compósitos fibrosos. Esses compósitos são fabricados associando-se diferentes fibras a matrizes de todos os tipos de materiais: metálicos, cerâmicos, polímeros e não metálicos especiais como carbono, silício e boro.

O grande sucesso dessa classe de materiais não é devido apenas às suas propriedades mecânicas, superiores às propriedades dos materiais monolíticos convencionais, mas principalmente ao fato de permitirem uma grande flexibilidade de projeto. Através de uma seleção apropriada da matriz, das fibras, da orientação e distribuição espacial das fibras e da proporção relativa entre a matriz e as fibras, o projetista pode alterar/criar um material em função dos requisitos específicos de projeto, pois as propriedades dos compósitos são determinadas pelas características de seus constituintes, ou seja, da matriz e do reforço.

Os compósitos também possuem como grande atrativo suas excelentes propriedades mecânicas específicas, isso é, a razão E/ρ e σ/ρ, onde E é o módulo de elasticidade, σ a resistência e ρ a densidade. Dessa forma, para um mesmo nível de resistência ou rigidez, os compósitos permitem que sejam fabricadas peças mais leves. Isto acarreta expressiva vantagem em todas as aplicações onde o peso seja um fator restritivo (Callister, 2000; Ashby, 1989a; Ashby, 1989b). As indústrias de transporte em geral, e particularmente as indústrias aeroespaciais, usam grande quantidade de compósitos em seus produtos, sobretudo por essa característica.

Exemplo importante na classe de materiais fibrosos são os polímeros reforçados por fibras contínuas de vidro, carbono ou aramida, que estão substituindo materiais

metálicos convencionais, como o aço e as ligas de alumínio, mesmo em peças estruturais de aviões de caça e nos grandes aviões de transporte de passageiros e carga (Hercules, 1981). Realmente, tem ocorrido um aumento crescente da demanda na indústria de polímeros reforçados por fibras de vidro nos últimos anos em todo o mundo devido, principalmente, à facilidade de fabricação e moldagem em diferentes formatos desses materiais.

Na preparação de um compósito, as fibras sintéticas apresentam propriedades mecânicas muito superiores em relação às propriedades dos polímeros empregados como matriz (Chawla, 1987). Existem, entretanto, inúmeras aplicações com menores requisitos mecânicos nas quais o emprego de fibras de alto desempenho mecânico implica em uma sub-utilização das suas propriedades, bem como um desnecessário acréscimo no custo final do produto. Para essas aplicações, pode-se pensar em substituir as fibras industriais por fibras naturais (Bledzki e Gassan, 1996; Rowell *et al*., 1997; Wambua *et al*., 2003; Godfried, 1975; Satyanarayana *et al.,* 1986).

Fibras naturais de origem vegetal, também denominadas fibras lignocelulósicas tais como, coco, sisal, juta, cânhamo, piaçava, bagaço de cana-de-açúcar, banana e curauá vêm ganhando importância como reforço de matrizes poliméricas em materiais compósitos (Bledzki e Gassan, 1999; Van de Velde *et al*., 2001; Razera *et al.,* 2002; Gassan e Bledzki, 1999; Yan Li, 2000, Paiva *et al*., 2002, Leão *et al*.,2000, Costa, 1997; Boynard e d`Almeida, 2000; Valadez-Gonzales *et al.,* 1999; Araújo, 1998). Essas fibras constituem uma matéria-prima abundante e barata. Em alguns casos, como por exemplo as fibras extraídas das folhas de bananeira (Pothan *et al.,* 2003a; Pothan *et al*., 2003b; Kulkarni *et al*., 1983) ou da casca do coco (Calado *et al*., 2000; Geethamma *et al*, 1998; Varma *et al*., 1986; Prasad, 1983), elas são obtidas a partir de um resíduo agrícola, sendo seu custo bastante reduzido. O emprego dessas fibras como reforço em compósitos pode ser feito isoladamente (Chawla e Bastos, 1979; Joseph P.V. *et al*., 2003; Rana, 1999; Batista, 1995; Paiva, 2001; Joseph K. *et al.,* 2000) ou em compósitos híbridos substituindo parcialmente as fibras industriais (Chawla e d`Almeida, 1982; Ghosh et al., 1994; Chawla *et al*., 1978).

As fibras lignocelulósicas possuem baixa densidade em relação às fibras sintéticas, o que resulta em boas propriedades mecânicas especificas (Bledzki e Gassan, 1999; Joseph, 2002). Além disso, as fibras vegetais requerem baixo consumo de

energia na sua manufatura, possuem baixa abrasividade, o que contribui para um menor desgaste dos equipamentos, são biodegradáveis e provêm de fontes renováveis disponíveis em países com clima favorável, grandes extensões de territoriais e economia de base agroindustrial como o Brasil (d`Almeida e Monteiro, 2003; Carvalho, 1997; Rowell *et al.,* 1997). Desse modo, é crescente o número de pesquisas relacionadas ao uso de materiais lignocelulósicos como reforço de matrizes poliméricas termorígidas ou termoplásticas, aplicadas em diferentes áreas, tais como a indústria automotiva (Mattoso *et al.,* 1996; d`Almeida e Monteiro, 2003; Schuh e Gayer, 1997; Mattoso *et al.,* 1997; Morassi, 1994; Mattoso, 1999; Leão, 1998; Schuh e Stuttgart), construção civil (Savastrano, 1998; Ghavami *et al*., 1999; Arsène et al., 2003; Sudim *et al.,* 2003; Biba et al., 2003; Joaquim *et al*., 2003; Pimentel et al., 2003; Matoski *et al.,* 2003; Roma Jr *et al.,* 2003; Savasrtano Jr *et al*., , 1997), embalagens (d`Almeida e Monteiro, 1993), equipamentos (Bledzki e Gassan, 1999) e artesanato (d`Almeida e Monteiro, 2003).

Os compósitos poliméricos, mais do que qualquer outra classe de materiais, permitem que sejam aproveitados resíduos de diversos setores industriais. Os resíduos podem participar nos compósitos como simples carga na matriz ou como material de reforço agregando valor a um material que seria descartado no meio-ambiente (Aquino, 2003; Valle 1995). Assim sendo, diversos resíduos gerados pela agroindústria podem ser uma fonte importante de matéria-prima para produção de novos materiais.

No Brasil, a indústria automotiva possui diversos exemplos de utilização de fibras lignocelulósicas. A Figura 1.1 mostra um exemplo de aplicações de materiais naturais em caminhões, entre os quais destacam-se os polímeros reforçados com fibras lignocelulósicas como o sisal e o curauá. As fibras lignocelulósicas fazem parte da composição do revestimento interno da cabine (teto, parede traseira e portas), do apoio de cabeça, do encosto de banco, do pára-sol externo, do painel de instrumentos, da bolsa de ferramentas, do encapsulamento de cabina/motor e do pára-choque (Mattoso *et al*., 1999).

Outro exemplo de material com grande comercialização em automóveis são as mantas para isolamento termoacústico do motor, que podem conter até 70% de fibras vegetais, como sisal, juta, rami e algodão reciclado da indústria textil (Mattoso *et al.,* 1999; Holbery e Houston, 2006).

A Figura 1.2 apresenta alguns acessórios de automóveis confeccionados com fibras vegetais.

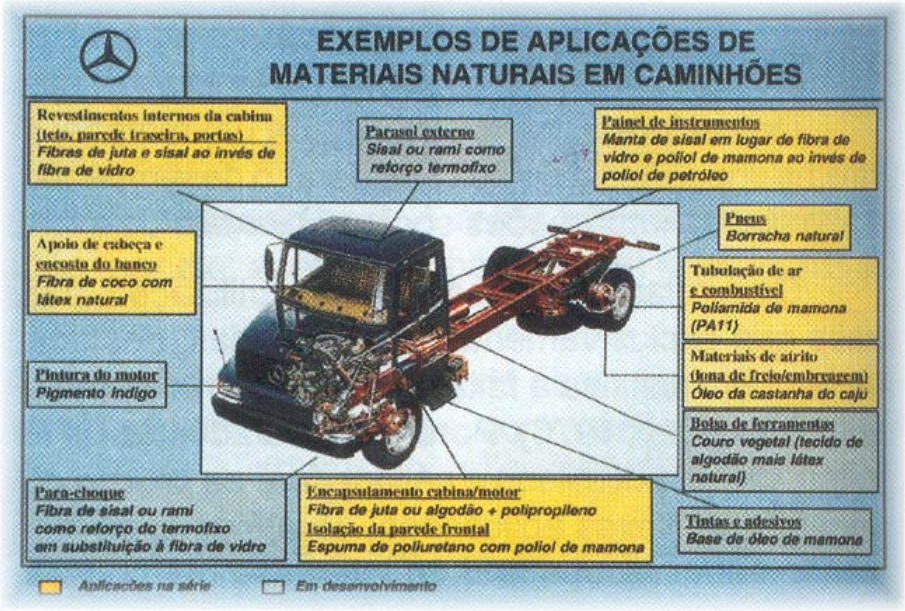


Figura 1.1 - Exemplos de aplicações de materiais naturais em caminhões, entre os quais destacam-se os plásticos reforçados por fibras naturais, como o sisal e o curauá (Mattoso et al, 1999; Leão et al. , 1998). Foto: Mercedes Benz do Brasil (Mattoso et al., 1999).

Figura 1.2 - Acessórios de automóveis confeccionados com material reciclado e compósitos com fibras vegetais. Mercedez Benz.

A combinação de resina acrílica com curauá forma um compósito que substitui com vantagem os pisos e painéis de carros (Gomes, 2005).

Os compósitos com fibras lignocelulósicas têm atraído também a atenção de inúmeros pesquisadores devido à sua possibilidade de emprego em casas de baixo custo e outras estruturas da construção civil (Joseph *et al.,* 2002; Savastrano Jr. *et al.,* 1988; Cook, 1980). A fibra de curauá, juntamente com outras fibras como a da casca do coco e a resina de acácia negra, forma um aglomerado que permite a produção de telha de fibra, em substituição do amianto. Esses compósitos possuem melhor resistência elétrica em relação aos compósitos convencionais, são bons isolantes térmicos e elétricos e possuem alta resistência à fratura (Joseph *et al.,* 2000; Acha *et al*., 2002).

A fibra de coco já vem sendo bastante usada em inúmeras aplicações de engenharia, especialmente em contenções de encostas, nos chamados bio-geotêxteis. Esses tecidos de fibra de coco não só fixam o solo, mas são paulatinamente absorvidos, não acarretando qualquer problema ambiental, diferente do que acontece com o uso de geotêxteis produzidos com fibras sintéticas. A Figura 1.3 apresenta um tecido de fibra de coco utilizado para a estabilização de encostas (geotêxtil).

As fibras lignocelulósicas mais estudadas e empregadas em nível mundial como reforço em compósito de matriz polimérica são as fibras de sisal e juta (Chand *et al.,* 1988). Na Europa, existe atualmente um grande esforço e pesados investimentos para o emprego de fibras nativas como o linho e o cânhamo (Pejis, 2000).

Figura 1.3 - Exemplo de tecido em fibra de coco usado para contenção de encostas.

No Brasil, o sisal aparece, inicialmente, como a fibra mais promissora a ser largamente empregada como reforço em compósitos de matriz polimérica devido a sua disponibilidade (d`Almeida e Monteiro, 2003). Embora a produtividade das lavouras brasileiras seja inferior às dos produtores da África, o Brasil ainda é o maior produtor mundial de sisal. A Figura 1.4 mostra a evolução da produção brasileira nos últimos anos (www.ibge.gov.br). Nota-se que existe uma retomada da produção, que pode em parte ser atribuída à filosofia da implementação de cooperativas. Essas têm promovido a obtenção de fibras com melhor qualidade, o que aumentou a procura pela fibra nacional. Além disso, as cooperativas têm procurado aumentar o rendimento médio do trabalhador rural. Esse aspecto deve sempre ser destacado quando do uso de compósitos reforçados por fibras naturais, pois um setor de ponta como o de compósitos estruturais pode resultar em um processo de fixação do homem no campo, ao aumentar o valor agregado do insumo de fibra natural (d`Almeida e Monteiro, 2003).

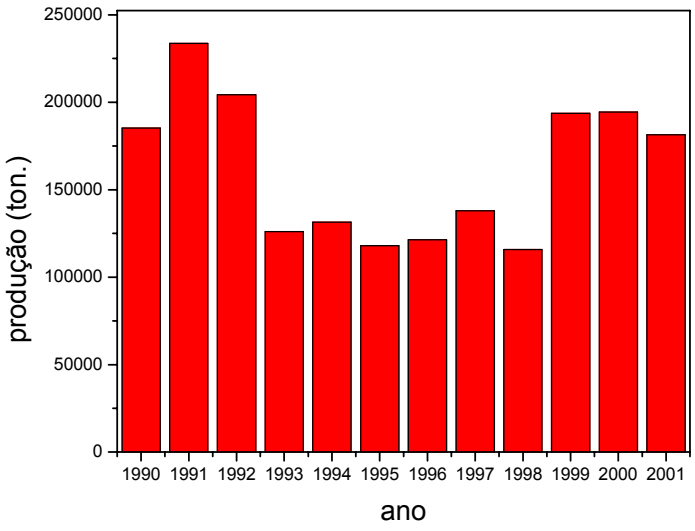


Figura 1.4 - Evolução da produção brasileira de sisal (d`Almeida e Monteiro, 2003; www.ibge.gov.br).

Quanto à juta, a produção brasileira sofreu uma grande redução em meados da década passada, embora apresente atualmente indícios de retomada do crescimento, como mostrado na Figura 1.5 (www.ibge.gov).

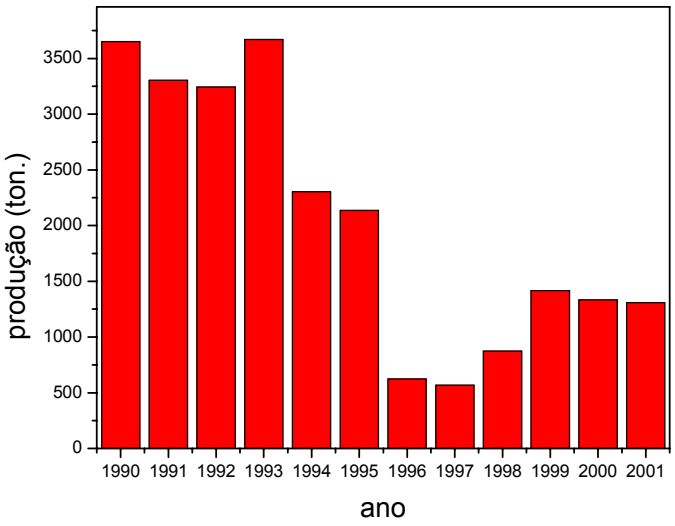


Figura 1.5 – Evolução da produção brasileira de fibras de juta (d`Almeida e Monteiro, 2003; www.ibge.gov.br).

Existem ainda inúmeras outras fibras usadas atualmente apenas em aplicações tradicionais que apresentam grande potencial como reforço em compósitos. Podem-se destacar, entre essas, a piaçava e a bucha como muito promissoras. A piaçava é uma fibra extremamente rígida, resistente à água e que atualmente encontra uso apenas na fabricação de vassouras, escovões, artesanatos e como coberturas de construções rústicas. O uso dessa fibra, ou mesmo de rejeito das indústrias tradicionais, como reforço em compósitos é, entretanto, uma possibilidade real. As propriedades mecânicas de compósitos de matriz poliéster reforçada com fibras unidirecionais de piaçava são semelhantes aos de compósitos reforçados com as tradicionais fibras de juta e de sisal (Aquino, 2003; Aquino *et al*., 2001). A Figura 1.6 apresenta a evolução da produção brasileira de piaçava. Observa-se que entre 1996 e 1999 houve um crescimento progressivo da produção de piaçava no Brasil.

O interesse no emprego de bucha vegetal vem crescendo no Brasil. Sua principal utilização está na indústria cosmética como auxiliar de limpeza ou esfoliante e na fabricação de peças de artesanato. As fibras de bucha vegetal formam uma manta natural, apresentando distribuição tridimensional de fibras, o que favorece o bloqueio de trincas em compósitos. Assim, compósitos reforçados por fibras de bucha têm um modo de falha controlado, diferentemente de compósitos com fibras de vidro que apresentam uma falha abrupta (Boynard e d`Almeida, 2000; Boynard, 2000).

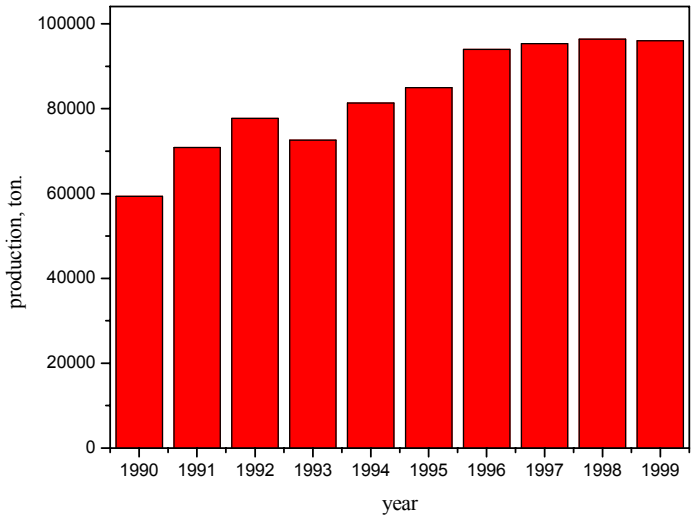


Figura 1.6 - Evolução da produção brasileira de piaçava (Aquino, 2003; www.ibge.gov.br)

Dentre as espécies de plantas produtoras de fibras da Amazônia, o curauá oferece reais possibilidades de se transformar em importante fonte de matéria-prima para diversas indústrias no mundo.

O curauá é uma planta amazônica da mesma família do abacaxi, cuja fibra serve para fabricação de tecidos, papel e artefatos para a indústria automobilística (Gomes, 2005). A demanda atual pela fibra é de 30 toneladas/mês, mas não há suprimento de matéria-prima suficiente para atender à indústria automobilística, que já estuda a substituição da fibra de vidro pelo curauá, em peças como pára-choque, painel e friso de carros de passeio. A fibra de curauá é bastante resistente e leve, mas não compromete as características físico-mecânicas que a indústria necessita (Ferreira, 2005). Atualmente já existe a produção de mudas de curauá in vitro desenvolvidas pela Embrapa Amazônia Oriental. A zona de maior concentração de curauá na região do Baixo-Amazônas é o Lago Grande do Curuari. Nessa região, mais de 50 comunidades cultivam a planta em consórcio com diferentes culturas como mandioca , urucu, cumaru e seringueira (Ferreira, 2005).

Outra fibra bastante abundante no Brasil é a de coco, tendo em vista que sua produção no país vem crescendo continuamente nos últimos anos, conforme mostrada na Figura 1.7.

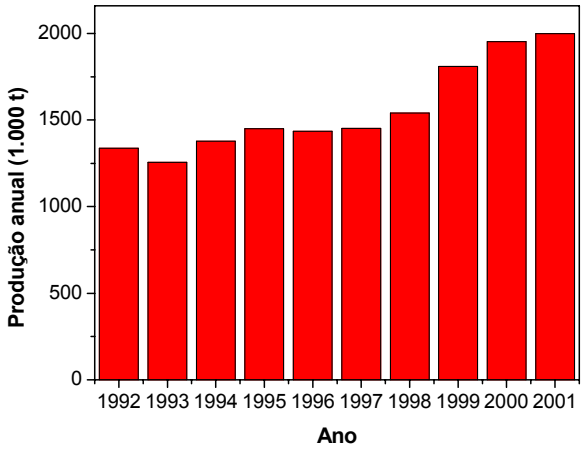


Figura 1.7 – Evolução da produção brasileira de coco (*http://www.defesaagropecuaria.gov.br/spa/3115e.xls*).

A casca do coco é descartada após a extração da copra e da água tornando-se um sério problema ambiental, pois tem um tempo de degradação muito longo. Além disso, o volume de resíduo gerado é muito grande. Admitindo-se que cada coco gere, em média, um resíduo de cascas de 1,5 kg e que todo fruto seja consumido ainda verde, a produção agrícola no Brasil em 2002, aproximadamente 1,928 bilhão de frutos, geraria, potencialmente, 2,892 milhões de toneladas de casca de coco verde. Esse resíduo contribuiria para a diminuição de vida útil de aterros, onde a grande maioria das cascas é despejada (:*http://www.defesaagropecuaria.gov.br/spa/3115e.xls*).

Esse resíduo, bem como diversos outros oriundos de atividades agrícolas e extrativistas, podem ser convenientemente manejados de modo a apresentar um valor agregado que permita uma sustentabilidade do seu uso em micro e mesmo em macro regiões produtoras.

O emprego de fibras de bananeira como reforço em compósitos representa um grande atrativo devido ao fato de haver uma produção mundial estimada superior a 300000 toneladas/ano de fibras (Coutts, 1990; Zhu *et al.,* 1995). Essas fibras podem ser obtidas tanto do caule quanto da folha após a extração do fruto e portanto quando do abate do pé de banana, que não tem qualquer valor comercial atualmente.

É interessante ressaltar que as principais zonas produtoras das fibras lignocelulósicas estão localizadas nas regiões Norte e Nordeste, de modo que a ampliação do mercado para produtos naturais dessas regiões sócio-economicamente mais atrasadas pode trazer benefícios globais de desenvolvimento econômico e social para o país como um todo. O desenvolvimento de compósitos reforçados por fibras lignocelulósicas, ou rejeitos vegetais pode levar ainda a um desenvolvimento sustentado de regiões predominantemente agrícolas, tais como a região Norte Fluminense e o nordeste brasileiro. Pesquisas empregando o bagaço de cana-de-açúcar como reforço em compósitos mostram a viabilidade do compósito obtido como substituto para aglomerados de madeira, dentre outras aplicações (Tita *et al*., 2022; Souza *et al*., 1997; Monteiro *et al*., 1998; d'Almeida *et al.,* 1999; Stael *et al.,* 2000; Paiva *et al*., 2000a, p.460-468). O bagaço de cana se constitui, após seu processamento para obtenção de álcool e de açúcar, em uma grande fonte de rejeito. Parte desse rejeito é atualmente queimado como combustível nas caldeiras das próprias usinas.

O uso de fibras lignocelulósicas como reforço em compósitos com matriz polimérica possui, entretanto, algumas desvantagens. Uma delas está relacionada à variabilidade das propriedades das fibras. Diferentes fatores climáticos podem afetar significativamente a composição e parâmetros estruturais (Rowell *et al.*, 1997; Joseph K. *et al.,* 2000) de plantas e fibras, modificando as propriedades finais do material. Outra característica comum a essas fibras é a variabilidade da forma e das dimensões da seção transversal.

Outro obstáculo para o uso de fibras lignocelulósicas como reforço em materiais compósitos é a degradação do material que ocorre como resultado da exposição à umidade ou a microorganismos (Gassan e Bledzki., 1997; Joseph, K. *et al*., 2002; Paiva, 2001; Bledzki e Gassan, 1999; d`Almeida *et al.,* 2003). A alta absorção de umidade pelas fibras é um fator relevante nos casos em que a matriz utilizada não isola as fibras do ambiente (Rowell *et al.,* 1997a).

O caráter polar e hidrofílico polar de diversas fibras lignocelulósicas pode, por sua vez, dificultar o molhamento das fibras pelas matrizes poliméricas hidrofóbicas e apolares normalmente utilizadas (Bledzki e Gassan, 1999), resultando em interações fracas na interface fibra-matriz, o que acarreta em uma transferência de carga ineficiente entre a matriz e as fibras, com perdas nas propriedades mecânicas do compósito

(Bledzki e Gassan, 1999; Gatenholm, 1997). Por esse motivo, o comportamento mecânico de vários compósitos reforçados por fibras lignocelulósicas é caracterizado por valores de resistência à tração abaixo daqueles esperados. Outras desvantagens associadas às fibras lignocelulósicas são: baixa estabilidade dimensional, baixa resistência biológica e baixa temperatura de processamento (Young, 1997).

Pode-se melhorar tais interações modificando-se a superfície das fibras física ou quimicamente (Bledzki e Gassan., 1999; Bledzki *et al.,* 1996; Carvalho, 1997), ou modificando-se a estrutura química da matriz polimérica (Paiva *et al*., 2000b; Costa, 1997; Batista, 1995; Paiva, 2001).

Devido aos diversos fatores relacionados acima, é importante que seja feita a caracterização da superfície das fibras lignocelulósicas, pois diversas aplicações dessas fibras estão diretamente relacionadas a aspectos da sua superfície (Young, 1997). A modificação da superfície das fibras lignocelulósicas é uma técnica usualmente aplicada para melhorar a adesão e a estabilidade dimensional, para aumentar a temperatura de degradação e, portanto, a temperatura de processamento, e para aumentar a resistência à degradação biológica (Young, 1997; Rowell *et al.,* 1997).

Não se deve olhar o aumento de custo relacionado às diversas maneiras de se melhorar o desempenho dos compósitos com fibras lignocelulósicas apenas do ponto de vista custo/desempenho de um material. Também devem ser levadas em consideração os imensos benefícios sociais resultantes da geração de emprego e renda, contribuindo para fixação do homem no campo e permitindo uma distribuição justa de renda no país, além dos grandes benefícios ambientais provenientes do aproveitamento dos diversos produtos agrícolas na confecção de compósitos.

A grande vantagem em se utilizar essas fibras está no fato delas serem neutras em relação à emissão de CO_2 (Mohanty *et al*., 2002; Netravali *et al*., 2003; Morrison *et al*., 1996, Schuh e Stuttgar, 1997). Esse é um aspecto extremamente importante e coloca as fibras lignocelulósicas no contexto do protocolo de Kioto.

Na realidade, os benefícios do emprego dessas fibras biodegradáveis podem superar qualquer desvantagem, quando se observa que esses materiais causam pouco impacto ambiental, são um recurso renovável e podem ser a fonte de sustento de milhares de pessoas, não apenas no Brasil, mas em inúmeros países em desenvolvimento.

1.2-Objetivos

Embora existam várias pesquisas envolvendo as fibras lignocelulósicas e seus compósitos, ainda resta um vasto campo para o estudo de um grande número dessas fibras, notadamente em um país com uma diversidade biológica como o Brasil. Dentre as fibras lignocelulósicas com grande potencial de uso em compósitos e menos descritas na literatura pode-se citar o curauá, a piaçava e a bucha (Araújo, 2003; Boynard, 2000; Leão et al., 2000; Boynard e d`Almeida, 1999; Boynard *et al.*, 2000; Tanobe *et al*., 2003; Aquino *et al*., 2005; Aquino, 2003).

Não existem ainda na literatura trabalhos sobre compósitos poliméricos que utilizem as fibras de piaçava submetidas a tratamentos superficiais. Há um campo vasto nessa área. Também existem poucos trabalhos envolvendo as fibras de bucha como reforço em materiais compósitos.

O objetivo geral das pesquisas realizadas para esta tese é estudar a utilização das fibras de bucha (*Luffa cilindrica*), piaçava (*Atallea funifera)* e curauá (*Ananas erectifolius*) como reforço de compósitos com matriz polimérica à base de resina poliéster.

Como objetivos específicos, será dada ênfase: i) ao desenvolvimento de métodos capazes de modificar a superfície das fibras, com o intuito de aumentar a adesão fibra-matriz, melhorando assim, as propriedades mecânicas dos compósitos; ii) à fabricação de compósitos com fibras tratadas e não tratadas (brutas); iii) ao estudo do comportamento mecânico e térmico das fibras tratadas e brutas e dos compósitos reforçados pelas mesmas e iv) à análise comparativa das fibras brutas, bem como dos compósitos por elas reforçados, para avaliar os efeitos causados pelos tratamentos realizados nas fibras.

2.0-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As fibras vegetais ou lignocelulósicas são utilizadas como reforço em materiais compósitos há muitos anos. Os povos primitivos utilizavam palha, algodão, grama e outras fibras na confecção de vestimentas, abrigos e utilitários. Eram utilizados materiais como argila/ palha e grama/barro (adobe) na confecção de tijolos. As casas de pau-a-pique são um exemplo clássico de compósitos que utilizam materiais naturais,

conforme pode ser observado na Figura 2.1 que mostra como é feita uma parede dessas casas. A Figura 2.2 apresenta a fotografia de uma casa feita em pau-a-pique.

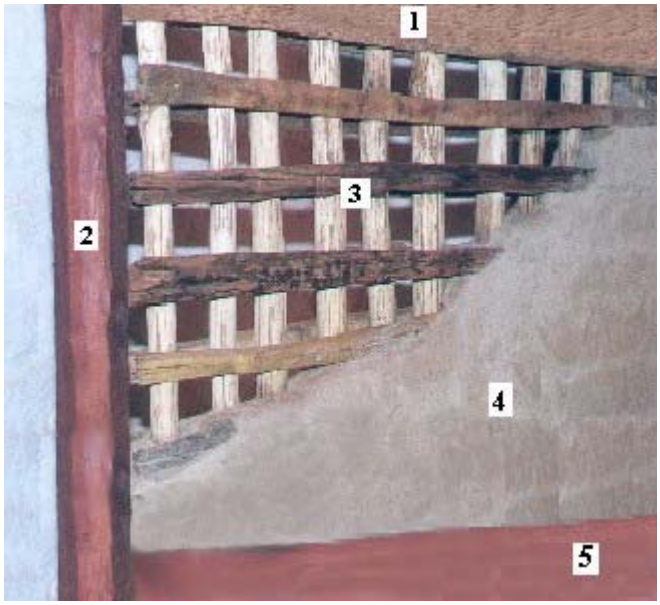


Figura 2.1- Parede de uma casa de pau-a-pique. 1)bambu, 2)madeira 3) madeira 4)barro; 5)madeira.

Figura 2.2 - Casa feita em pau-a-pique.

Em meados do século XX, houve uma redução na utilização das fibras lignocelulósicas como material de engenharia devido ao surgimento das fibras sintéticas (náilon, carbono, vidro, aramida, etc) que substituíram as fibras naturais até mesmo em aplicações tradicionais como por exemplo em cordoalhas, fios e têxteis (d`Almeida e Monteiro, 2003). As fibras sintéticas em geral apresentam propriedades mais

controladas e uniformes que as fibras vegetais. Entretanto, nos últimos anos, o interesse em se utilizar fibras lignocelulósicas ressurgiu pois, devido às suas vantagens ecológicas, econômicas e sociais, essas fibras passaram a representar uma alternativa atraente como reforço em compósitos de matriz polimérica.

2.1-Fibras Lignocelulósicas

Nesta seção, serão mostradas a classificação, aspectos e características gerais das fibras lignocelulósicas, bem como a estrutura de seus constituintes. Será feita também uma abordagem geral sobre cada fibra utilizada neste trabalho.

2.1.1. Classificação e Aspectos Estruturais das Fibras Lignocelulósicas

De acordo com sua natureza, as fibras naturais podem ser divididas em três grupos (Carvalho, 1997): fibras vegetais (lignocelulósicas); fibras animais (seda, lã, pelugem, couro) e fibras minerais (asbestos).

No presente trabalho, serão utilizadas fibras lignocelulósicas que podem, dependendo da parte e do tipo de vegetal do qual foram retiradas, ser classificadas como (Young *et al.,* 1997): i) fibras da folha, que são retiradas ao longo do comprimento das folhas da maioria das plantas monocotiledôneas; ii) fibras de relva ou gramíneas, retiradas das hastes das plantas monocotiledôneas; iii) fibras do caule, que são extraídas do interior da casca (caule) de hastes de plantas dicotiledôneas; iv) fibras retiradas da semente ou do fruto e v) fibras da madeira, que provêm do xilema do vegetal.

As fibras mais utilizadas como reforço em compósitos são as provenientes das folhas. Geralmente, as fibras oriundas do caule são menos espessas e rígidas que as fibras das folhas. As fibras das folhas normalmente são chamadas de ‘fibras duras’ e as fibras do caule são conhecidas como ‘fibras moles’ (Bledzki e Gassan, 1999; Carvalho, 1997; Rowell *et al.*, 2000). As fibras do caule são bastante empregadas na indústria têxtil, sendo as mais importantes a juta , o rami , o cânhamo e o linho, sendo que a juta é a fibra de caule mais empregada como reforço em matrizes poliméricas. Já o linho e o rami, que são mais caros, são mais amplamente empregados na indústria textil (Boynard, 2000).

As fibras de sisal, henequém, piaçava, caroá, pita, abacá e banana são provenientes da folha. Dentre essas fibras, a mais representativa é a de sisal.

Como exemplo de fibras proveniente de gramíneas, têm-se os cereais (arroz, trigo, aveia ,cevada, etc.), bambu, junco e cana-de-açúcar. Estas fibras são bastante curtas, espessas e rígidas, podendo ser usadas como reforço de polímeros (Carvalho, 1997).

A bucha e o algodão são exemplos de fontes de fibras retiradas de sementes ou do fruto. Já o eucalipto e o pinho são exemplos de fibras provenientes da madeira. A partir do eucalipto, pode-se obter a celulose de fibra curta, sendo que o pinho fornece a celulose de fibras longas (Aquino, 2003).

2.1.2. Principais Componentes das Fibras Lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas podem ser consideradas um tipo de compósito biopolimérico que contêm celulose, hemicelulose, lignina em diferentes proporções dependendo das espécies consideradas (Bledzki e Gassan, 1999). Esses polímeros são os constituintes básicos da parede celular e são responsáveis pela maioria das propriedades químicas e físicas das fibras, como por exemplo, estabilidade dimensional à umidade, biodegradabilidade, inflamabilidade, termoplasticidade, e degradabilidade à luz ultravioleta, ácidos e bases (Leão *et al.,* 2000; Rowell *et al.,* 1997b).

A celulose é o principal componente da madeira e das fibras vegetais e é o polímero natural mais abundante na natureza constituindo aproximadamente 40% do total de carbono orgânico na biosfera (Mattoso *et al*., 1997). A celulose é um polissacarídeo formado por unidades repetidas de D- glicose onde cada unidade de D-glicose está ligada ao carbono 4 da unidade seguinte através de uma ligação glicosídica pelo carbono 1 ou carbono anomérico na posição β ao carbono 4 da unidade seguinte através de uma ligação glicosídica (Allinger, 1976).

A Figura 2.3 apresenta um esquema da estrutura da celulose.

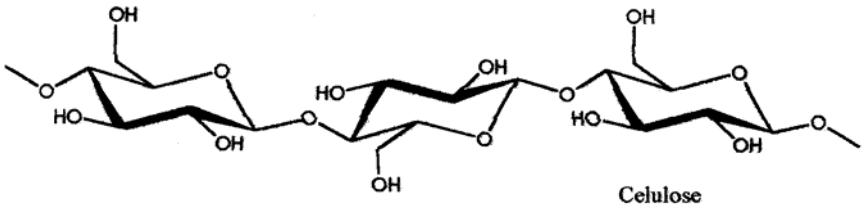


Figura 2.3 - Estrutura da celulose.

A celulose contém aproximadamente 10^4 unidades na cadeia polimérica e possui cerca de 5μm de comprimento. Os dois radicais terminais de glicose diferem de todos os outros radicais de glicose na cadeia celulósica e ainda diferem entre si. Um possui um hemiacetal na posição C_1, enquanto na ponta do outro radical, o resíduo final da glicose contém uma hidroxila alcoólica no carbono C_4 (Joseph et al., 2000).

Como conseqüência da conformação resultante da ligação $\beta\ 1\rightarrow4$, cada unidade é rotacionada de 180^o em relação aos seus vizinhos, de tal forma que a própria estrutura se repete a cada duas unidades. O peso molecular da celulose está entre 250000 e 1000000 ou mais, sendo que existem pelo menos 1500 unidades de D-glicose por molécula (Morrison, 1995). Essas macromoléculas são polares (hidrofílicas) e formam ligações hidrogênio dentro da própria macromolécula (intramoleculares) e entre outras macromoléculas de celulose (intermoleculares). As ligações intramoleculares conferem rigidez às cadeias poliméricas e as intermoleculares envolvem principalmente a formação de estruturas supramoleculares

As longas cadeias de celulose se dispõem lado a lado, paralelamente, em feixes, nos quais as cadeias são mantidas em posição através de ligações hidrogênio entre os numerosos grupos - OH adjacentes. Esses feixes assumem formas helicoidais e situam-se lado a lado, formando microfibrilas, as quais por sua vez, agregam-se umas as outras, formando as fibras (Morrison, 1995).

Os radicais hidroxila dos polissacarídeos são reativos e alterações naturais ou artificiais na estrutura e no número de hidroxilas podem resultar em mudanças significativas nas propriedades desses materiais.

O arranjo fibrilar das cadeias de celulose origina um sistema ordenado com algumas propriedades semelhantes às de um cristal. Devido à estrutura fibrosa e às

fortes ligações hidrogênio, a celulose pode ser cristalina, apresentando alta resistência à tração e sendo insolúvel na maioria dos solventes, além de ser infusível (Morrison, 1995; Rowell *et al*., 1997).

Já a hemicelulose é um polissacarídeo amorfo ramificado, parcialmente acetilado e com baixo grau de polimerização, que está quase sempre associada à lignina através de ligações covalentes, e interage com a celulose por meio de ligações de hidrogênio (Liu *et al.,* 2004).

A hemicelulose é menos estável termicamente que a celulose (Schniewind, 1989). A maioria das hemiceluloses não contém quantidades significativas de levoglucosana. A maior parte do ácido acético liberado da pirólise da madeira é atribuída a desacetilação da hemicelulose. Hemiceluloses provenientes de madeira dura são ricas em xilano e contém pequenas quantidades de glucomananas. Hemiceluloses de madeira macia possuem uma pequena quantidade de xilano e são ricas em galactoglucomanana. Dentre os componentes da hemicelulose, o xilano é o componente menos estável, porque as pentosanas são os componentes mais susceptíveis a reações de hidrolise e desidratação (Schniewind, 1989).

A lignina é a segunda substância orgânica mais abundante na natureza, e a primeira quando se consideram os carbonos aromáticos (Mattoso *et al.,* 1997; Matoso *et al.,* 1999). A quantidade de lignina presente nas plantas varia bastante, estando normalmente na faixa de 10-40% em peso (Mattoso *et al.,* 1997; Rohella *et al.,* 1996).

A lignina é uma substância de alto peso molecular, localizada principalmente na parede celular e na lamela média, que forma, juntamente com a hemicelulose, um material que une as fibrilas de celulose e que fornece parte da resistência aos elementos estruturais das plantas (Rohella *et al.,* 1996). A lignina é distribuída através da parede secundária da célula com maior concentração na lamela média. Ela tem como função servir de agente de sustentação entre as fibras lignocelulósicas, proporcionando, resistência mecânica e diminuindo a permeabilidade das fibras à água, entre outras funções biológicas (Rowell *et al.,* 2000; de Paula, 1996).

Sua composição e estrutura química são heterogêneas e complexas (Funoaka, 1998; Sahban, 1997). Sua estrutura molecular tridimensional difere significativamente da estrutura dos polissacarídeos (Mattoso *et al*., 1997) e é constituída por unidades fenilpropânicas unidas através de ligações éter e carbono (em menor proporção)

formando um reticulado polimérico tridimendional com ligações cruzadas (Matoso *et al.,* 1999). A lignina é uma substância quase totalmente insolúvel na maioria dos solventes (Joseph, K, 2000). Do ponto de vista estrutural, a lignina é considerada uma substância amorfa. A Figura 2.4 apresenta um esquema da estrutura da lignina. A Figura 2.4 apresenta um esquema da estrutura da lignina.

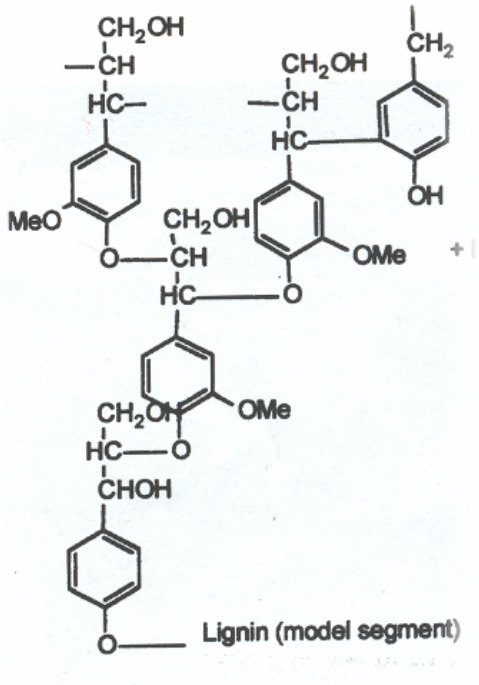


Figura 2.4 - Estrutura da lignina (Calado *et al*., 2000)

A lignina é uma substância de alto peso molecular, localizada principalmente na parede celular e na lamela média, que forma, juntamente com a hemicelulose, um material que une as fibrilas de celulose e que fornece parte da resistência aos elementos estruturais das plantas (Rohella *et al.,* 1996). A lignina é distribuída através da parede secundária da célula com maior concentração na lamela média. Ela tem como função servir de agente de sustentação entre as fibras lignocelulósicas, proporcionando resistência mecânica e diminuindo a permeabilidade das fibras à água, entre outras funções biológicas (Rowell *et al.,* 2000; de Paula, 1996).

Estudos comparativos de juta, algodão e outras fibras sugerem que, na presença da lignina, a resistência da fibra em relação à degradação por microorganismos aumenta (Dunde, 1962). A lignina é uma das macromoléculas naturais mais duráveis, mas ao contrário dos polímeros sintéticos, é biodegradável na natureza, não se tendo registro de

acúmulo de lignina no ambiente. Devido a essas características, vem aumentando o interesse no potencial de aplicação da lignina na manufatura de vários produtos químicos (Funoarka, 1998).

De fato, as fibras vegetais podem ser consideradas compósitos que ocorrem naturalmente consistindo principalmente de fibrilas de celulose embebidas em matriz de lignina. Essas fibrilas de celulose estão alinhadas ao longo do comprimento da fibra, independente de sua origem (ou seja, se a fibra é extraída das folhas, do caule ou dos frutos). Este alinhamento propicia resistência máxima à tração e à flexão, além de dar rigidez na direção da fibra, como pode ser observado para o bambu (Joseph, K *et al*., 2002). As células das fibras estão unidas entre si por meio da lamela média, que consiste de hemicelulose, lignina e pectina (Joseph *et al.,* 2000).

A Figura 2.5 representa esquematicamente a estrutura de uma fibra vegetal

.

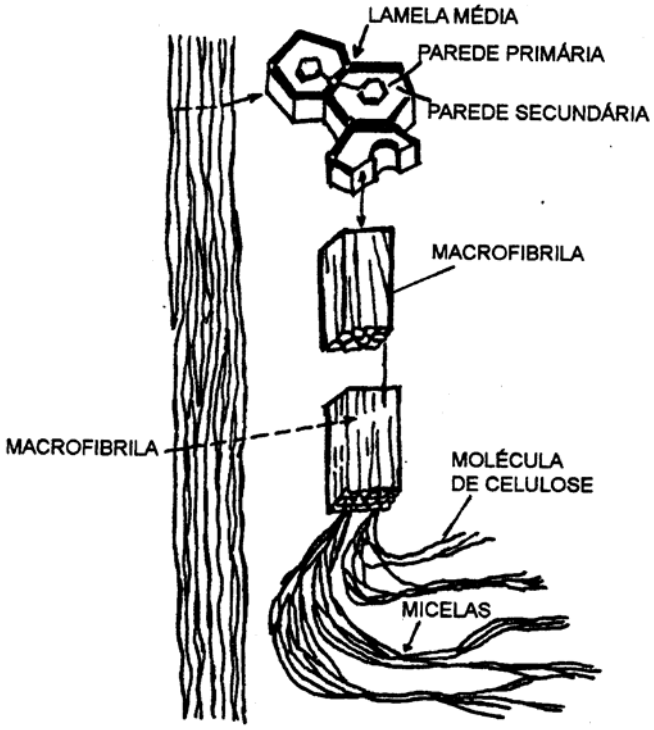


Figura 2.5 - Estrutura esquemática de uma fibra vegetal (Costa, 1997).

Fisicamente, cada célula da fibra é constituída por quatro partes principais: a parede primária, a parede secundária, a parede terciária e o lúmen. A Figura 2.6 apresenta esquematicamente a estrutura celular interna de uma fibra de sisal (Joseph *et*

al., 2000). As paredes da célula consistem de várias camadas de estrutura fibrilar. Na parede primária, as fibrilas possuem uma estrutura reticulada. Na camada externa da parede secundária (S1), onde fica localizada junto à parede primária, as fibrilas são arranjadas em espirais com ângulo de espiral variável em relação ao eixo da célula, como mostrado na Figura 2.4 (Joseph *et al*., 2000). Para o sisal, por exemplo, esse ângulo é de 40^{o}. As fibrilas da parede secundária interna (S2) são arranjadas na forma de uma espiral mais íngreme, formando um ângulo de 18 a 25^{o} , para o sisal. A fina camada terciária, que é a mais interna, possui uma estrutura fibrilar paralela ao eixo da célula e envolve o lúmen. As fibrilas são, por sua vez, constituídas por microfibrilas com espessuras de cerca de 20nm. As microfibrilas são compostas por cadeias moleculares de celulose com espessuras de 0,7nm e comprimentos de poucos μm (Joseph *et al.,* 2000).

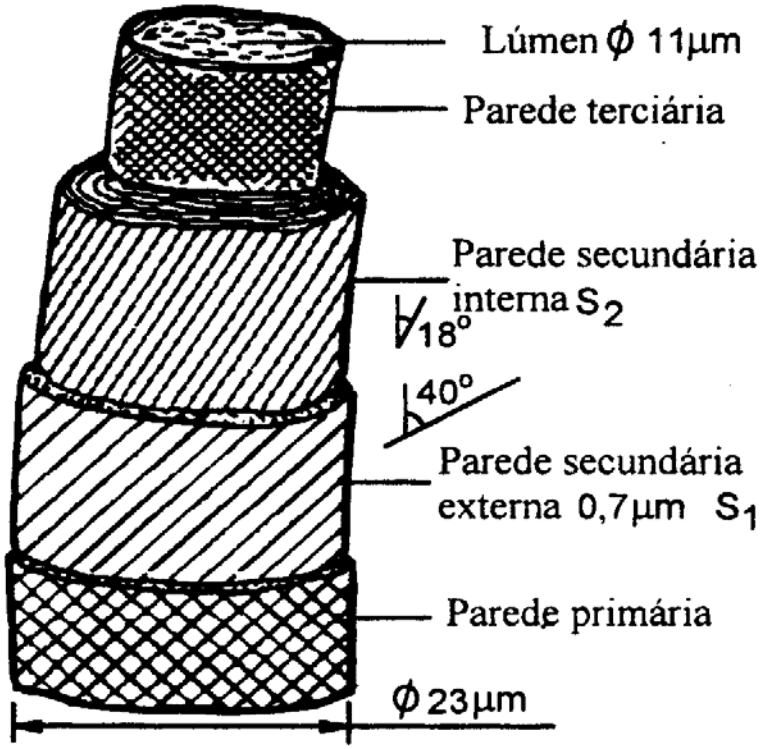


Figura 2.6 - Representação esquemática da célula de uma fibra de sisal, mostrando as dimensões aproximadas das paredes (Tolêdo, R.D, 1999, p.185; Joseph *et al*., 2000).

Conforme já mencionado, os principais componentes das fibras lignocelulósicas são a celulose, a hemicelulose e a lignina. A celulose sozinha contribui com a parte cristalina da fibra. A hemicelulose e a lignina, juntamente com a parte não cristalina da celulose, formam a região amorfa da fibra (Reddy *et al.,* 1993).

A Tabela 2.1 apresenta a composição química e parâmetros estruturais de algumas fibras lignocelulósicas (Bledzk e Gassan, 1999; Bledzki *et al.,* 1996; Rowell *et al.,* 2000). Pela tabela 2.1, pode-se observar que o teor de umidade dessas fibras pode variar de 8-13%.

Tabela 2.1 - Composição Química e Parâmetros Estruturais de Fibras Vegetais (Bledzk e Gassan, 1999; Bledzki et al., 1996; Rowell et al., 2000)

	Juta	Linho	Palma	Rami	Sisal	Algodão	Coco
Comprimento da célula (L) (mm)	2,3	20,0	23,0	154,0	2,2	---	0,8
Ângulo espiral (graus)	8,0	10,0	6,2	7,5	20,0	---	45
Comprimento médio da fibra (mm)	2-5	9-70	5-55	60-250	1-8	10-40	---
Diâmetro médio da fibra (mm)	10-25	5-38	10-51	11-80	8-41	12-38	---
Razão L/D (D é o diâmetro da célula)	110	1687	---	3500	100	---	---
Celulose (% em peso)	61,0	71,0	74,4	68,6	78,0	82,7	43,0
Hemicelulose (% em peso)	20,4	18,0	17,9	13,1	10,0	5,7	0,3
Lignina (% em peso)	13,0	2,2	3,7	0,6	8,0	---	45
Pectina (% em peso)	0,2	2,3	0,9	1,9	---	5,7	4,0
Graxas (% em peso)	0,5	1,7	0,8	0,3	2,0	---	---
Teor de umidade (%)	12,6	10,0	10,8	8,0	11,0	10,0	8,0

2.1.3- Características Gerais das Fibras Lignocelulósicas

As fibras sintéticas podem ser produzidas com uma faixa de propriedades definidas, enquanto as propriedades das fibras vegetais variam consideravelmente com diversos fatores (Bledzki *et al*., 1996).

O desempenho de uma fibra lignocelulósica depende de diferenças na estrutura da fibra, tais como densidade, espessura da parede da célula, comprimento e diâmetro, ângulo espiral, defeitos, estrutura dos vazios (volume dos poros, interface específicas, tamanho dos poros) e grau de polimerização que resultam em diferentes propriedades físicas (Bledzki *et al.,* 1996 , Rowell , *et al.,* 2000).

Existem ainda outros fatores que afetam as propriedades das fibras naturais. Por exemplo, a parte da planta da qual a fibra é proveniente (ou seja, depende das propriedades de seus componentes individuais, da estrutura fibrilar e da matriz lamelar (Joseph, K *et al*., 2000), a idade da planta no momento em que a fibra foi colhida e da permeabilidade e higroscopicidade da parede celular (Rowell *et al.,* 2000).

De fato, é bem conhecido que diferentes partes da planta têm propriedades químicas e físicas diferentes. Ou seja, a composição química e as propriedades dos tecidos das plantas provenientes das raízes, do talo, do tronco e das folhas são diferentes (Gassan *et al.,* 1997), além disso, a composição química e as propriedades das diversas estruturas das plantas variam entre os diferentes estágios de crescimento e a colheita deve ser feita na época mais apropriada (Rowell *et al*., 2000, Rowell *et al*., 1997b).

Para expandir o uso de compósitos com fibras lignocelulósicas é fundamental dispor de informações sobre as características das fibras e sobre os fatores que afetam o desempenho das mesmas. Antes de a fibra ser usada de maneira a atingir seu maior potencial, faz-se necessário conhecer, dentre outras, as suas dimensões, defeitos, resistência, cristalinidade e estrutura (Rowell *et al*., 2000).

Informações sobre o comprimento e largura da fibra (Tabela 2.1) são importantes para comparar diferentes tipos de fibras lignocelulósicas. Uma alta razão de aspecto (razão entre o comprimento e a largura) é muito importante em compósitos, pois em função dessa razão uma fibra pode se comportar como fibra longa ou curta, afetando a transferência de tensões fibra/matriz é afetada.

A resistência da fibra, conforme mencionado, pode ser um fator importante na seleção de uma fibra lignocelulósica para uma determinada aplicação. A Tabela 2.2 (Bledzki *et al.* , 1999) apresenta dados do limite de resistência à tração e de outras propriedades de algumas fibras lignocelulósicas. Nota-se que existe uma grande variação entre os tipos de fibra analisados.

Dentre os diversos parâmetros já citados, a cristalinidade da fibra é um parâmetro importante e que pode ser alterada em função de variáveis externas. Ray e seus colaboradores (1973), por exemplo, reportaram que em fibras de juta, o grau de cristalinidade decresce com o aumento da umidade e que a orientação das micelas aumenta com a absorção de umidade.

Tabela 2.2 - Propriedades Mecânicas de Algumas Fibras Vegetais (Bledzki e Gassan, 1999; Leão *et al*., 2000)

Fibra	Densidade (g/cm^3)	Elongação (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Algodão	1,5 -1,6	7,0 -8,0	287 -597	5,5 -12,6
Juta	1,3	1,5 -1,8	393 -773	26,5
Linho	1,5	2,7 -3,2	345 -1035	27,6
Cânhamo	_	1,6	690	_
Rami	_	3,6 -3,8	400 -938	61,4 -128
Sisal	1,5	2,0 -2,5	511-635	9,4 -22,0
Coco	1,2	30,0	175	4,0-6,0
Viscose	_	11,4	593	11,0
Bambú	1,2	3,2	73-505	5,1-4,6
Piaçava	1,1	6	143	5,6
Curauá*	_	4,3*	502*	11,8*
Madeira macia	1,5	_	100	40,0

*Valores relativos à fibra cortada , desfibrilada e seca (Leão et al., 2000).

2.1.4- As Fibras de Curauá (*Ananas erectfolius*)

O curauá é uma planta fibrosa monocotiledônea, herbácea, pertencente à família Bromeliaceae, gênero Ananás (Gomes, 2005), espécie *Ananas erectifolius* (Smith; Costa, M.R. *et al.,* 2002), distribuída nos estados do Pará (Rios Xingu, Tocantins, Trombetas, entre outros), Amazonas, Mato Grosso, Acre e Goiás. É cultivada também por pequenos produtores da região do Lago Grande de Curuari, no município de

Santarém. A planta é conhecida desde a era pré-colombiana, porém é pouco estudada e aproveitada industrialmente.

Estudos recentes têm demonstrado o potencial dessa planta como produtora de fibra de excelente qualidade, podendo ser utilizada na indústria automobilística (*Leão et al*., 2000; Schuh e Stuttgart, 1997), devido à sua alta resistência, maciez e baixa densidade. O curauá é uma importante matéria-prima para as indústrias de tecelagem, sendo também empregado na manufatura de sacos e telas de aniagem, confecção de barbantes, linhas para costurar, linhas de pescaria, pincéis, bolsas, estofados, cordas, na fabricação de papel e utensílios domésticos. O resíduo (mucilagem) pode ser usado como forragem (Ledo, 1967; Melo). A Figura 2.7 apresenta uma fotografia da planta curauá.

Figura 2.7- Planta curauá (www.estadao.com.br/../2004/abril/21/71.htm).

Há crescente interesse dessas fibras por grupos empresariais que procuram utilizar produtos naturais biodegradáveis, o que torna essa espécie estratégica para as regiões produtoras e cria uma perspectiva de emprego e renda para os pequenos produtores (Costa *et al*., 2002).

Existem 4 tipos de curauá, sendo as variedades mais comuns o curauá branco e o curauá roxo. O curauá roxo possui folhas roxo-avermelhadas, com um maior desenvolvimento que o curauá branco, que por sua vez possui folhas verde-claro (Smith; Ledo, 1967).

O curauá é uma planta rizomatosa, rústica, sem raiz pivotante e com sistema radicular fasciculado e superficial. O caule atinge no máximo 1,5 m de altura. As folhas são duras, eretas, coriáceas, dispostas circuncentricamente, lanceoladas, nas dimensões de 5 cm de largura, 0,5 cm de espessura e cerca de 1,5 m de comprimento. O ápice é provido de um pequeno acúleo, fibroso e de pouca mucilagem. O fruto é sincarpo e pouco suculento, mas comestível. A frutificação normalmente ocorre na idade de 1 ano, exceto quando a planta é desfolhada, o que atrasa sua frutificação. Entre as bainhas das folhas, ou diretamente dos rizomas, brotam rebentos (Ledo, 1967; Melo).

A primeira colheita é feita ao final do primeiro ano da planta e a cada 6 meses são realizadas novas colheitas. Uma plantação pode permanecer produtiva por 5 anos. A colheita rende 24 folhas por planta e em média cerca de 2 kg de fibra (Costa et al., 2002), independente da variedade do curauá (Costa et al., 2002; Ledo, 1967; Melo). O rendimento do curauá plantado isoladamente consiste em 5% a 8% de fibras secas por quilograma de folhas verdes (Leão et al., 1998), o que resulta em uma produção de cerca de 2,4 t/ha de fibras secas. Para o plantio consorciado com a mandioca, o rendimento cai para 1,6 t/ha. Com o desfibramento mecânico esse rendimento aumenta para 10% de fibras secas (Ledo, 1967; Melo).

Suas exigências climáticas são: bastante sol e umidade atmosférica, com uma precipitação de pelo menos 2.000 mm, podendo ser plantado em qualquer época do ano, desenvolvendo-se bem em solos arenosos e de baixa fertilidade. O solo ideal é solto, arenoso, e com bom teor de matéria orgânica (Melo).

O beneficiamento pode ser manual ou mecânico, consistindo no desfibramento das folhas seguido de secagem, amaciamento e clarificação das fibras (Ledo, 1967). O beneficiamento mecânico utiliza uma desfibradora conhecida popularmente como "periquita". Essa máquina dispõe de um conjunto de lâminas dispostas horizontalmente sobre um eixo, que em contato com as folhas verdes da planta efetua a separação por raspagem da mucilagem (polpa) que envolve as fibras (Costa *et al.,* 2002). As fibras são lavadas e deixadas em água por 36 horas. Em seguida, elas são lavadas novamente e colocadas para secar (Leão *et al*., 2000; Leão *et al.,* 1998). A remoção total da mucilagem, através da fricção das fibras umas com as outras, aumenta sua maciez (Ledo, 1967; Melo; Leão *et al*., 2000).

De acordo com a tabela 2.2, o curauá é uma fibra bastante competitiva entre as fibras lignocelulósicas tradicionais (rami, sisal e juta) (Caraschi *et al.,* 2000; Leão *et al.,* 2000).

A Tabela 2.3 apresenta a análise química e o índice de cristalinidade das fibras de curauá.

Tabela 2.3 - Composição Química e Índice de Cristalinidade para as Fibras de Curauá (Leão et al. 2000)

Características	%
Cinzas	0,79
Solubilidade em água quente	1,03
Solubilidade em NaOH 1%	19,3
Polioses	21,1
Solubilidade ciclohexano:etanol, 1:1	0,48
Holocelulose	91,8
Celulose	70,7
Lignina Klasson total	11,1
Índice de cristalinidade	75,6

Estima-se que atualmente exista um mercado para 300 t/mês dessa fibra. O preço da fibra para venda no ano 2000 era da ordem de US$0,60 por quilograma (Leão et al. 2000).

2.1.5- As Fibras de Bucha (*Luffa cylindrica)*

Uma das fibras encontradas em larga escala no Brasil e que ainda possui um emprego limitado é a bucha vegetal (*Luffa cylindrica,*). Essas fibras apresentam algumas características estruturais interessantes, como o entrelaçamento em forma de manta natural, que possibilita seu emprego como reforço em materiais compósitos confeccionados com matrizes poliméricas (Boynard, 2000; Tanobe et al, 2003). Na literatura, existem poucos trabalhos envolvendo as fibras de bucha vegetal (Boynard *et al.,* 2000; Boynard *et al*., 2000a; Boynard *et al*., 2002).

Provavelmente a bucha vegetal foi trazida pelos portugueses na época do descobrimento do Brasil (http://personales.ciudad.com.ar/..). A origem mais provável dessa planta é o continente asiático, onde é conhecida e cultivada há séculos (www.redtec.org.br).

A planta que produz a bucha vegetal é uma planta trepadeira com flores masculinas e femininas de cor amarela (Figura 2.8) e frutos alongados (Figura 2.9) da família das *cucurbitaceas*, assim como as abóboras, o chuchu e o pepino. As duas espécies mais conhecidas e cultivadas de bucha vegetal são a *Luffa acutangula e a Luffa cylindrica* (www.redtec.org.br). O comprimento dos frutos da *Luffa cylindrica* pode variar de 15-25cm até 1,20-1,50m e seu diâmetro varia entre 8 e 10 cm (Boynard, 2000).

Figura 2.8 - Fotografia da planta *Luffa cylindrica* exibindo uma flor.

(a) (b)

Figura 2.9 - (a) Fruto da *Luffa cylindrica* jovem; (b) Fruto da *Luffa cylindrica* maduro

A bucha vegetal é uma planta típica de regiões tropicais, não suportando baixas temperaturas, desenvolvendo-se bem em temperaturas variando entre 16 e 30°C. Em regiões quentes, a bucha pode ser plantada durante o ano inteiro. Sua cultura requer bastante luz, no mínimo 11 horas por dia (www.redtec.org.br). O solo em que a bucha vegetal é plantada deve ser profundo e não muito argiloso, sendo de preferencia areno-argiloso e rico em matéria orgânica. A cultura da bucha vegetal requer bastante cálcio, sendo recomendada à análise e correção do solo com calcário.

No Brasil, a bucha vegetal cresce espontaneamente na zona rural, e até mesmo em terrenos baldios. É uma fibra de fácil oferta, principalmente na região sudeste e nordeste do país. Minas Gerais possui grande potencial de produção de bucha vegetal e já exporta esse produto para outros estados como por exemplo São Paulo (www.bducdb.br). No estado de Minas Gerais, os municípios produtores são, em escala de importância, Bomfim, Cipotânea e Inconfidentes (www.redtec.org.br). Os principais países produtores dessa fibra são o Brasil, a China, El Salvador, Coréia, Formosa, Guatemala, Colômbia, e Venezuela (Boynard, 2000; Navarro *et al.,* 1991).

As primeiras flores surgem aproximadamente aos três meses, ocorrendo em seguida à frutificação. No quinto mês após o plantio, inicia-se o processo de maturação e colheita. No período de 24 horas após a colheita, os frutos são descascados e lavados em tanque, com o objetivo de eliminar a mucilagem. Em seguida, os frutos são colocados para secar. A bucha pode ser armazenada por um longo período (meses e até anos), podendo ser comercializada na entressafra (www.redtec.org.br).

A Figura 2.10 mostra uma fotografia da fibra em forma de manta natural.

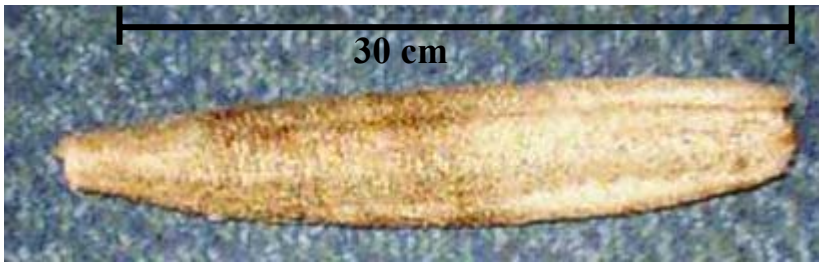


Figura 2.10 - Fibras de *Luffa cilyndrica* - Forma uma manta natural

O fruto da bucha vegetal tem sido empregado na higiene pessoal, como produto de limpeza e em peças de artesanato. Várias clínicas de estética do país utilizam a bucha no combate a celulite, estrias e gordura localizada, pois sua ação abrasiva suave remove

as células mortas e ativa a circulação sangüínea. A bucha é usada também para o acolchoamento de segurança em bancos de carros e aviões (www.bducdb.br). O emprego da bucha vegetal para confecção de vasos de xaxim está sendo estudada pela Universidade Federal de viçosa (www.bducdb.br).

Embora a bucha tenha sido pouco estudada, existem algumas características em comum com outras fibras lignocelulósicas como juta, rami e sisal ,por exemplo. As fibras de bucha são constituídas cerca de 54% de celulose e 15% de lignina (Navarro et al., 1991), contendo também hemicelulose. A estrutura vascular fibrosa das esponjas de bucha vegetal já amadurecidas pode ser dividida em basicamente duas regiões diferentes: i) a parte central ou endocarpo com estrutura semelhante à de um favo de mel e com a qual podem ser fabricados os materiais compósitos com propriedades de amortecimento e ii) a parte periférica de formato côncavo na qual as fibras estão entrelaçadas e dispostas em direções variadas formando um tecido natural de baixa densidade (Boynard, 2000). Devido a sua estrutura em forma de manta natural, as fibras de bucha podem ser utilizadas como recebidas da natureza, ao contrario de outras fibras lignocelulósicas que necessitam ser trançadas em forma de tecido ou colocadas em forma de mantas antes de serem utilizadas como reforço em compósitos.

2.1.6- As Fibras de Piaçava (*Attalea funifera)*

Outra fibra lignocelulósica pouco estudada, mas que apresenta grande interesse comercial é a piaçava. A piaçava pertence à família das Palmáceas, que são plantas essencialmente tropicais, distinguindo-se pela importância que desempenham na economia de determinadas regiões. O nome piaçava é de origem tupi, sendo traduzido como "planta fibrosa". Essa palmeira foi citada na carta de Pero Vaz de Caminha na época do descobrimento do Brasil: "Andamos por aí vendo a ribeira, a qual é de muita água e muito boa. Ao longo dela há muitas palmas, não mui altas, em que há bons palmitos. Colhemos e comemos muitos deles" (Pero Vaz de Caminha *apud* Pereira, 1999). Durante o período colonial as fibras eram procuradas por navegadores de diversas nacionalidades para a fabricação de cordas como amarras de navios, por oferecerem mais segurança às embarcações (http://www.ceplac.gov.br/piaçava.htm-15/03/2005).

A piaçava baiana é considerada como uma das mais rentáveis palmeiras expontâneas do Brasil. Possui caule cilíndrico e liso, com 6-10 metros de altura e 20-30 centímetros de diâmetro. Suas folhas são ereto-abertas, longas, com folíolos agregados em grupos distintos, bastante densos entre si, desprendendo filamentos laterais ou fibras (http://www.bahia.ba.gov.br/seagri/Piaçaveira.htm-15/03/2005)

As piaçaveiras se adaptam bem a solos pobres, mas exigem clima quente e úmido (http://globorural.globo.com/edic/174/rep-piaçava1.htm-14/03/2005). Existem duas espécies de piaçava: a *Attalea fuinifera mart*, da família Areacaceae, encontrada na Bahia, conhecida como piaçava da Bahia, e a *Leopoldina piassaba wallace*, também chamada de piaçava do Pará, espécie das palmáceas. Essas duas espécies de piaçava são nativas do Brasil (http://www.bahia.ba.gov.br/seagri/Piaçaveira.htm-15/03/2005).

A piaçava da Bahia possui fibras impermeáveis que conservam sua elasticidade quando umedecidas. Suas fibras são mais longas que as da piaçava do Pará, que possui textura bastante macia e maior valor comercial, sendo que suas folhas são achatadas e suas fibras são flexíveis e elásticas (http://www.bahia.ba.gov.br/seagri/Piaçaveira.htm-15/03/2005). A Figura 2.11 mostra uma fotografia da palmeira *Atallea funifera.*

Figura 2.11 - Fotografia da *Attalea funifera*.

A piaçava baiana é explorada economicamente desde o período do Brasil colonial, sendo uma fonte de renda promissora em função do baixo custo de produção (http://www.bahia.ba.gov.br/seagri/Piaçaveira.htm-15/03/2005) No Brasil, a exploração de piaçaveiras é uma atividade extrativista, tanto na Amazônia quanto na Bahia, estado que responde por cerca de 90-95% da produção nacional da fibra (http://globorural.globo.com/edic/174/rep-piaçava1.htm-14/03/2005). As fibras de piaçava do Pará são utilizadas na confecção de trançados como redes, cestos, balaios,

alçapões de pesca, sendo que as fibras da Bahia são usadas na confecção de vassouras, escovas, cordas para navios, enchimento para assento de carros, artesanato e artigos domésticos. As folhas que não desabrocham são usadas para confecção de chapéus de palha e bolsas. Da amêndoa ou do fruto, extrai-se leite e óleo bastante utilizados na culinária, sendo que o óleo também se presta à indústria do sabão. O bagaço da fibra é utilizado em amarração de cercas e casas de taipa, bem como na cobertura de quiosques (Figura 2.12). Do mesocarpo do fruto, extrai-se uma farinha empregada na fabricação de doces e até mesmo de leite, que pode substituir o leite de vaca ou de soja. O palmito da planta também é utilizado como alimento (http://www.bahia.ba.gov.br/ Seagri/Piaçaveira.htm -15/03/2005). Os Estados Unidos, a Rússia e outros países importam a piaçava para utilizar em equipamentos de varrer a neve (http://www.ceplac.gov.br/piaçava.htm-15/03/2005).

Figura 2.12 - Cobertura de telhado utilizando piaçava.

A piaçava baiana é uma espécie nativa e endêmica do sul do Estado da Bahia. Entre os principais municípios produtores, destacam-se Cairú, Itubera, Canavieiras, Santa Cruz de Cabrália, Maraú, Valença e Itacaré. No recôncavo, com menor produção, destacam-se Santo Amaro, Cachoeira, Maragogipe, Jaguaripe e Nazaré.

Quando as palmeiras de *Attalea funifera* são plantadas de maneira criteriosa e racional, começam a produzir economicamente a partir do sétimo ano. Em um campo natural, encontram-se 300 plantas por hectare, enquanto nas áreas plantadas, denominadas de "pontais", registra-se uma densidade de 1000 plantas/hectare.

Podem-se distinguir três fases de crescimento da piaçaveira: i) período da patioba ou toca, quando a palmeira é nova (4-6 anos de idade) e emite algumas fibras acima do solo produzindo fibras curtas; ii) período de bananeira (6-7 anos de idade), no qual as folhas ou palmas são altas, de pecíolo longo, dando boa fibra, porém o palmito ainda encontra-se enterrado; iii) período de coqueiro, quando a piaçaveira formou estipe ou tronco bem desenvolvido acima do solo. Nessa etapa a palmeira encontra-se em franca produtividade (http://www.bahia.ba.gov.br/seagri/Piaçaveira.htm-15/03/2005).

A colheita deve ser realizada apenas uma vez por ano com o objetivo de possibilitar a formação de fibras mais longas e de melhor valor comercial. Um trabalhador experiente chega acolher 45 kg de piaçava bruta/dia (rendimento de 30 Kg de material limpo). A fase considerada mais apropriada para a colheita é entre março e setembro, visto que nos meses mais quentes, a fibras colhida fica menos flexíval (http://www.bahia.ba.gov.br/seagri/Piaçaveira.htm-15/03/2005).

No processo de beneficiamento, as fibras são retiradas da base do pecíolo, que une as folhas da piaçaveira ao caule, sendo limpas e escovadas (http: //globorural. globo.com/ edic/174/rep-piaçava1.htm-14/03/2005). O produto é então classificado, amarrado em fardos com pesos variáveis e vendido. Os fardos com fibras longas são comercializados para o mercado externo, enquanto os de fibras curtas, denominados "tocos", são usados na indústria de vassouras. Atualmente, o preço da fibra longa está em torno de R$15 por arroba. Nas regiões produtoras, o preço recebido pelo produtor é de R$20/arroba de quinze quilos. Deduzindo-se os gastos com a colheita e o beneficiamento, o produtor tem um lucro líquido de R$14,50. Um trabalhador rural que trabalhe colhendo fibras pode receber cerca de R$18 por dia, sendo que o trabalhador envolvido no beneficiamento consegue ganhar em torno de R$24 por dia (http://www.ceplac.gov.br/piaçava.htm-15/03/2005).

Nas áreas produtoras, são mantidos centenas de empregos nos depósitos de piaçava, onde é feito o seu beneficiamento, assegurando o sustento de diversas famílias. Além disso, existem dezenas de unidades produtoras de vassouras espalhadas em vários municípios, agregando valor ao produto. Assim, tem-se a criação de empregos tanto no meio rural quanto no urbano.

A piaçava é uma fibra caracterizada por apresentar um alto teor de lignina (48,4% em peso), bem como uma fração cristalina, a qual foi atribuída à celulose I (Aquino *et al.,* 2005).

Na literatura, quase não existem trabalhos sobre a utilização de fibras de piaçava como reforço de materiais compósitos. A pesquisadora Aquino (2003) foi uma pioneira, estudando as fibras de piaçava em sua tese de doutorado.

Em seu trabalho, Aquino utilizou a *Attalea funifera* "in natura", proveniente do refugo de uma fábrica de vassouras. Foi realizado um estudo detalhado das fibras de piaçava (Figura 2.13), bem como de compósitos fabricados com dois tipos de resinas poliéster reforçados com fibras de piaçava "in natura". Os resultados do comportamento mecânico mostraram que existe uma potencialidade de aplicação das fibras de piaçava tanto como substituto da madeira quanto como reforço em matrizes poliméricas (Aquino, 2003).

Figura 2.13- Fibra de piaçava.

2.2-Materiais Compósitos

Os materiais compósitos são formados por pelo menos dois componentes: uma fase contínua, chamada matriz, e uma fase descontínua, denominada reforço (Chawla, 1987). A fase descontínua normalmente é a que confere resistência mecânica ao compósito e a matriz representa o meio de transferência do esforço externo aplicado para a fase descontínua (Mattews, 1994).

A fase descontínua (componente estrutural) pode ser um material orgânico ou não orgânico (metálico ou cerâmico), de forma regular ou irregular, fibroso (tecido ou

não tecido) ou particulado (esférico, de forma irregular como flocos, partículas achatadas) ou como fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares, de material monocristalino (Vinson *et al*., 1987). Quando combinados com polímeros de alta resistência ao calor, as temperaturas de aplicação desses compósitos podem chegar a 900^{o}C, enquanto que, com os materiais termoplásticos comuns, essas temperaturas não ultrapassam 100^{o}C e com os termorrígidos, 300^{o}C (Mano, 2000).

O grande espectro de aplicações atuais dos materiais compósitos é devido não somente à combinação dos diversos materiais, mas também está diretamente relacionado à possibilidade de se variar o tipo de reforço empregado, sua forma, orientação e fração volumétrica (Min Zhi Rong *et al.,* 2001).

Os diversos tipos de compósitos podem ser classificados tanto em função da morfologia do elemento do reforço, quanto em função do tipo de material utilizado como matriz.

De acordo com a morfologia do reforço, os compósitos podem ser classificados como compósitos particulados, compósitos com fibras curtas e compósitos com fibras longas (Chawla, 1987; Mattews *et al.,* 1994).

A Figura 2.14 apresenta esquematicamente a morfologia de compósitos comdiferentes tipos de reforço (Mattews *et al.,* 1994).

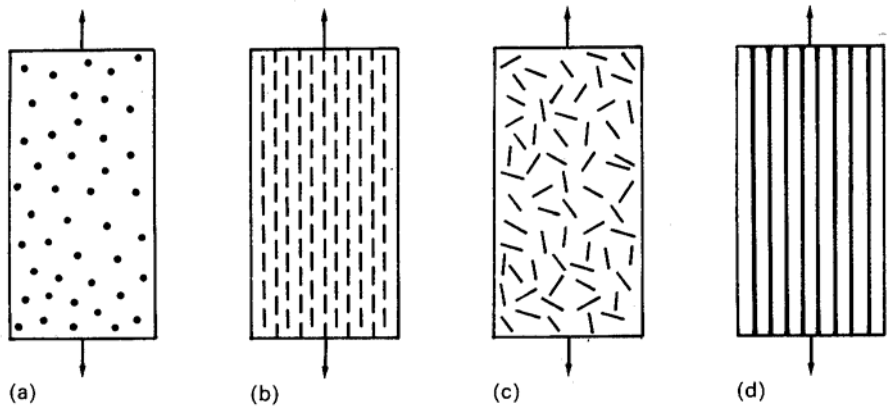


Figura 2.14 - Diferença de morfologia do reforço entre compósitos. (a) particulado, desordenado; (b) Fibras curtas descontínuas unidirecionais; (c) fibras curtas descontínuas desordenadas; (d) fibras longas contínuas unidirecionais (Mattews1994 *et al*., 2000, p.8).

A classificação em função do material usado como matriz também divide os compósitos em três grupos, a saber (Chawla, 1987):

- Compósitos de matriz metálica: esses materiais são tenazes e resistentes. Possuem excelente condutividade térmica e elétrica. A combinação de diferentes materiais metálicos e não metálicos favorece a fabricação de materiais com uma ampla faixa de propriedades. A grande limitação do uso de metais em compósitos é sua alta densidade, bem como o custo devido aos processos de fabricação usados (Callister, 2000);
- Compósitos de matriz polimérica: são materiais de fácil processamento, que apresentam baixa densidade e elevada resistividade elétrica.
- Compósitos de matriz cerâmica: as propriedades associadas a esses materiais são alta dureza e rigidez, estabilidade térmica e fragilidade.

2.2.1 -Compósitos com Matriz Polimérica

As matrizes poliméricas são as mais comuns entre os compósitos. Existem duas razões para isso. A primeira reside no fato de que as propriedades mecânicas dos polímeros são inadequadas para vários tipos de aplicações estruturais. Em particular, a resistência e a dureza são baixas quando comparadas com metais e cerâmicos. Dessa forma, a introdução de reforço nesses polímeros pode ser benéfica, sendo que, a princípio, o reforço não necessita apresentar propriedades mecânicas excepcionais (Mattews *et al.,* 1994).

O outro motivo está no fato de que o processamento de compósitos com matriz polimérica não envolve altas pressões e não requer altas temperaturas. Os problemas associados com a degradação do reforço durante a manufatura são menos significativos para os compósitos fabricados com matriz polimérica do que para aqueles fabricados com outros tipos de matrizes. Além disso, os equipamentos necessários para fabricar compósitos poliméricos podem ser simples (Mattews *et al.,* 1994).

As matrizes utilizadas nesse tipo de compósito podem ser termorrígidas, termoplásticas ou elastoméricas. A Figura 2.15 apresenta uma classificação simples para esses polímeros. Dentro de cada classe existem diferentes polímeros, como por

exemplo, as resinas epóxi, poliéster e fenólicas, todas termorrígidas. Mesmo para um dado polímero, como por exemplo, o poliéster, existe um grande número de formulações, agentes de cura e reforços que resultam em uma ampla faixa de propriedades para os poliésteres. Acrescentando-se certos aditivos, os polímeros também podem apresentar propriedades especiais como resistência química e resistência ao calor.

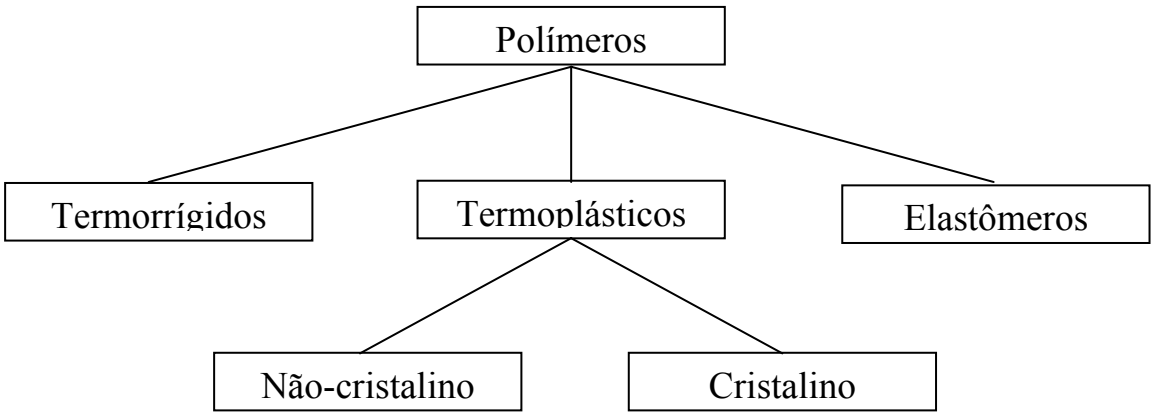


Figura 2.15 - Classificação de polímeros utilizados como matrizes em compósitos (Mattews *et al.,* 1994).

As principais desvantagens dos compósitos poliméricos são a baixa temperatura máxima de trabalho, o alto coeficiente de expansão térmica, a instabilidade dimensional e a sensibilidade à radiação e à umidade (Mattews *et al.,* 1994).

Os agentes de reforço podem ser fibras sintéticas, como por exemplo carbono, vidro, aramida e silício ou fibras naturais como as lignocelulósicas.

Os compósitos poliméricos têm sido amplamente empregados na indústria de construção em geral. Devido a propriedades como seu alto módulo de elasticidade e alta resistência, eles possuem particular interesse na indústria naval por causa da possibilidade de uma significativa redução do peso na parte superior dos navios. Além disso, a resistência à corrosão em ambiente marítimo é uma vantagem adicional desses materiais (Kuzak, 1988), o que os torna particularmente indicados para ulilização em pisos de plataformas de petróleo.

Os compósitos poliméricos termorrígidos podem ser uma alternativa eficiente para substituir parte do aço e concreto em construções civis (Savastrano Jr *et al*., 1998).

A Tabela 2.4 apresenta os principais compósitos poliméricos com aplicação em engenharia (Mano, 2000).

Tabela 2.4 - Principais Compósitos Poliméricos de Aplicação em Engenharia (Mano, 2000)

Componentes		Aplicações Típicas
Estrutural (Fibras)	Matricial (Resina)	
Vidro	Poliéster insaturado	telhas corrugadas, carcaças de carro, cascos de barco, piscinas, tanques, silos, reatores de pressão.
Vidro	Resina epoxídica	Circuitos impressos e componentes para a indústria eletroeletrônica
Celulose	Resina fenólica	Laminados para revestimento de móveis e divisórias, engrenagens, circuitos impressos.
Celulose	Resina ureica	Placas de madeira compensada.
Carbono	Poli-imida	Peças para indústria aeronáutica e aeroespacial, resistentes ao calor
Carbono	Resina epoxídica	Material esportivo, aerofólios de carros de corrida, reatores industriais.
Poliamida aromática	Resina epoxídica	Tubulações resistentes à pressão para a indústria de petróleo.
Poliamida aromática	Poli-imida	Peças resistentes ao calor para as indústrias aeronáutica e aeroespacial.
Poliéster saturado	Poli(cloreto de vinila)	Lonas para cobertura da carga de caminhões.

2.2.1.1 -Matrizes Termorrígidas

Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem a estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos (Hull, 1985). As ligações cruzadas são fortes e restringem o movimento das cadeias poliméricas aumentando assim a temperatura de transição vítrea para temperaturas acima da temperatura ambiente. Consequentemente, os polímeros termorrígidos são frágeis nessas temperaturas, possuindo valores de tenacidade à fratura, K_{1c}, entre 0,5 a 1,0 $MPa^{1/2}$. Também devido às ligações cruzadas, os termorrígidos não podem ser reciclados ou reformados através do aquecimento. Quando aquecidos, os termorrígidos se degradam, sendo que, em alguns casos podem

queimar, mas não amolecem suficientemente para que possam mudar de forma (Mattews e Rawlings, 1994).

Por outro lado, os termorrígidos possuem algumas vantagens em relação aos termoplásticos, por causa da presença de ligações cruzadas. Isso pode ser observado na Tabela 2.5. Os termorrígidos possuem maior dureza, podem ser usados em temperaturas mais elevadas e possuem melhores propriedades de fluência. Sua resistência química também é maior em relação aos termoplásticos. Normalmente as resinas termorrígidas são isotrópicas (Hull, 1985).

Estima-se que 75% das matrizes utilizadas em compósitos poliméricos sejam termorrígidas (Mattews e Rawlings, 1994). As resinas termorrígidas mais empregadas em compósitos são as epóxi, poliéster e fenólica.

Tabela 2.5 - Comparação de Propriedades Típicas para Termoplásticos e Termorrígidos (Mattews et al., 1994).

	Termorrígidos	Termoplásticos
Módulo de Young (GPa)	1,3-6,0	1,0-4,8
Tensão máxima (MPa)	20-180	40-190
Tenac. à fratura ($MPa.m^{1/2}$)	0,5-1,0	1,5-6,0
Temp. máxima em serviço(^oC)	50-450	25-230

A Tabela 2.6 apresenta uma comparação entre valores de propriedades típicas para resinas epóxi e poliéster.

As resinas epóxi são mais caras que a poliéster. Também são mais viscosas, o que dificulta a impregnação de tecidos. Embora a cura possa requerer temperaturas acima de 180^oC , as resinas epóxi possuem a vantagem de normalmente serem curadas em dois ou mais estágios. Isso permite que os materiais preformados sejam pré-impregnados com resinas epoxi em um estágio de cura parcial. As contrações na cura das resinas epoxi são menores que as observadas para as resinas poliéster (Mattews e Rawlings, 1994).

As resinas fenólicas possuem boas propriedades e baixo custo, sendo utilizadas para várias aplicações. Essas resinas exibem resistência superior ao fogo, quando comparadas até mesmo a outras resinas termorrígidas, sendo que apresentam

estabilidade dimensional, estabilidade térmica e resistência química em temperaturas elevadas (Paiva, 2001).

Tabela 2.6 - Comparação entre Propriedades das Resinas Epóxi e Poliéster (Hull, 1985, p.29).

Propriedade	Resinas Epóxi	Resinas Poliéster
Densidade (Mg m^{-3})	1,1-4,4	1,1-1,5
Módulo de Young (GNm^{-2})	3-6	2-4,5
Razão de Poisson	0,38-0,4	0,37-0,39
Tensão máxima (MNm^{-2})	35-100	40-90
Tensão de comp. (MNm^{-2})	100-200	90-250
Alongamento na fratura %	1-6	2
Cond. Térmica (Wm^{-1} ^oC)	0,1	0,2
Temp. de dist. ao calor (^oC)	50-300	50-110
Contração na cura (%)	1-2	4-8
Abs. H_2O a 20^oC por 24 h	0,1-0,4	0,1-0,3

2.2.1.1.1 - Poliéster Insaturado

O poliéster é uma das resinas termorrígidas mais freqüentemente utilizadas na produção de compósitos reforçados por fibras, por ter baixo custo e ser facilmente encontrado. Além disso, a resina poliéster possui boas propriedades mecânicas quando reforçada, sendo portanto apropriada para uma variedade de aplicações e podendo ser utilizada na fabricação de grandes estruturas. Essa resina é empregada em, aproximadamente, 70% dos compósitos com matriz polimérica, sendo os 30% restantes eventualmente divididos em termoplásticos e outros termorrígidos.

As resinas poliéster constituem uma família de polímeros de alto peso molecular resultantes da condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, classificando-se como resinas saturadas (poliéster termoplástico) ou insaturadas (poliéster termorrígido), dependendo especificamente dos tipos de ácidos utilizados, que irão caracterizar o tipo de ligação entre os átomos de carbono da cadeia molecular (Manual Básico do Poliéster Insaturado, Elekeiroz).

O poliéster saturado é obtido pela reação entre um diálcool e um diácido saturado, resultando em um produto termoplástico cuja cadeia molecular é composta apenas por ligações simples entre os átomos de carbono, o que caracteriza a flexibilidade dos produtos obtidos com o poliéster saturado.

O poliéster insaturado é obtido pela reação entre um ácido insaturado, um ácido saturado e um biálcool, resultando em um produto termorrígido, cuja cadeia polimérica é composta por ligações simples e duplas entre os átomos de carbono.

Os ácidos saturados mais utilizados na produção do poliéster são os ácidos ortoftálico (na forma de anidrido) e o seu isômero, ácido isoftálico. O ácido saturado determina o tipo de resina e o grau de espaçamento ou concentração das moléculas do ácido ao longo das cadeias.

Quando a resina poliéster é produzida partindo-se do ácido ortoftálico os dois radicais ácidos interferem entre si na cadeia do polímero em formação, fazendo com que a cadeia seja mais curta e rígida, devido à proximidade desses radicais (Manual Básico do Poliéster Insaturado, Elekeiroz)

A presença do anel benzênico do ácido ortoftálico reduz problemas com a cristalização, tornando a resina menos quebradiça e mais compatível com o monômero de estireno. A desvantagem desse ácido consiste na posição dos grupos reativos na posição orto, que interferem com cadeias macromoleculares longas (Batista, 1995).

No ácido isoftálico, os radicais ácidos estão dispostos mais afastados entre si, proporcionando a obtenção de um polímero de cadeia molecular mais longa, pois não há interferência mútua entre esses radicais. As diferentes posições dos grupos funcionais nos ácidos isoftálico e ortoftálico são responsáveis pelas diferenças entre os poliésteres isoftálico e ortoftálico. As resinas ortoftálicas são mais rígidas, apresentam tempo de cura mais longo e são menos viscosas. Porém, possuem maior resistência à água e a solventes, resistência ao impacto mais elevada e melhores propriedades mecânicas (Batista, 1995; Manual Básico do Poliéster Insaturado, Elekeiroz). Normalmente os ácidos são empregados em sua estrutura anidra, como anidridos, que nada mais é que a reação de desidratação de grupos ácidos carboxílicos vizinhos. Isso é feito porque em toda reação de esterificação partindo-se de um ácido obtém-se éster e água. Se os ácidos forem utilizados em suas formas normais, haverá uma quantidade grande de água formada durante a reação, tornando mais difícil a obtenção de massa molecular mais

elevada. Já na forma de anidridos o tempo de reação é menor pois durante a síntese do polímero haverá a liberação de pouca água de condensação.

Os ácidos insaturados fornecem os pontos reativos para que ocorram ligações cruzadas. Os ácidos insaturados mais utilizados são os ácidos maleico, na forma de anidrido, e seu isômero, o ácido fumárico. Esses ácidos são utilizados na forma de anidrido devido ao baixo ponto de fusão e devido ao curto tempo de reação.

Os glicóis apresentam grande influência nas propriedades mecânicas dos poliésteres podendo alterar a flexibilidade, a cristalinidade, a sensibilidade à água e ao calor, a inércia química, dentre outras propriedades, em função do tipo de glicol utilizado (Batista, 1995). Pode-se citar como exemplo de glicóis o etileno glicol que apresenta o inconveniente de gerar polímeros com tendência à cristalização, o polipropileno glicol e o neopentil glicol (NPG), que é bastante empregado na síntese do poliéster devido às excelentes propriedades conferidas à resina. Por causa da sua estrutura, o NPG confere ao poliéster pequena absorção de água, melhor resistência às intempéries e excelente manutenção do brilho (Batista, 1995).

Os monômeros são utilizados para copolimerização com os pontos de insaturação presentes na cadeia linear do poliéster, formando uma ponte entre as mesmas. Porém, antes dessa interligação ou cura, o monômero tem a função de solvente, fator que determina a redução da viscosidade. O monômero mais utilizado é o estireno, ou vinil benzeno, devido a razões técnicas e econômicas. A insaturação presente no grupo vinílico do estireno forma a ligação entre duas cadeias adjacentes de poliéster. A presença do anel benzênico no estireno torna esse monômero altamente compatível com as resinas produzidas a partir dos ácidos ortoftálicos, isoftálicos ou bisfenol. Outros exemplos de monômeros são o metacrilato de metila, o alfa-metil estireno, o dicloro estireno, o dialil ftalato e o trialil octanureto (Manual Básico do Poliéster Insaturado, Elekeiroz).

O processo de cura do poliéster ocorre através da interligação dos pontos de insaturação das cadeias moleculares. Para que essa reação ocorra é necessário que as insaturações sejam abertas por algum mecanismo. Essa abertura pode ocorrer através da aplicação de radiação de comprimento de onda adequado, pela elevação da temperatura ou co-adição de um sistema de cura acelerador/iniciador (Batista, 1995). O processo de cura por meio de acelerador/iniciador ocorre pela liberação de radicais livres, resultantes

da ação do acelerador sobre o iniciador, que atacam as insaturações. Os radicais livres abrem duplas ligações das moléculas e dos monômeros dando início a uma reação em cadeia que produz a reticulação total da resina.

2.2.1.1.2 - Resinas Epóxi

A resina epóxi é um polímero termorrígido bastante utilizado como matriz em compósitos poliméricos devido à grande variedade de propriedades mecânicas, físicas e químicas que os sistemas epóxi podem apresentar. Existe a possibilidade de se usar inúmeros compostos químicos como endurecedor para provocar a reação de cura, o que proporciona a variabilidade de propriedades, conferindo aos sistemas epóxi versatilidade de uso ‘.

Por causa de sua versatilidade, as resinas epóxi podem ser usadas em milhares de aplicações industriais como, por exemplo, em compósitos de alto desempenho e adesivos estruturais (Lee e Neville, 1967).

A composição básica de um sistema epóxi inclui no mínimo dois constituintes diferentes: o polímero básico e o endurecedor ou agente de cura. Eventualmente, outros constituintes com funções específicas podem ser incluídos na composição do sistema com o objetivo de melhorar o processamento ou modificar uma determinada propriedade como, por exemplo, a viscosidade. Esses constituintes adicionais podem ser aceleradores, diluentes, plastificantes, corantes e/ou cargas (Garnish, 1972; Broutman, 1967, Lee e Neville, 1967).

A resina epóxi básica de largo emprego é obtida da reação da epicloridina com o bisfenol A na presença de uma base. Essa reação ocorre em duas etapas distintas conforme mostrado na Figura 2.16 (Skeist e Somerville, 1959; d’Almeida, 2994).

Na primeira etapa da reação a epicloridrina reage com um composto contendo hidrogênio ativo (bisfenol-A). O produto intermediário resultante (cloridrina intermediária) é, na segunda etapa de reação, dehidrohalogenizado. O monômero obtido, diglicidil éter do bisfenol A, conhecido como DGEBA, é uma resina bifuncional, ou seja, contém dois grupos epóxi por molécula.

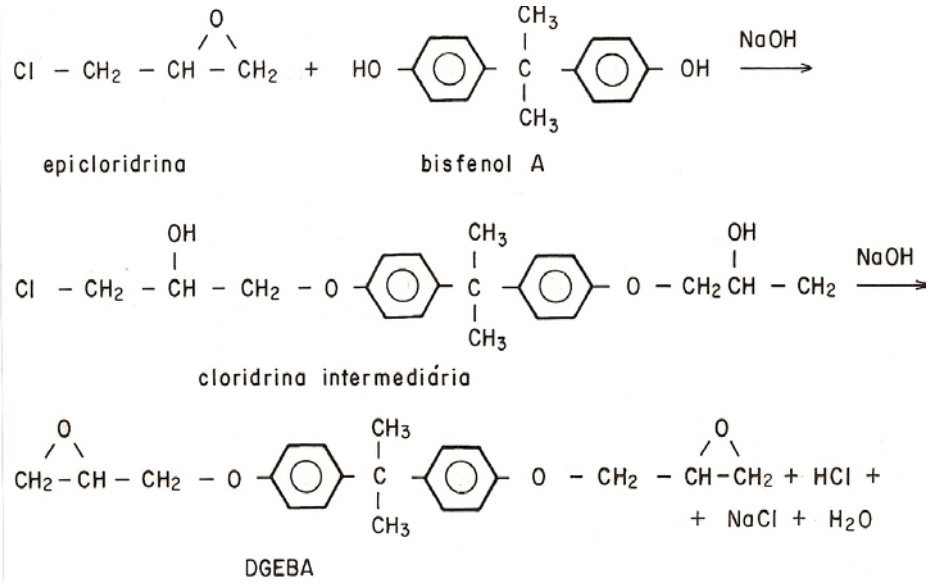


Figura 2.16- Reação da epicloridina com o bisfenol A na presença de uma base .

A base empregada, normalmente NaOH, serve como catalisador das das reações e como agente dehidrohalogenador da cloridrina intermediária, além de neutralizar o ácido clorídrico formado.

Em teoria, apenas duas moléculas de epicloridrina são necessárias para se obter a resina epóxi bifuncional. Porém, durante o processo de polimerização ocorrem reações paralelas que tendem a aumentar o peso molecular do polímero final. A representação genérica da estrutura química da resina comercial DGEBA é, está mostrada na Figura 2.17 (d'Almeida, 1994; Lee e Neville, 1967).

Essa molécula se caracteriza pela presença de dois grupos epóxi, que servem como ponto terminal da reação de polimerização linear. Ou seja, a caracterização básica da molécula é a presença do anel epóxi (Figura 2.16) formado por dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio. A versatilidade de emprego das resinas epóxi está ligada à grande reatividade desses anéis. O anel epóxi é uma estrutura altamente deformada, onde os ângulos das ligações C-O valem aproximadamente 60^{o}, sendo assim, significativamente menores que o ângulo tetraédrico do carbono ($109{,}5^{o}$) ou o ângulo das ligações oxigênio nos éteres de cadeia aberta (110^{o}) (d'Almeida, 1994); Grob *et al.*, 1988). Essas características tornam o anel epóxi instável favorecendo sua abertura por diferentes tipos de compostos químicos. A abertura do anel epóxi produz as

ligações cruzadas, que caracterizam a reação de cura e endurecimento da resina epóxi, convertendo o pré-polímero líquido em um sólido insolúvel e infusível.

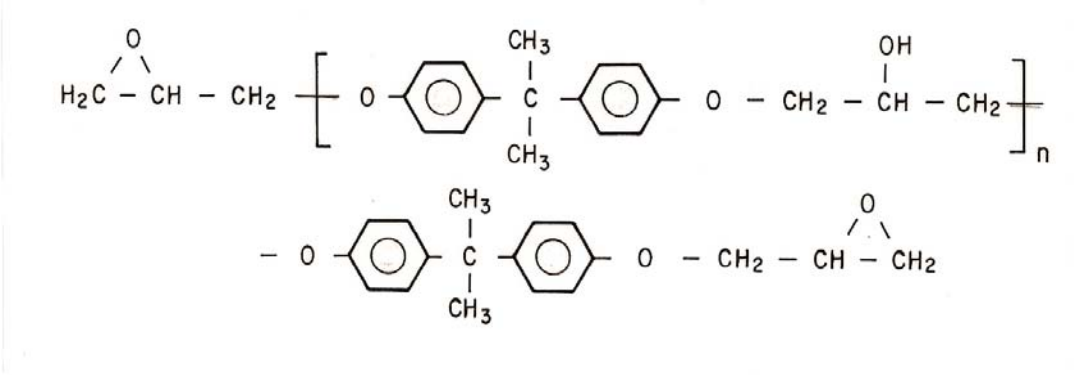


Figura 2.17- Representação genérica da estrutura química da resina comercial DGEBA

Para as resinas epóxi comerciais líquidas, o parâmetro n, que define a diferença entre o peso molecular do polímero realmente obtido e o peso molecular da molécula básica teórica, varia entre 0,05 e 2,5 (Dow, 1976). Com o aumento do peso molecular ocorre uma redução da proporção relativa dos grupos epóxi, porém, introduz-se na molécula básica do monômero o grupo hidroxila (OH)., que também é um sítio de alta reatividade e que pode fornecer posições adicionais para reações cruzadas, ou seja, para reticulação da resina (d'Almeida, 1004).

2.2.2 -Matrizes Termoplásticas

Os termoplásticos são polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento (Hull, 1985). Esses polímeros podem ser reciclados, embora existam evidências de uma ligeira queda em suas propriedades, provavelmente devido a uma redução no peso molecular (Mattews1994 *et al.,* 2000). Os termoplásticos mais conhecidos incluem o acrílico, o nylon (poliamida), o poliestireno e o polietileno.

2.3 - Interface Fibra-Matriz

A interface é um fator dominante na tenacidade à fratura de materiais compósitos pois as tensões que agem sobre a matriz são transmitidas às fibras através da interface. Seu comportamento determinará não somente a resistência do compósito, como também o tipo de fratura do mesmo que está relacionada à facilidade de descolamento e extração (pull-out) das fibras da matriz, durante a propagação das trincas (Hull, 1995). As interações superficiais aumentam a interação fibra/matriz. Compósitos com interface fraca têm resistência relativamente baixa e baixa rigidez, mas alta resistência à fratura, enquanto compósitos com interface forte têm alta resistência e rigidez, mas são frágeis (Hull, 1995).

Considerando que a grande maioria dos compósitos associa materiais intrinsecamente distintos, é comum haver problemas de compatibilização interfacial. Em razão das diferentes naturezas das ligações químicas envolvidas e da diferença entre os coeficientes de expansão térmica, a adesão na interface é, de fato, um problema no desenvolvimento de compósitos.

Quando se trabalha com fibras lignocelulósicas, conforme mencionado anteriormente, deve-se considerar que devido à presença de hidroxilas e grupos polares em vários constituintes das fibras, a absorção de umidade pelas mesmas é muito alta, o que leva a uma pobre ligação interfacial com as matrizes poliméricas hidrofóbicas.

Dentre os mecanismos desenvolvidos para melhorar a qualidade da interface em compósitos de matriz polimérica, destacam-se o uso de agentes de acoplamento e modificações na superfície dos reforços ou das matrizes (Bledzki *et al*., 1996, Bledzki e Gassan, 1999). Os mecanismos de interação entre a fibra lignocelulósica modificada e o polímero são complexos e específicos a cada sistema definido (Bledzki *et al.,* 1996, Bledzki e Gassan, 1999). Alguns tratamentos aumentam a energia de superfície das fibras a um patamar próximo à energia da matriz, melhorando assim, a adesão na interface (Felix e Gatenhon, 1991).

Cada sistema fibra/matriz possui sua interface específica, pois a natureza da ligação entre a matriz e a fibra depende do arranjo molecular das fibras e da matriz, das propriedades químicas da fibra e da constituição química da matriz polimérica. Na região da interface deve haver um contato íntimo entre a fibra e a matriz, através de um

molhamento satisfatório das fibras pela matriz. Por outro lado, em alguns casos, deve-se evitar uma difusão extensiva entre a fibra e a matriz a fim de que não haja degradação química das fibras pela matriz (Chung, 1991).

Quando a interação entre fibra e matriz é pobre, as fibras ao invés de se misturarem com o sistema matriz tendem a se agrupar (Mohanty *et al.,* 2000). A falta de interação interfacial pode levar a tensões internas (Felix *et al*., 1991), porosidade e degradação devido à exposição ambiental (Paul *et al.,* 1988). A molhabilidade da fibra depende da viscosidade do polímero e da tensão superficial de ambos os materiais. A tensão superficial do polímero deve ser a mais baixa possível (Hull, 1985), pelo menos mais baixa que a tensão superficial da fibra (Bledzki *et al.,* 1996). A modificação superficial da fibra é a chave para se obter ótimas propriedades na interface fibra-matriz (Bledzki *et al.,* 1996).

O desempenho de uma fibra lignocelulósica depende de fatores como a interação da fibra com a matriz do compósito e de como a fibra ou a interface fibra/matriz se comportam sob um conjunto de condições do ambiente em questão.

Conforme será visto na seção 2.5, existem alguns tratamentos capazes de modificar a superfície das fibras lignocelulósicas ou modificar a matriz fazendo com que a compatibilidade fibra/matriz aumente.

2.3.1 -Teorias de Adesão

A adesão entre materiais depende das suas características superficiais e é regida por dois critérios: Contato molecular e força atrativa ou coesiva. A adesão pode ser atribuída a sete mecanismos que ocorrem na interface, isoladamente ou em conjunto, para produzir a ligação fibra/matriz. Dentre as teorias que tratam deste mecanismo (Mattews e Rawlings, 1994; Hull, 1985), incluem-se: a) Teoria da Adsorsão; b) Teoria da Interdifusão; c) Teoria da Adesão Mecânica; d) Teoria da Fronteira Fraca ; e) Teoria da Ligação Química; f)Teoria ácido-base; g) Teoria da atração eletrostática. Estas teorias resumidamente apresentadas a seguir:

a) **Teoria da Adsorção e Molhamento**

Quando duas superfícies eletricamente neutras são colocadas em contato, existe uma atração física que pode ser compreendida considerando-se o molhamento das

superfícies sólidas por líquidos. No caso de dois sólidos colocados em contato, a aspereza da superfície em uma escala microscópica e atômica não permite que as superfícies entrem em contato exceto em pontos isolados. Nesse caso, mesmo ocorrendo uma forte adesão nos pontos de contato, a adesão final sobre a superfície será fraca. Assim, para um molhamento efetivo sobre a superfície da fibra, a resina deve cobrir todas as irregularidades da superfície, deslocando todo o ar contido nesses locais. Camadas fronteiriças fracas também devem ser evitadas.

A molhabilidade de uma superfície depende da energia superficial dos materiais e da área superficial de contato, podendo ser quantitativamente definida pelo equilíbrio de uma gota de líquido em repouso sobre um superfície sólida, conforme mostrado na Figura 2.18 (MattewS, F.L. e Rawlings, 1994; Hull, D, 1985).

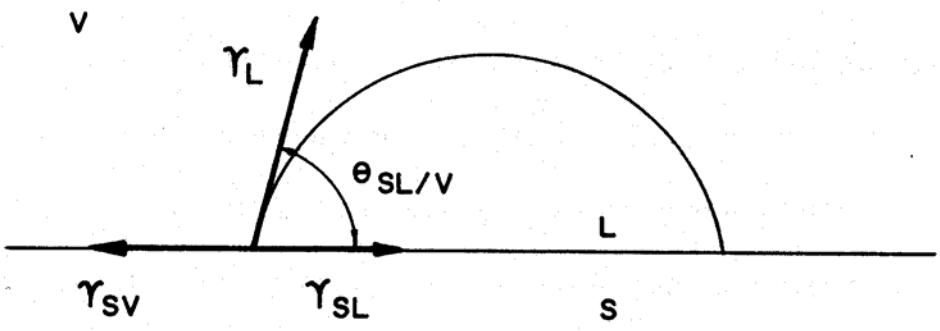


Figura 2.18 - Representação esquemática do modelo de uma gota de líquido em repouso sobre uma superfície sólida (Mattews e Rawlings, 1994; Hull, 1985).

A equação de Young (Mattews e Rawling, 1994; Hull, 1985), relacionando as forças de contato das três fases ao ângulo de contato no equilíbrio, θ, pode ser escrita como:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta \qquad (2.1)$$

onde γ_{SV} é a energia livre de superfície do sólido em presença do vapor do líquido L ou a tensão superficial na interface das fases vapor e líquido, γ_{sl} é a energia livre interfacial sólido-líquido e γ_{LV} é a energia livre de superfície do líquido. A energia livre é, por definição, a energia necessária para aumentar a superfície de uma unidade de superfície.

Observando-se a Figura 2.14, tem-se que:

a) Quando $\theta = 0^o$, há uma tendência espontânea de espalhamento do líquido sobre a superfície em que está exposto,
b) Quando $\theta = 90^o$, é considerado ângulo de contato limite para espalhamento do líquido sobre a superfície na qual está exposto,
c) Quando $\theta = 180^o$, não há tendência ao contato entre as superfícies de ambos.

O ângulo de contato dá uma noção da molhabilidade entre uma superfície sólida e um líquido. Visto que a tendência do líquido de espalhar-se sobre uma superfície sólida é inversamente proporcional à θ, o ângulo de contato é uma medida inversa da molhabilidade.

Os parâmetros de molhabilidade podem ser correlacionados com a energia de adesão através do trabalho de adesão (Packham, 1996), W_A, de um líquido L depositado em gota sobre uma superfície sólida S, conforme mostrado na Figura 4. Pela equação de Dupré tem-se (Hitchcock *et al.,* 1981):

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \qquad (2.2)$$

A equação de Young-Dupré resultante da composição das equações (1) e (2) é:

$$W_A = \gamma_{LV} (1+ \cos\theta) \qquad (2.3)$$

Assim, a medida do ângulo de contato de um líquido sobre um sólido permite a determinação da energia de adesão.

O valor de W_A representa uma ligação física resultante de forças de dispersão molecular localizadas, que em situações ideais podem resultar em forte adesão entre a resina e a fibra. Na prática, uma forte ligação não é alcançada devido a fatores como: a) superfície da fibra contaminada, o que torna a energia superficial muito menor do que a da base sólida; b) presença de ar e/ou de outros gases na superfície das fibras; c) a ocorrência de grandes tensões em função da contração da resina durante o processo de cura (Hull, 1995).

b) Teoria da Interdifusão

A teoria da interdifusão afirma que a adesão é devida à difusão intermolecular e ao entrelaçamento das moléculas poliméricas de uma superfície sobre a outra, conforme ilustrado na figura 2.19. A resistência da ligação dependerá da quantidade de entrelaçamento molecular e do número de moléculas envolvidas. A interdifusão é promovida pela presença de solventes e agentes plastificantes, e depende dos constituintes, conformação e mobilidade molecular

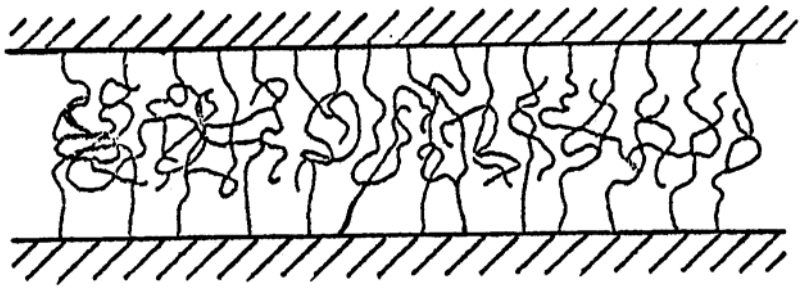


Figura 2.19 - Difusão molecular (Hull ,1995).

c) Teoria da Adesão Mecânica

A adesão mecânica pode ocorrer devido ao acoplamento mecânico entre duas superfícies, conforme esquematizado na Figura 2.20. Uma resina que molha a superfície de uma fibra preenche todas as irregularidades da superfície. A resistência dessa interface submetida a uma determinada tensão não poderá ser alta se não houver um grande número de reentrâncias na superfície da fibra, ou seja, será dependente da rugosidade da fibra. Nesse caso, a resistência ao cisalhamento pode ser significativa. Outro fator importante, é que essas superfícies irregulares possuem maior área superficial podendo favorecer um maior número de ligações.

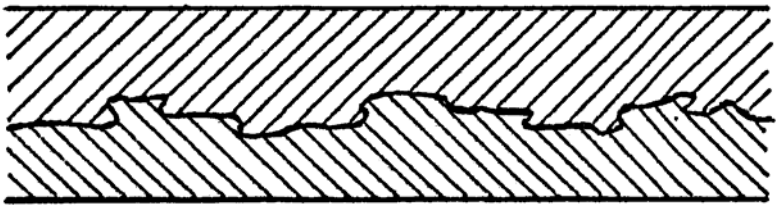


Figura 2.20 - Adesão mecânica (HULL, 1995).

d) Teoria da Fronteira Fraca

Essa teoria representa a visão de que a ruptura sempre acontece na ligação mais fraca. A fraca adesão local pode ser devida a falhas como vazios, bolhas, trincas ou microfissuras na região interfacial. As regiões fracas ocorrem onde não existem contatos moleculares ou ligações químicas.

e) Teoria da Ligação Química

A formação de ligações químicas entre componentes de um compósito explica a utilização dos agentes de acoplamento como promotores da adesão. A ligação química é formada entre um grupo químico sobre a superfície da fibra e um grupo químico compatível da matriz, conforme se pode observar esquematicamente na figura 2.21. A resistência da interface depende do número e tipo de ligações formadas.

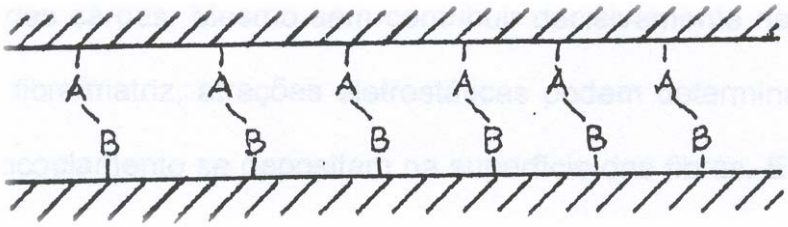


Figura 2.21 - Ligação química (HULL, 1995).

f) Teoria Ácido-Base

A teoria Ácido-Base aplica o conceito ácido-base de Bronsted para predizer a magnitude relativa da ligação de hidrogênio entre polímeros e superfícies oxidadas na presença de umidade. A resistência ácido-base de um composto orgânico é avaliada pelo seu valor de pH. A resistência ácido-base de uma superfície oxidada é medida pelo seu ponto isoelétrico a partir do potencial zeta, usando suspensões de pós de óxidos. Um baixo ponto isoelétrico como o do SiO_2 = 2, indica uma superfície ácida, onde materiais básicos (ex. aminas), deveriam aderir bem. Um alto ponto isoelétrico como o do MgO = 12, indica uma superfície básica, sobre a qual deveria haver uma boa adesão de materiais ácidos (ex.grupos carboxílicos).

g) Teoria da Atração Eletrostática.

Forças de atração eletrostática ocorrem entre duas superfícies, quando uma está carregada positivamente e a outra negativamente, como nas interações ácido-base e ligações iônicas, conforme mostrado na Figura 2.22. A resistência da interface dependerá da intensidade das cargas. Mesmo sem contribuir decisivamente na resistência final da interface fibra/matriz, atrações eletrostáticas podem determinar o modo como agentes de acoplamento se depositam na superfície das fibras. Esse é o caso das fibras de vidro tratadas com agentes de acoplamento silano que são dependentes do pH da solução. Portanto, é possível controlar a orientação das moléculas do agente de acoplamento sobre a superfície do vidro e otimizar o processo que, certamente, envolve a formação de ligações químicas.

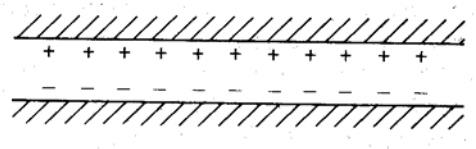


Figura 2.22- Teoria da atração eletrostática (Hull, 1995).

2.4 Mecanismos de Falhas em Compósitos

Conforme ressaltado anteriormente, um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos é a interface entre a fibra e a matriz. A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito, sendo a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do compósito (Hull, 1985; Mattews et al., 1994; Chawla 1987). Teoricamente, assume-se que em um compósito reforçado por fibras unidirecionais, as fibras possuem a mesma resistência entre si e que o compósito falha imediatamente após a falha das fibras. Na prática, nem todas as fibras apresentam a mesma resistência, que geralmente segue uma distribuição estatística. Assim, espera-se que algumas poucas fibras rompam com a aplicação de uma tensão baixa e que outras fibras suportem tensões sem falhar simultaneamente. Dessa forma, existem várias possibilidades de microfratura que podem ocorrer em um compósito reforçado por fibras alinhadas unidirecionalmente (Mallick, 1988; Hull, 1985) das seguintes maneiras: i) descolamento total ou parcial da matriz em volta da fibra rompida, devido à alta tensão de cisalhamento interfacial na extremidade da fibra partida, resultando na

redução da eficiência da fibra como reforço (Figura 2.23 (a)); ii) início de uma microfratura na matriz devido à alta concentração de tensões na extremidade da fibra fraturada, formando um vazio (Figura 2.23 (b)); iii) deformação plástica na matriz, particularmente se a matriz for dúctil; iv) falha das fibras vizinhas à primeira fibra rompida, devido à alta concentração de tensões no local da falha (Figura 2.23 (c)).

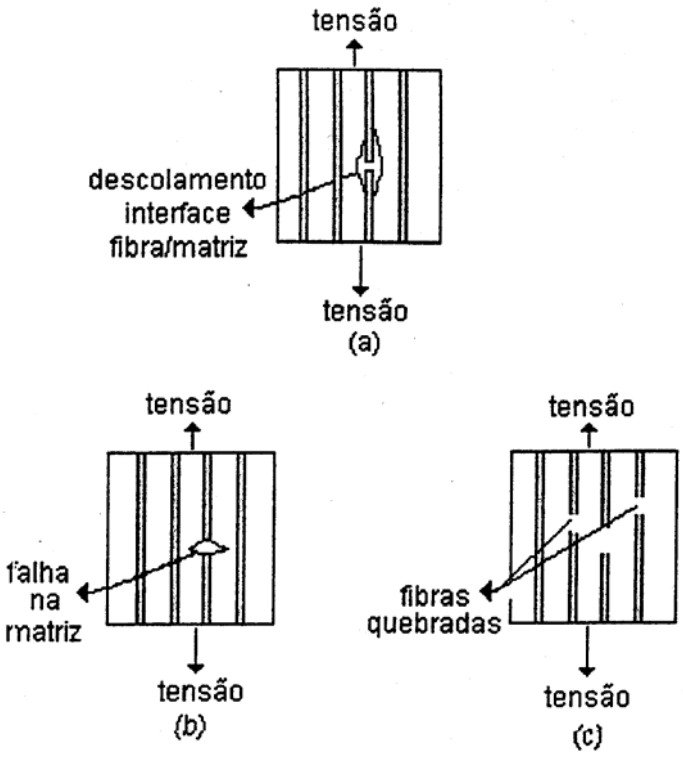


Figura 2.23 - Possíveis modos de microfratura em um compósito reforçado por fibras unidirecionais (Mallick, 1988).

Dessa forma, o rompimento de cada fibra cria uma concentração adicional de tensões na matriz e nas fibras vizinhas. Assim, a existência de muitas fibras fraturadas, aliada às microfalhas na matriz ao redor das fraturas, pode levar à formação de uma microfalha no compósito. Dependendo da resistência na interface fibra/matriz, as tensões geradas pela ruptura de uma fibra são capazes de descolar as fibras vizinhas antes mesmo que elas se partam (conforme pode ser observado na Figura 2.24 (a)). A baixa resistência interfacial e a alta resistência das fibras podem levar ao descolamento da fibra antes da falha.

Com o aumento da tensão, as fibras continuam falhando em diversos locais do compósito. Logo, com o aumento da formação de trincas na matriz ocorre a extração das fibras da matriz ("pull-out") (como observado na Figura 2.24 (b)). Se a resistência interfacial for alta ou o comprimento das fibras for menor que o comprimento crítico, o arrancamento da fibra é precedido pelo descolamento ou pela falha da fibra (Mallick, 1988).

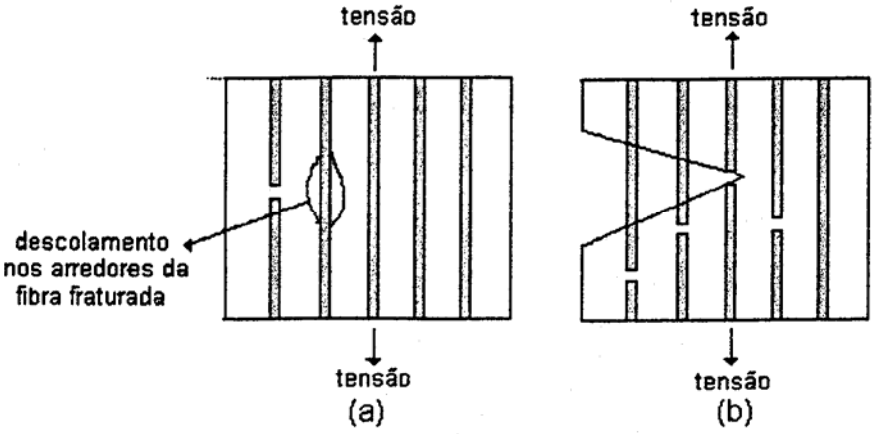


Figura 2.24 - Representação esquemática do deslocamento (a) e "pull out" iniciado pela falha em uma das fibras (b) (Mallick, 1988).

2.5- Tratamentos Químicos e Pré-Tratamentos de Fibras Vegetais

Para melhorar as propriedades dos compósitos, as fibras vegetais podem ser modificadas através de métodos químicos e físicos (Bledzki e Gassan, 1999). Métodos físicos como alongamento, tratamento térmico (Ray et al., 1976), descarga de elétrons (corona, plasma a frio) (Sakata et al., 1993; Wu, 1996; Belgacem et al., 1994, Magalhães, 2002), irradiação por laser pulsado (Botaro *et al.,* 2001) e produção de fios híbridos (Bledszi e Gassan, 1999), não modificam a composição química ou estrutura, mas apenas as propriedades da superfície das fibras. Também é possível modificar a matriz, aumentando a compatibilidade na interface.

As modificações químicas mais importantes são os métodos de acoplamento. Os agentes de acoplamento, como por exemplo o silano, contém grupos químicos que podem reagir com as fibras e com os polímeros. Nesse caso, são formadas ligações covalentes e ligações hidrogênio, que melhoram a afinidade e adesão interfacial (Gassan

e Bledzki, 1997a). Técnicas de enxertia (grafting) (Mohanty *et al.,* 2000; Bledzki e Gassan, 1996; Canché-Escamilla *et al.,* 1999) são métodos comuns utilizados em compósitos reforçados por fibras lignocelulósicas. Também são comuns os tratamentos com compostos que contenham grupos metil (Ghosh *et al.,* 1989); isocianatos (Maldas *et al*., 1989), triazina (Zadorerecki, e Flodin, 1986) ou organosilanos (Valadez-Gonzales *et al*., 1999; Bledzki e Gassan, 1996).

Os tratamentos de mercerização e acetilação também são bastante utilizados em fibras lignocelulósicas. A mercerização muitas vezes é empregada como um pré-tratamento realizado, por exemplo, antes da acetilação, da benzilação ou da benzoilação. Os tratamentos de mercerização e acetilação serão vistos com maior detalhe nas seções 2.8.1 e 2.8.2.

Nos tratamentos de bezilação e benzoilação (Luz et al., 2002), três grupos na unidade da glicose podem ser substituídos parcialmente ou totalmente por outros grupos funcionais. Esses grupos estão em C6 (carbono primário) ou C2 e C3 (carbonos secundários) . A reatividade desses três grupos é diferente. Na eterificação em condições alcalinas, a hidroxila em C2 é mais reativa e na esterificação, o OH em C6 é mais efetivo (Da Luz *et al.,* 2002).

Cada fibra é essencialmente um compósito no qual microfibrilas rígidas de celulose são embebidas em uma matriz macia de lignina e hemicelulose. Conforme mencionado anteriormente, as microfibrilas apresentam-se enroscadas helicoidalmente ao longo do eixo das fibras. O ato de desenrolar essas fibrilas orientadas em espiral consome uma grande quantidade de energia e é um dos modos predominantes de falha. Como resultado disso, o pré-tratamento das fibras resultará em mudanças químicas e estruturais não apenas na superfície das fibras, mas também em células distintas, o que por sua vez também influencia as propriedades das fibras e dos compósitos (Rong *et al.,* 2001).

2.5.1- Tratamentos com NaOH (Mercerização ou Tratamento Alcalino)

O tratamento de mercerização foi desenvolvido por Mercer em 1844 para o tratamento de tecidos. O processo conferia maior a resistência à tração ao algodão e aumentava a reatividade química e fisico-química. Essa reatividade aumentava a

afinidade do tecido pela tintura e incrementava a susceptibilidade para formação de oxicelulose (Cockett , 1961).

Hoje em dia, esse tratamento vem sendo utilizado em fibras lignocelulósicas com o objetivo de melhorar a adesão na interface fibra-matriz em compósitos poliméricos. Em muitos trabalhos, a mercerização é utilizada como um pré-tratamento, para preparar as fibras antes de tratamentos de benzilação, benzoilação, acetilação, entre outros (Luz *et al.;* Costa, 1997; Martins *et al*., 1999; Calado *et al*., 2003; Calado *et al*. 2000, Martins *et al.,* 2002, Bisanda e Ansel, 1991). O pré-tratamento com NaOH pode remover parte da lignina e polioses e é necessário para ativar os grupos hidroxilas, transformando-os em alcóxidos para facilitar certos tipos de reações como, por exemplo, a benzoilação e a benzilação (Morrison *et al.,* 1995; Allinger *et al*., 1976).

Existem alguns autores (Mohanty *et al*., 2000; Bisanda e Ansell, 1991; Ray *et al*., 2001; Aziz e Ansell, 2004a; Aziz e Ansell, 2004b; Gassan e Bledzki, 1999) que relatam uma melhora nas propriedades mecânicas de compósitos reforçados por fibras tratadas com álcali em relação àqueles reforçados com fibras não tratadas ou apenas lavadas com detergentes. Essa melhora nas propriedades mecânicas foi atribuída ao fato do tratamento alcalino melhorar as características de adesão das fibras através da remoção de impurezas naturais e artificiais, produzindo uma topografia de superfície mais rugosa (Bisanda e Ansell, 1991). O tratamento alcalino pode levar a uma desfibrilação da fibra, isto é pode quebrar a massa de fibras do tecido em fibras menores, aumentando a área de superfície disponível para contato com a matriz (Paul *et al.,* 1997). Conforme mencionado anteriormente, as fibras lignocelulósicas são compostas por uma estrutura cristalina de microfililas de celulose, envolvidas e ligadas por lignina e hemicelulose. O tratamento alcalino reage com o material de ligação, principalmente com a hemicelulose, levando a uma destruição da estrutura reticulada, separando as fibras em filamentos mais finos. Esse processo é chamado de desfibrilação. Acredita-se que o tratamento alcalino resulta em uma melhora na adesão interfacial, produzindo sítios adicionais para ancoragem mecânica, promovendo assim maior interpenetração entre a resina e a fibra na superfície (Ray *et al.,* 2001; Mohanty *et al*., 2000, Gassan, 1999).

Geralmente, a mercerização leva a uma remoção parcial de lignina e exerce maior efeito sobre a hemicelulose (Gassan e Bledzki, 1999). A perda de peso que ocorre

depois do tratamento alcalino pode ser atribuída à dissolução parcial da hemicelulose (Ray *et al.,* 2001; Gassan e Bledzki , 1999; Rong *et al.,* 2001). Ray *et al.(*1999), por exemplo, observaram uma remoção de 41% de hemicelulose com o tratamento em fibras de juta.

Paul *et al*. (1997) verificaram um decréscimo no teor de umidade de fibras de sisal submetidas ao tratamento alcalino. Isso foi atribuído ao aumento da cristalinidade, devido ao tratamento com NaOH, o qual resulta na redução da capacidade de sorção pela fibra.

2.5.2 - Tratamento de Acetilação

A esterificação por meio de acetilação é um processo de modificação química que tem sido bastante estudado para materiais lignocelulósicos (Tserk et *al.,* 2004; Martins *et al.,* 2002; Rong *et al.,* 2001; Sreekala *et al*., 1997).

O tratamento de acetilação consiste na introdução de grupos acetila em combinações orgânicas que contenham grupos OH, SN ou NH_2 (Bledzki e Gassan, 1999). Normalmente a acetilação é realizada com uma combinação de ácido acético, anidrido acético ou cloreto de acetila aquecidos na presença de um solvente, como por exemplo, benzeno ou ácido acético. Em alguns casos, pode-se aumentar a velocidade de acetilação utilizando-se um catalisador como, por exemplo, o ácido sulfúrico. Segundo Zafeiropoulos *et al.* (2002a), o ácido acético possui uma maior penetração na fibra do que o anidrido acético.

Como os grupos hidroxila presentes na celulose são os responsáveis pelo caráter polar das fibras (Bledzki e Gassan, 1999), a acetilação substitui parte desses grupos por radicais de acetila (Hill et al, 1998), Figura 2.25, reduzindo assim a polaridade do material e aumentando sua afinidade com as matrizes poliméricas apolares a serem utilizadas na preparação dos compósitos (Calado *et al*., 2000; Calado *et al.,* 2003; Joseph, K *et al.,* 1996; Nair *et al.,* 2001; Chand *et al.,* 1989; Tserk *et a.l,* 2004).

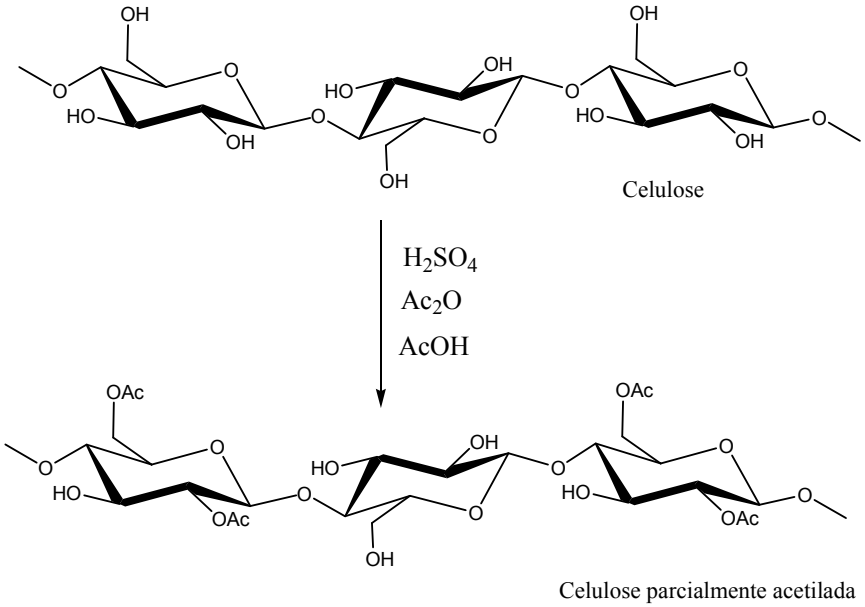


Figura 2.25 - Acetilação parcial da celulose.

De acordo com Rowell *et al.* (1997), os grupos hidroxila que reagem com a solução o agente acetilante são aqueles presentes na lignina e na hemicelulose (material amorfo), enquanto os grupos hidroxila da celulose (material cristalino) formam um arranjo mais fechado prevenindo assim, a difusão do reagente, resultando em uma extensão de reação muito baixa.

O efeito da modificação química na cristalinidade de materiais lignocelulósicos tem sido bastante estudado. Marcovich *et al.* (2001) reportaram que o tratamento de pó de madeira com anidrido maleico acarretou em uma redução da cristalinidade. Além disso, a percentagem de cristalinidade gradualmente decresceu com o aumento da razão de enxertia. Tserki *et al.* (2004) observaram comportamento semelhante para fibras de cânhamo, linho e madeira esterificados. Por outro lado, Zafeiropoulos *et al.* (2002 (a)) verificaram que o tratamento de acetilação aumentou a cristalinidade de fibras de linho. Esse resultado foi atribuído a um aumento da remoção dos constituintes amorfos durante o tratamento. Shiraishi *et al.* (1979) reportaram que a esterificação da celulose com diferentes reagentes químicos acontece nas regiões amorfas e ocorrem em duas taxas diferentes. Primeiro o reagente reage com o final da cadeia na superfície dos cristalitos, visto que ele não pode se difundir na região cristalina, resultando na abertura de algumas ligações de hidrogênio nas cadeias de celulose. Esse procedimento tem

como resultado a formação de certa quantidade de celulose amorfa.. Dessa forma, o reagente se difunde nessa nova região amorfa produzida, reagindo com a celulose e gerando simultaneamente mais celulose amorfa.

Tserki *et al*. (2004) verificaram que a esterificação é significativamente afetada pelo tempo de reação. Foi observado que o teor de éster na fibra aumentou significativamente com o tempo de reação, atingindo um platô máximo com 120 minutos de reação. Em tempos de reação mais longos, o anidrido acético é capaz de inchar a fibra, fazendo com que os sítios químicos reativos fiquem mais acessíveis (Rana *et al*., 1997).

A taxa de reação da acetilação depende da reatividade relativa dos grupos hidroxila e da taxa de difusão do reagente dentro da fibra (Hill *et al*., 1998).

Kalil *et al.* (2001), Rowell (1982) e Rowell *et al*. (1994) reportaram que a reatividade na parede celular das fibras lignocelulósicas tratadas com ácido acético ocorre na seguinte ordem : lignina > hemicelulose > celulose. A reatividade depende da reatividade relativa dos grupos hidroxila no substrato e da taxa de difusão do reagente na matriz da fibra. Os autores verificaram uma diminuição da higroscopicidade nas fibras de coco acetiladas, em relação às fibras brutas.

O tratamento de acetilação é aplicado na madeira desde 1928 (Kumar e Agarwal, 1982). A reação de acetilação da madeira é a mais estudada dentre todas as reações de modificação química. A acetilação da madeira promove estabilidade dimensional e maior resistência contra deterioração física e biológica. O tratamento de acetilação causa expulsão da água do substrato (superfície da madeira). Essa água é necessária para que haja um ambiente biológico favorável para diversos organismos (Kumar e Agarwal, 1982; Hill, 1998).

Foi observado que o tratamento de esterificação pode melhorar a dispersão de materiais lignocelulósicos em matrizes poliméricas (Joseph, K.*et al.,* 1996; Khalil *et al,* . 2001; Felix *et al.,* 1991; Nabi *et al.,* 1999; Zafeiropoulos *et al.,* 2002 (b); Baiardo *et al.,* 2004), assim como a estabilidade dimensional (Khalil *et al.,* 2001; Hassan et *al.,* 2001) e a interação na interface fibra/matriz em compósitos (Zafeiropoulos et *al.,* 2002 (b); Nabi *et al.,* 1999).

2.5.3 Tratamento com Enzimas

As enzimas são catalisadores biológicos de natureza principalmente proteica, que participam de várias reações bioquímicas, tendo como papel fundamental o controle metabólico. Estas moléculas aceleram reações termodinamicamente favorecidas, sendo extremamente versáteis, estereoespecíficas, e de elevada importância nos processos biotecnológicos.

Do ponto de vista industrial, as enzimas apresentam características notáveis, em relação aos catalisadores químicos, devido à sua especificidade tanto por dado substrato, quanto na promoção de apenas uma reação bioquímica, permitindo a síntese de um produto específico, sem a concomitante formação de co-produtos. Dentre as vantagens existentes na utilização de enzimas, destacam-se a sua alta especifidade, as condições suaves de reação e a redução de problemas ambientais e toxicológicos (Godfrey, 1996; Gerhartz, 1990).

As enzimas podem ser utilizadas para alterar a estrutura das paredes celulares das plantas e têm sido plenamente utilizadas em áreas tão distintas quanto processamento de alimentos ou a extração de petróleo. O tratamento de fibras lignocelulósicas com enzimas pode ser realizado com o objetivo de remover polissacarídeos que não contribuem para as propriedades mecânicas das fibras (por exemplo: arabinanas, pectinas, xilanas, hemicelulose). Na realidade, existe a expectativa de que o tratamento com enzimas possa substituir o tratamento de mercerização. Tendo em vista que, esse último utiliza NaOH, um reagente corrosivo, poluente e tóxico, que necessita de tratamento antes de ser descartado e cuidados especiais em seu manuseio, a possibilidade do tratamento das fibras com enzimas apresentaria um impacto ambiental muito menor.

2.5.4 - Tratamentos Físicos e Químicos envolvendo Fibras Lignocelulósicas e seus Compósitos.

Muitos pesquisadores têm publicado trabalhos envolvendo tratamentos físicos e químicos de fibras lignocelulósicas. Alguns desses trabalhos serão descritos a seguir.

Leão *et al*. (2000) estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno (PP) reforçados por fibras de curauá. A Tabela 2.7 apresenta o efeito do teor de fibras de curauá nas propriedades mecânicas desses compósitos.

Tabela 2.7 - Efeito do Teor de Fibras nas Propriedades Mecânicas de Compósitos Curauá/Polipropileno (Leão *et al*., 2000)

Razão curauá/pp (%)	**Limite de Resistência MPa**	**Módulo de Tensão GPa**	**Tensão de Flexão Mpa**	**Módulo de Flexão MPa**
80/20	19,98	1,56	14,67	1,44
70/30	21,83	1,63	24,13	3,03
60/40	50,75	3,34	24,97	2,53
50/50	46,38	3,78	33,10	2,51

Boynard (1998), estudou a aplicação da bucha vegetal como reforço de compósitos em matizes poliméricas, partindo do princípio que as características morfológicas das fibras de bucha poderiam ser usadas com vantagem em muitas aplicações de compósitos. Foi constatado que o modo de falha dos compósitos reforçados com fração volumétrica de 30 % de fibras de bucha vegetal já é dominado pelas fibras.

Boynard (2000), investigou o efeito de alguns tratamentos superficiais em fibras de bucha vegetal e verificou que compósitos fabricados com a fibra mercerizada com 5% de NaOH durante uma hora em temperatura ambiente ou a 100^{o}C foram os que apresentaram as melhores propriedades. Foi observado também, que o tratamento com 5% de NaOH em temperatura ambiente removeu a camada superficial da fibra, expondo a estrutura fibrilar interna, aumentando assim, a área de superfície para contato com a matriz. Nesse trabalho, as fibras de bucha vegetal também foram tratadas com solução de anidrido maléico diluído em xileno, solução de anidrido maléico diluído em acetona e com hipoclorito de sódio. O tratamento com anidrido maléico e xileno mostrou-se inviável porque as fibras ficaram extremamente frágeis, esfarelando-se ao simples contato manual. Já nos compósitos confeccionados com fibras tratadas com anidrido maléico e acetona, observou-se que não houve nenhuma adesão na interface fibra-matriz, sendo que as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados pelas fibras tratadas com hipoclorito apresentaram propriedades mecânicas muito pobres.

Boynard et al. (2003), estudaram as propriedades mecânicas de compósitos reforçados por fibras de bucha vegetal tratadas com diferentes concentrações de NaOH à temperatura ambiente. A Tabela 2.8 apresenta os resultados mecânicos obtidos nesse trabalho. Nota-se que os tratamentos produziram apenas um pequeno aumento na resistência a flexão, e que os melhores resultados foram obtidos usando-se solução com 5% de NaOH. Este mesmo comportamento foi observado para a variação do módulo de elasticidade, também mostrado na tabela.

Tabela 2.8 – Propriedades Mecânicas de Flexão de Compósitos Poliéster/Bucha Vegetal em Função da Concentração de NaOH (Boynard et al., 2003).

NaOH	Módulo de Ruptura	Módulo de Elasticidade
% em Peso	MPa	GPa
-	41.6 ± 17.2	2.63 ± 0.91
5	46.4 ± 10.3	3.22 ± 1.05
10	41.1 ± 9.5	2.41 ± 0.48
20	41.7 ± 11.1	2.51 ± 0.91
40	29.8 ± 12.3	1.83 ± 1.01
60	38.8 ± 3.2	2.30 ± 0.16

A análise da fratura dos compósitos ficou de acordo com os resultados mecânicos apresentados acima. A superfície de fratura dos compósitos foi caracterizada por extensivo pull-out das fibras, como pode ser visto na Figura 2.26. Esse aspecto fractográfico é característico de interfaces fracas. Boynard (2000) verificou que a fração de fibras quebradas no plano de fratura foi mais alta para o tratamento com NaOH 5%. Como se sabe, comprimentos de pull-out menores são relacionados a uma melhor resistência na interface (Hull, 1985; Purslow, 1982).

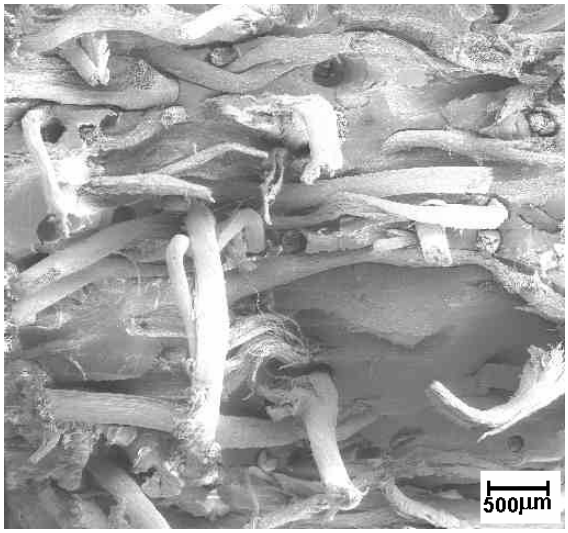


Figura 2.26- Superfície de fratura de compósitos mostrando tipicamente o " pull-out" de fibras longas. 40% NaOH (Boynard, 2000).

Martins et al. (2002) estudaram o efeito da modificação química (mercerização e acetilação) em fibras de sisal por meio de ressonância magnética nuclear no estado sólido pelo carbono 13 (RMN) e MEV. Os resultados mostraram que a RMN é uma ferramenta útil no estudo das mudanças químicas ocorridas nas fibras. Os tratamentos químicos utilizados removeram a lignina e a hemicelulose e aumentaram a área de superfície disponível nas fibras de sisal. As fibras de sisal tratadas com mercerização/acetilação apresentaram morfologia na qual são evidenciadas fibrilas revestidas com acetato de celulose. Observou-se que a o grau de acetilação depende das condições do tratamento de mercerização.

Ray *et al.* (2006), estudaram compósitos fabricados com resina éster-vinílica reforçada por fibras de juta e verificaram que as fibras de juta submetidas ao tratamento alcalino tornaram-se mais finas, sendo que houve um aumento dos grupos OH livres na sua superfície, o que levou a um aumento no número de ligações com a resina éster-vinílica, acarretando assim, em uma ligação mais forte na interface fibra-matriz.

Valadez-Gonzalez et al. (1999) pesquisaram o efeito do tratamento superficial de fibras de henequem na resistência da interface fibra-matriz em compósitos de polipropileno de alta densidade. Foram feitos tratamentos de mercerização, tratamento com silano e impregnação das fibras com solução diluída da matriz. Verificou-se que a resistência ao cisalhamento interfacial entre as fibras e a matriz foi melhorada pela modificação morfológica das superfície das fibras. O nível de adesão fibra-matriz

aumentou com a presença do agente de acoplamento silano. O tratamento alcalino produziu dois efeitos na fibra: aumento da rugosidade da superfície, propiciando uma maior interação mecânica fibra/matriz e aumento da quantidade de celulose exposta na superfície das fibras, aumentando assim, o número possível de sítios de reação.

Costa (1997), estudou o efeito do teor de fibras de juta bruta e de fibras de juta submetidas a diversos tipos de tratamentos nas propriedades mecânicas de compósitos poliéster/juta. Foram feitos tratamentos com NaOH, isocianato, uretano, poli(acetato de vinila) e anidrido maléico. Os melhores resultados foram alcançados com os tratamentos realizados com o isocianato e com o uretano a 10% v/w. Verificou-se que a pré-lavagem com detergente promoveu um acréscimo nas propriedades mecânicas, não ocorrendo o mesmo com o NaOH.

Chand et al. (1989), estudaram a acetilação dos grupos hidroxila presentes na estrutura molecular da fibra de sisal, a fim de melhorar a resistência à umidade. O grau de acetilação alcançado com o tratamento foi de 47,7%. Houve redução significativa da umidade, porém a resistência à tração das fibras foi reduzida de 445 MPa para 320 MPa.

Hill *et al.* (1986), investigaram a modificação química acarretada pelo tratamento de acetilação (com anidrido acético) em fibras de linho, coco, palmae juta. Foi observado que a taxa de acetilação é proporcional ao teor de lignina presente nas fibras. Verificou-se que a taxa de acetilação decresceu na seguinte ordem: casca vazia do fruto da palmeira bunch > coco > tronco da palmeira > juta > linho. Os resultados obtidos indicaram uma melhora nas propriedades mecânicas e, em particular, um aumento na resistência à degradação microbiológica.

Satyanarayana et al. (1986), avaliaram as propriedades mecânicas e a resistência às intempéries de compósitos reforçados por fibras de coco, algodão e banana. Foi verificado que a exposição às intempéries por 6 meses não produziu dano significativo.

Da Luz *et al.* (2002), investigaram as modificações químicas ocorridas nas fibras do bagaço de cana de açúcar submetidas ao tratamento de benzilação e de benzoilação. Após um pré-tratamento com NaOH, o bagaço de cana-de-açúcar foi submetido à benzilação a 110^{o}C e à benzoilação a 55 ^{o}C por diferentes períodos de tempo. O grau de substituição da celulose foi avaliado pela variação de peso como função do tempo de reação e a eficiência da reação foi avaliada por meio de analise no

infravermelho. No bagaço submetido à benzilação, todos os grupos OH da celulose foram substituídos por grupos benzil. Para a benzoilação, o ganho de peso foi menor que aquele observado na benzilação para todos os tempos de reação. A análise dos espectros mostrou que ocorreram modificações químicas em ambas as reações. Entretanto, apenas na benzilação o aumento da substituição ocorreu ao longo do tempo. Na benzoilação, a substituição foi constante pois o tempo de reação não foi um fator determinante.

Verificou-se também que durante a reação de benzilação, parte da lignina foi solubilizada. Os autores concluíram que o bagaço de cana-de-açúcar pode ser modificado quimicamente através de reações de benzoilação e benzilação e as mudanças na estrutura podem ser facilmente avaliadas por análise no infravermelho.

Mello *et al.* (2000), estudaram fibras de sisal benziladas através de ^{13}C CP/MAS RMN no estado sólido e observaram que além de remover a lignina e polioses, o tratamento com NaOH promoveu a ativação de grupos hidroxila de unidades de glicose. Como conseqüência desse tratamento, os hidrogênios ligados entre as camadas de celulose são parcialmente separados e as cadeias podem modificar suas conformações ocorrendo uma transformação do arranjo cristalino das cadeias de celulose.

Acha *et al.* (2002), estudaram as propriedades térmicas e mecânicas de tecidos de juta bruta, lavados com detergente e lavados com acetona, bem como dos compósitos fabricados com matriz de poliéster insaturado reforçados com essas fibras. Verificou-se que os tratamentos não afetaram significativamente o comportamento físico e térmico das fibras. Os valores das propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e limite de resistência) das fibras apresentaram alta dispersão, que foi atribuída às irregularidades das fibras. A energia ao impacto foi maior nos compósitos fabricados com fibras brutas do que naqueles feitos com as fibras lavadas. Isso foi associado a uma fraca adesão na interface. A energia absorvida no impacto de amostras úmidas foi menor que aquela apresentada pelas amostras secas, sendo que, essa redução foi menor para o compósito poliéster/ juta lavada com acetona. As fibras de juta brutas absorveram mais água em comparação as fibras lavadas. Sugeriu-se que esse comportamento teria ocorrido porque a camada superficial das fibras brutas torna-as mais higroscópicas, sendo que, essa camada superficial foi removida pela lavagem das fibras.

Gassan e Bledzki (1997), verificaram a eficiência dos copolímeros de polipropileno e anidrido maléico (MAH-PP) como agente de acoplamento em compósitos de juta-polipropileno. Foi observado que o tempo de tratamento da fibra e a concentração de MAH-pp influenciaram as propriedades mecânicas dos compósitos. A resistência à flexão dos compósitos reforçados com fibras tratadas com MAH-pp foi maior que aquela encontrada para os compósitos reforçados com fibras não tratadas. Os valores ciclo-dinâmicos em cargas crescentes indicaram que o agente de acoplamento reduziu o processo de dano. A resistência dinâmica dos compósitos modificados com MAH-pp aumentou cerca de 40% . As investigações via MEV confirmaram que a melhora das propriedades foi causada pelo aumento da adesão na interface fibra-matriz.

Felix e Gatenhonlm (1991), verificaram, através do MEV, que as fibras de celulose modificadas por MAH-PP apresentaram maior molhabilidade e consequentemente, maior adesão fibra/matriz de polipropileno em comparação ao sistema fibra/matriz não modificada. Também foi verificado um aumento na resistência do compósito com o aumento do teor de celulose. Esse aumento na resistência ocorreu devido ao aumento nas ligações covalentes, causado pela adição dos agentes de acoplamento (Felix e Gatenhonlm, 1991).

Kokta *et al.* (1989), estudaram a influência de diferentes tipos de silanóis (3% por peso da fibra) e polimetileno polifenilisocianato (PMPPIC, 1% por peso do polímero) nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçados com polpa de madeira. A resistência dos compósitos tratados com silanóis não foi modificada significativamente. Porém o tratamento com PMPPIC levou a um aumento nos valores de resistência e dureza, causado pelas ligações químicas entre o isocianato e os grupos hidroxilas da superfície das fibras de madeira.

Carvalho *et al.* (1994), investigaram as propriedades mecânicas de compósitos de juta/poliéster, analisando os efeitos da forma da fibra (tecido ou filamentos) e do tratamento superficial com agente de acoplamento do tipo silanol e imersão em meio ácido, sobre as propriedades trativas desses compósitos. Verificou-se que o tratamento com silanol não foi efetivo. Foi observado também que as fibras aplicadas como monofilamento apresentaram melhores resultados como reforço e que a resistência à tração e o módulo aumentaram com o aumento da fração volumétrica das fibras.

Avella *et al*. (1991), observaram aumentos nas propriedades de tração e impacto de compósitos modificados por MAH-PP (copolímeros grafitizados de polipropileno e anidrido maléico) reforçados por fibras de palha. A redução no teor de umidade foi interpretada como sendo resultado das ligações covalentes entre as moléculas do anidrido maléico e das fibras. As ligações químicas entre o anidrido e os grupos hidroxila causaram uma melhor transferência de tensão da matriz para as fibras, levando a uma maior resistência à tração.

Mohanty, *et al.* (2000), investigaram o efeito de diferentes tipos de tratamentos superficiais em fibras de juta no desempenho de compósitos juta/poliéster amida. As modificações químicas superficiais dos tecidos de juta envolveram alvejamento, desengorduramento, mercerização, cianoetilação e graftização com vinil. Foi observado que as propriedades mecânicas, tais como resistência à tração e ao dobramento melhoraram com as modificações das superfícies. Entre todos eles, a mercerização e a cianoetilação foram os que forneceram melhores resultados. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que houve um aumento da interação na interface fibra/matriz. Os compósitos contendo fibras enxertadas com 10% de MMA tiveram suas propriedades mecânicas melhoradas em relação aos compósitos reforçados por fibras lavadas apenas com detergente. Entretanto, com o aumento do teor de MMA (20%), a resistência mecânica dos compósitos foi drasticamente reduzida.

Rong *et al.* (2001), investigaram o efeito do tratamento das fibras de sisal nas propriedades mecânicas de compósitos com matriz epóxi reforçadas por fibras de sisal unidirecionais. Foram feitos tratamentos alcalinos, de acetilação, de cianoetilação, o uso de silano como agente de acoplamento e também aquecimento para modificar a superfície das fibras, bem como sua estrutura interna. Verificou-se através de ensaio de infravermelho, difração de raio-x e ensaio de tração, que os diferentes métodos de modificação podem induzir variações de composição, estrutura, dimensões, morfologias e propriedades mecânicas das fibras de sisal.

Tserki *et al.* (2004), estudaram o efeito dos tratamentos de acelilação e propionilação em fibras de linho, cânhamo e madeira. Foi verificado que o grau de esterificação mais alto ocorreu para as fibras de madeira devido ao seu alto teor de lignina e hemicelulose, em comparação com as fibras de linho e cânhamo. Como resultado dos tratamentos, observou-se um ligeiro decréscimo da cristalinidade das

fibras, como resultado do aumento da região amorfa causada pela reação de esterificação. Verificou se também, que a esterificação reduziu a afinidade das fibras pela água.

Reddy *et al.* (1993), estudaram o efeito do tratamento de cianoetilação de fibras de juta em diferentes condições de reação. Verificou-se que o teor de umidade diminuiu significativamente com a cianoetilação. A introdução de 5-6% de nitrogênio na fibra minimizou a capacidade de reter a umidade em 2,8%. O efeito da cianoetilação na absorção de água foi estudado por espectroscopia no infravermelho.

Geethamma *et al.* (1998), analisaram o efeito de diferentes tratamentos químicos em fibras de coco sobre as propriedades mecânicas de compósitos de borracha natural reforçados por essa fibra. Foram feitos pré-tratamentos com mistura de 1% de solução de borracha natural e solução de 1 % de diisocianato de tolueno (TDI) em fibras brutas e em fibras submetidas a mercerização. Também foi realizado pré-tratamento com mistura de solução de 6% de borracha natural líquida despolimerizada e 1% de TDI em fibras mercerizadas. Foi observado que os compósitos reforçados com fibras de coco, submetidas ao pré-tratamento com solução de borracha líquida despolimerizada e posteriormente mercerizadas, exibiram um aumento na resistência ao rasgamento e na orientação da fibra.

Karmaker e Schneider (1996), observaram um aumento da resistência com o aumento do teor de fibras quando o agente de acoplamento MAH-PP foi utilizado em fibras de juta com 2 mm de comprimento em uma matriz de polipropileno.

Prasad *et al.* (1983), analisaram o efeito do tratamento alcalino em fibras de coco sobre o comportamento mecânico de compósitos poliéster/coco. Concluiu-se que a molhabilidade dessas fibras aumentou, promovendo assim, uma melhor adesão da fibra com a matriz. Além disso, o tratamento evitou a segregação das fibras de coco nesses compósitos.

Hepworth *et al.* (2000), descreveram um tratamento que permite que a resina epóxi penetre nas paredes das células de fibras vegetais imitando o caminho pelo qual essas interfaces são formadas em plantas e animais. Foi verificado que esse tratamento aumentou a dureza de compósitos fabricados com resina epóxi reforçados por fibras de linho, proporcionando uma interface muito boa em compósitos curados. O tratamento envolve intumescência das paredes da célula com solução de uréia, seguido de lavagem

do excesso de uréia e substituição da água intracelular por álcool em várias proporções. A resina epóxi pode assim, penetrar na parede da célula intumescida e se misturar com o álcool, que é expelido durante o processo de cura da resina.

Bisanda e Ansel (1991), verificaram que o tratamento de fibras de sisal previamente mercerizadas, com aminosilanos, diminuiu bastante o caráter hidrofílico das fibras de sisal, aumentando assim, a adesão na interface fibra/matriz em compósitos sisal/epóxi.

Do acima exposto, pode-se verificar que o tipo de tratamento a ser usado varia com a fibra e com a matriz. Assim, para fibras pouco estudadas, como a bucha e a piaçava, ainda existe um enorme campo de pesquisa.

2.6- Técnicas de Análise das Fibras

Para verificar a eficiência dos tratamentos superficiais das fibras existem alguns métodos de análise bastante úteis. Entre esses métodos estão a microscopia eletrônica de varredura, o ensaio de espectroscopia no infravermelho, a análise química e a análise térmica.

2.6.1- Espectroscopia no Infravermelho

Métodos espectrométricos, como por exemplo, a espectroscopia na região do infravermelho auxiliam o estudo de estruturas utilizando o espectro eletromagnético. Essa técnica baseia-se na análise da radiação infravermelha absorvida pelas moléculas, alterando características das vibrações das ligações químicas presentes em cada molécula. Como cada tipo de ligação vibra em uma freqüência específica, a sua alteração através da absorção de energia qera um sinal correspondente à ligação. (De Paula, 1996). Esse é um método qualitativo que indica as regiões onde predominam determinados grupamentos químicos específicos, como por exemplo, hidroxilas e carbonilas e permite acompanhar as alterações químicas ocorridas nas fibras, nas matrizes e nos compósitos.

2.6.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é bastante utilizada no estudo da superfície das fibras, bem como da morfologia de superfícies fraturadas. O estudo da fratura através do MEV pode revelar áreas em que ocorreram possíveis falhas em compósitos, tais como falha de ligação entre a fibra e a matriz. Esse método possui as seguintes vantagens: facilidade de preparação da amostra; possibilidade de utilização de partes espessas da amostra, sem que haja perda de resolução e facilidade de interpretação dos resultados.

2.6.3- Análise Térmica

As análises térmicas englobam um conjunto de técnicas usadas para estudar efeitos causados pelo tempo e pela temperatura nas propriedades dos materiais, quando esses são expostos a processos de aquecimento ou resfriamento (Ardene, 2000). As técnicas de análise térmica mais empregadas na caracterização de polímeros são a Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivativa (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termomecânica (TMA), Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMTA) e Análise Termodielétrica (Lucas *et al.,* 2001). Tendo em vista que neste trabalho serão utilizadas análises termogravimétricas e termo-dinâmico-mecânica, em seguida será feita uma breve descrição desses métodos.

A Termogravimetria (TG) é uma técnica rápida e simples. Pode ser definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) (Lucas *et al.,* 2001). Dentre os fenômenos que podem ser observados e quantificados, tem-se como exemplo a sublimação, a adsorção, a dessorção, a vaporização, a oxidação, a redução, as reações em fase sólida e a decomposição (Ardene, 2000). Os resultados da análise via TGA são úteis também para se entender as mudanças ocorridas nas propriedades das matérias-primas causadas pelo aquecimento durante a cura (Marcovich *et al.,* 2000).

O DMTA é uma técnica que fornece informações sobre as principais transições, tal como a transição vítrea, assim como transições secundárias e terciárias mais difíceis

de serem identificadas por outros métodos (Menard, P.K, 1998). Essa técnica correlaciona a estrutura com as propriedades de sólidos e líquidos viscoelásticos, através dos módulos dinâmicos de elasticidade e de amortecimento (Lucas *et al.,* 2001; Menard, 1998; Sepe, 1998; Canaverolo Jr, 1991). Assim sendo, por meio da análise de resultados experimentais obtidos por DMTA, pode-se compreender as relações entre as propriedades mecânicas dos polímeros, os parâmetros estruturais (orientação molecular, cristalinidade, massa molecular, copolimerização, entrecruzamento, etc.) e variáveis ambientais ou externas (temperatura, pressão, tempo, freqüência, atmosfera circundante, umidade, tipo de deformação) (Murayama, 1982).

Esse método possui sensibilidade para detectar mudanças na mobilidade de segmentos da cadeia macromolecular e na investigação da estrutura de fase e morfologia. As relaxações secundárias que ocorrem no estado vítreo podem ser facilmente estudadas, bem como processos de relaxação que ocorrem na temperatura de transição vítrea T_g (Lucas, 2001; Murayama, 1982).

Na região de transição vítrea, o comportamento de plásticos amorfos varia de um comportamento típico de material rígido para o de um material elastomérico. A temperatura em que isso ocorre depende de vários fatores, tais como, presença de plastificantes, massa molar e flexibilidade das cadeias, entre outros. Para polímeros amorfos, o módulo sofre uma variação da ordem de 10^3 a 10^4 Pa na faixa de transição vítrea. Esse fator é responsável pela alta sensibilidade do DMTA no estudo de transições de fase quando comparado à técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (Murayama, 1982).

Os polímeros apresentam um comportamento viscoelástico, intermediário entre o sólido e o líquido. Os materiais perfeitamente elásticos, quando submetidos a uma deformação, têm a capacidade de armazenar toda a energia sob a forma de energia de deformação elástica. Quando um líquido é deformado, toda a energia usada é dissipada sob a forma de calor. Na deformação de materiais poliméricos, parte da energia é armazenada como energia elástica e parte é dissipada como calor. O comportamento viscoelástico é dependente da temperatura. A energia dissipada como calor manifesta-se como amortecimento mecânico ou fricção interna (Lucas, 2001).

A avaliação dos módulos dinâmicos e de fricção interna, em uma ampla faixa de temperaturas e freqüências, é bastante útil no estudo da estrutura de polímeros de alta

massa molar e nas variações das propriedades em relação ao desempenho final. Esses parâmetros dinâmicos têm sido utilizados para determinar a região de transição vítrea, espectro de relaxação, grau de cristalinidade, orientação molar, entrecruzamento, separacão de fases, variações estruturais ou morfológicas resultantes de processamento, composições de blendas (misturas físicas), polímeros graftizados (enxertados) e copolímeros (Murayama, 1882).

Para se determinar as propriedades dinâmico-mecânicas, tais como, módulo de armazenamento, E', módulo de perda, E'', e a tangente de perda, tanδ = E''/ E', são usados vários métodos vibracionais. Esses métodos avaliam a resposta (deformação) de um material em relação às forças periódicas aplicadas (solicitação). Assim, alguns parâmetros vibracionais como amplitude, freqüência, tipo de oscilação e propagação de onda, tornam-se importantes nessa análise (Lucas, 2001; Murayama, 1882).

A análise dinâmico-mecânica é ainda uma técnica bastante eficiente no estudo das interações interfaciais em compósitos (Keusch e Haessler, 1999).

Os trabalhos baseados nas propriedades dinâmico-mecânicas de materiais compósitos fibrosos se concentram em dois objetivos principais: estudo das modificações químicas ou físicas da matriz pela introdução das fibras e estudo do comportamento de cada fase como função das propriedades.

Deve-se tomar cuidados em relação ao tamanho dos corpos de prova em ensaios dinâmico-mecânicos. Se o tamanho de uma amostra variar e as forças não forem ajustadas para que o nível de tensões continue o mesmo, os valores de E' e E'' poderão mudar (porque o módulo é uma função da tensão), porém o valor de tanδ permanecerá o mesmo. Dessa forma, uma mudança nos valores do módulo sem que ocorra mudança nos valores de tanδ deve ser cuidadosamente investigada, pois pode significar que as forças não estão adequadamente ajustadas (Menard, P.K., p.65, 1999).

2.6.3.1- Análise do Comportamento Térmico dos Constituintes das Fibras Lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas são materiais orgânicos naturais, biodegradáveis, inflamáveis e sujeitas à degradação térmica. Em termos da fabricação e do processamento do compósito, a estabilidade térmica relativamente baixa pode ser um problema pois as fibras podem ser expostas a temperaturas elevadas nas etapas de

processo. As fibras vegetais começam a se deteriorar em temperaturas relativamente baixas quando comparadas às cargas inorgânicas e às próprias matrizes. Deve-se evitar a degradação térmica durante o processamento dos compósitos, a fim de se obter compósitos com propriedades otimizadas. A degradação das fibras durante o processamento pode ter um efeito deletério nas propriedades mecânicas dos compósitos por dois motivos principais: mudança na estrutura das fibras com impacto negativo nas propriedades mecânicas e produtos voláteis de degradação que normalmente criam microcavidades através da interface, sendo que, essas agem como defeitos críticos e levam a um extensivo descolamento das fibras levando à falha do material em serviço (Bledzki *et al.,* 1999; Marcovich *et al.,* 2000).

Os diversos componentes das fibras lignocelulósicas apresentam diferentes perfis de degradação. Supõe-se que a decomposição da hemicelulose ocorra primeiro, seguida pela decomposição da celulose e da lignina (Wielage *et al.,* 1999).

Sabe-se que exposições prolongadas em temperaturas maiores que 200^{o}C causam mudanças gradativas dentro das células dos polissacarídeos, especialmente a hemicelulose. Até 200^{o}C, a taxa de degradação é baixa, entretanto, à medida que a temperatura aumenta, a taxa de degradação aumenta também. A exposição das fibras lignocelulósicas a temperaturas acima de 200^{o}C, mesmo que apenas por poucos minutos, pode levar a uma severa degradação e perda da integridade estrutural das fibras.

Em geral, a reação de degradação dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose) ocorre por clivagem das ligações glicosídicas, ligações C-C, C-H, C-O, bem como desidratação, descarboxilação e descarbonilação (Rohella *et al.,* 1976). A celulose é a principal responsável pela produção de produtos voláteis. A formação de água da celulose ocorre em várias temperaturas visto que várias reações estão envolvidas na degradação desses polissacarídeos para formar água. Entretanto, essas moléculas não são necessariamente volatilizadas, já que elas podem estar associadas a cadeias de celulose altamente polares através de ligações de hidrogênio, que diminuem a volatilização (Scheirs *et al.,* 2001). Na mistura proveniente da degradação da celulose, a levoglucosana, produzida por reações intramoleculares de transglicosilação (Scheirs *et al.,* 2001) é o produto mais abundante (Faix e Meier, 1999). Quando a estrutura da celulose absorve energia suficiente ocorre uma quebra das ligações glicosídicas para

produzir glicose, a qual é desidratada formando a levoglucosana e oligossacarídeos (Rohella *et al.,* 1996). A cerca de 600^{o}C pode haver a carbonização da levoglucosana com liberação de água. A hemicelulose apresenta decomposição semelhante à da celulose. Entretanto, na presença de N_2 tem-se uma liberação menor de voláteis (Órfão *et al.,* 1999). Assim, a degradação da celulose ocorre essencialmente por meio de dois tipos de reação. Em temperaturas na faixa de 120-250^{o}C, acontece uma degradação gradual que inclui despolimerização, hidrólise, oxidação, dehidratação, e descarboxilação. Em temperaturas mais altas ocorre uma rápida volatilização, acompanhada pela formação de levoglucosana e de um produto carbonizado. A decomposição leva a uma perda de resistência da fibra e a uma forte redução do grau de polimerização. A perda de peso inicial é severa e ocorre via ruptura de cadeias na interface amorfa/cristalina (Broido *et al.,* 1973). A degradação térmica da celulose pode ser acelerada na presença de água, ácidos e oxigênio (Rohella *et al.,* 1996).

Na literatura encontram-se estudos relatando o efeito da cristalinidade, da orientação e das ligações cruzadas no comportamento da pirólise de fibras de celulose (Bach *et al.,* 1973a; Bach *et al*., 1973b; Bach *et al.,* 1994; Rodrig *et al.,* 1975).

A decomposição térmica da lignina resulta de reações complexas, o que explica as diversas opiniões encontradas na literatura (Rohella *et al.,* 1996; Órfão *et al.,* 1999; Sahban *et al*., 1997). Um dos mecanismos de degradação da lignina que deve ser levado em consideração ocorre através da desidratação, gerando substâncias com cadeias laterais insaturadas, ocorrendo também liberação de água. Acontece, ainda, a formação de monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano (Rohella *et al*., 1996). A decomposição dos anéis aromáticos ocorre acima de 400 ^{o}C (Rohella *et al*., 1996). A queima contínua leva à saturação dos anéis aromáticos e à ruptura das ligações C-C presentes na lignina, liberação de água, CO_2, CO e rearranjos estruturais (Faix e Meier, 1999).

Considerando os três componentes principais dos materiais lignofenólicos, a lignina é o componente que apresenta degradação térmica em uma faixa de temperatura mais larga, estendendo-se a aproximadamente 900^{o}C, com resíduo final contendo uma fração considerável de conteúdo original. Isso faz com que a lignina seja a principal responsável pela formação do carvão (da fase carbonácea) na pirólise de materiais lignocelulósicos (Órfão *et al.,* 1999).

A Tabela 2.9 apresenta a temperatura de degradação térmica para a lignina, para a celulose e para algumas fibras lignocelulósicas.

De acordo com o seu processo de degradação, as fibras vegetais podem ser empregadas no desenvolvimento de diferentes tipos de compósitos poliméricos, dependendo de sua resistência térmica na temperatura de fabricação dos compósitos com matrizes convencionais como polipropileno, poliéster insaturado, resinas fenólicas ou epóxi. A análise térmica é uma consideração importante pois as temperaturas de processamento envolvidas na manufatura dos compósitos se aproximam daquelas onde as fibras começam a degradar. Conseqüentemente, as temperaturas de processamento são limitadas à cerca de 200^{o}C . Isso limita os tipos de termoplásticos que podem ser usados com fibras vegetais. Normalmente os polímeros termorrígidos podem ser selecionados por ter temperaturas de cura aceitáveis. Os resultados da análise via TGA são úteis para se entender as mudanças ocorridas nas propriedades das matérias primas causadas pelo aquecimento durante a cura.

Tabela 2.9 – Temperatura de Início de Degradação de Fibras Lignocelulósicas (Aquino, 2003; Aquino *et al*., 2005, Li *et al.,* 2000; Boynard *et al.,* 2000a., Hornsby *et al*., 1997; Chand *et al.,* 1992; Das *et al.,* 2000)

Fibras	Temperatura, ^{0}C
Piaçava	225
Sisal	302
Bucha	250
Sabai	244
Juta	282
aveia	283
linho	330
α-celulose	322
Lignina	213

2.6.3.2 - Análises Térmicas Aplicadas a Compósitos com Fibras Lignocelulósicas

Canché-Escamilla *et al.* (1999), utilizaram a técnica de DMTA (módulo de cisalhamento, freqüência de 1 Hz, faixa de temperatura de -100 a 100^{o}C, taxa de aquecimento de 2^{o}C/min) em compósitos fabricados com matriz de PVC - plasticizado (30% de plastificante DOP, ftalato de dioetila) reforçados com celulose não-grafitizada (de henequen) e celulose graftizada com PMMA (polimetil-metacrilato). Verificou-se que o módulo de armazenamento da matriz PVC - plasticizado diminuiu com o aumento da temperatura. Ocorreu um máximo na curva de tanδ em aproximadamente 0^{o}C, que foi relacionado à temperatura de transição vítrea do PVC - plasticizado. Os compósitos reforçados com celulose não graftizada e graftizada também apresentaram um máximo na curva de tanδ na mesma temperatura. Todos os compósitos reforçados com celulose apresentaram um módulo de armazenamento mais alto do que o apresentado pela matriz PVC-plasticizado. Em temperaturas acima de -50^{o}C, o módulo de armazenamento aumentou com o aumento da porcentagem de celulose na matriz de 15 para 25 %. Os compósitos de PVC – plasticizado apresentaram um pico largo na curva tanδ e apresentaram um máximo na mesma temperatura que o PVC -plasticizado puro). Isso indicou, segundo os autores, que o incremento no módulo dos compósitos foi causado apenas pelo reforço das fibras de celulose e não pelo aumento da rigidez da matriz de PVC – plasticizado.

Razera *et al.* (2002), avaliaram as propriedades das fibras de juta e de curauá brutas e submetidas a tratamento alcalino (mercerização, NaOH) e ao ar ionizado, bem como de seus compósitos. As fibras de juta e curauá foram utilizadas como reforço de matrizes fenólicas e lignofenólicas. Foi realizada análise via DMTA dos compósitos reforçados pelas fibras de curauá e juta bem como dos termorrígidos sem reforço (resinas fenólicas e lignofenólicas) com o objetivo de se avaliar o efeito da introdução das fibras na T_g (temperatura de transição vítrea) do material, bem como o efeito que o tratamento das fibras produziu nos compósitos. Foi observado que a introdução das fibras de juta deslocou a T_g para temperaturas mais altas. Os autores concluíram que embora a matriz fenólica apresente uma estrutura de ligações cruzadas, o entrecruzamento não é completo e assim pode haver movimento dos segmentos de cadeias situadas entre os pontos de entrecruzamento. Na presença das fibras, a nível molecular, esses segmentos que interagem com as fibras têm uma maior dificuldade

para promover movimentos rotacionais em suas bandas, levando T_g para temperaturas mais altas. Foi verificado também, uma variação na largura do pico de E'' para os compósitos fenólicos e lignofenólicos reforçados por fibras de curauá tratadas com ar ionizado. Assim, considerando-se que a largura de E'' como função da temperatura reflete a homogeneidade do material, concluiu-se que o tratamento das fibras acarretou em compósitos mais homogêneos, visto que a largura do pico de E'' para os compósitos tratados foi mais estreita em relação à largura dos picos apresentados pelos compósitos fenólicos e lignofenólicos reforçados por fibras de curauá sem tratamento.

Gassan e Bledzki (1999), realizaram análise dinâmico-mecânica em compósitos de juta/epoxi e observaram um aumento no módulo dinâmico através da incorporação de fibras de juta tratadas à matriz epóxi.

Joseph *et al.* (2003), empregaram o DMTA com o objetivo de estudar as propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos de polipropileno reforçados por fibras de sisal curtas tratadas e não tratadas, em relação à fração volumétrica , tamanho das fibras, tratamentos químicos, freqüência e temperatura. As análises foram realizadas em função da temperatura (-20^{o}C a 100^{o}C), em uma faixa de freqüência de 0,1-100Hz e com uma amplitude dinâmica de tensão -deformação igual a 0,325%. Verificou-se que a introdução das fibras curtas de sisal à matriz de polipropileno, aumentou os valores de E' e E'' e diminuiu tanδ. O módulo de armazenamento diminuiu com o aumento da temperatura. Os compósitos reforçados com fibras tratadas mostraram melhores propriedades em relação àqueles reforçados por fibras não tratadas.

Amash e Zugenmaier (2000), reportaram a eficácia das fibras de celulose em aumentar a dureza e reduzir o amortecimento em compósitos de polipropileno/celulose.

Pothan *et al*. (2003b), estudaram o comportamento dinâmico-mecânico de compósitos de poliéster reforçados com fibras de banana, com especial referência ao efeito da carga, freqüência e temperatura. Foi verificado que as propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos são determinadas pelas propriedades intrínsecas dos componentes, morfologia do sistema e natureza da interface entre as fases. Em temperaturas baixas (na região vítrea), o valor de E` foi máximo para o poliéster puro enquanto para temperaturas acima da Tg, o valor de E` foi máximo para os compósitos com 40 % , de fibra indicando que a introdução de fibras de banana na matriz poliéster induziu apreciável efeito de reforço em altas temperaturas. A incorporação das fibras

fez com que o módulo de perda e o pico de amortecimento ficassem mais baixos. Verificou-se a que altura dos picos de amortecimento depende do teor de fibras. Quando utilizou-se um teor acima de 40% de fibra, observou-se um pico adicional na curva tanδ, assinalando uma transição micromecânica causada pela imobilização das camadas do polímero. A temperatura de transição vítrea associada com o pico de amortecimento foi baixa para um teor de 30% de fibra. Teores de fibra mais altos aumentaram o valor da Tg. Encontrou-se o valor máximo de energia de ativação para compósitos com 40% de fibras.

Ghosh *et al.* (1997), investigaram as propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos híbridos reforçados por fibras de juta e fibras de vidro.

Hassan *et al.* (2000), utilizaram o DMTA (módulo de compressão; freqüência de 1 Hz, faixa de temperatura de 50-300^{o}C, taxa de aquecimento de 5^{o}C/min) para analisar as propriedades mecânicas de amostras de fibras de bagaço de cana de açúcar brutas e de fibras esterificadas. O pico da curva tanδ foi relacionado aos movimentos dos maiores segmentos poliméricos e identificado como temperatura de transição vítrea. À medida que se aumentou o conteúdo de éster (de 6,2 % até cerca de 32 %) houve um decréscimo no pico de tanδ e na temperatura de amolecimento. Entretanto, quando o conteúdo de éster foi aumentado acima de 32 %, essas mudanças não foram mais observadas. As amostras de bagaço bruto apresentaram pico de tanδ na temperatura de 259^{o}C . O pico de tan δ das amostras esterificadas ficou no intervalo de 197 a 225^{o}C, dependendo da porcentagem de éster.

Gassan e Bledzki (1997), estudaram a influencia do tratamento superficial com copolímero de anidrido maleico polipropileno (MAH-PP) nas propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos termoplásticos reforçados por fibras de juta e observaram que o MAH-PP aumentou a adesão entre o polipropileno e a fibra de juta.

Pothan e Thomas (2003), analisaram o efeito da modificação química nas propriedades dinânico-mecânicas de compósitos com matriz de poliéster reforçados por fibras de banana com o objetivo de investigar as propriedades interfaciais. Verificou-se que o fenômeno interfacial está relacionado às interações ácido-base envolvidas, as quais ocorrem devido a interações específicas entre os grupos funcionais menos reativos de cada par na interface. As interações ácido-base foram investigadas por medidas de solvatocromia e de potencial zeta. A solvatacromia revelou que o parâmetro de

polaridade foi maior para as fibras tratadas com silano A151 (vinil trietóxi silano), comparado a outros tratamentos. As medidas de potencial zeta das fibras não tratadas e das tratadas mostraram que a modificação química altera a polaridade das fibras de celulose já acidificadas. As observações das medidas de solvatacromia e potencial zeta foram consistentes. Os resultados dos parâmetros de polaridade foram correlacionados com as análises mecânico-dinâmicas. O valor do módulo de armazenamento encontrado para o compósito tratado com silano A151 foi o maior em comparação aos compósitos submetidos a outros tratamentos.

Varma D.S. *et al.* (1986), estudaram o comportamento térmico de fibras de coco como recebidas e fibras submetidas a tratamentos químicos, utilizando a termogravimetria. Foi observado que o tratamento das fibras de coco com 10% de NaOH levou a uma modificação de suas propriedades térmicas e obteve-se a porcentagem mais elevada de resíduo. Os tratamentos superficiais realizados com 10% de HCl ou com ácido acético não influenciaram o comportamento térmico do material. Tratamentos com resina poliéster insaturada, titanato de triisoestearoíla e diisocianato de tolileno resultaram em redução da perda de peso abaixo de 150^{o}C, indicando que esses tratamentos fizeram com que as fibras de coco ficassem hidrofóbicas. Entretanto as características térmicas dessas fibras não foram alteradas. Fibras tratadas com diclorometil vinil silano ou cloreto de sebaceíla não apresentaram decréscimo na absorção de umidade.

Zárate *et al.* (2002), utilizaram termogravimetria para investigar o comportamento térmico de fibras de algodão, sisal, bagaço de cana de açúcar, resina resol pura e dos compósitos resol/fibras vegetais. Foi investigada a decomposição térmica dos materiais bem como os parâmetros cinéticos, como energia de ativação e ordem de reação. Utilizou-se atmosfera de nitrogênio; taxa de aquecimento de 10 ^{o}C/min e faixa de temperatura de 300^{o}C a 1000^{o}C para o resol puro e 300^{o}C a 500^{o}C para as fibras e para os compósitos resol /fibras. Verificou-se que o resíduo a 500 ^{o}C variou da seguinte maneira: celulose < algodão bruto (RC) < algodão tratado (CC) (beneficiado) < bagaço de cana-de-açúcar (SCB) < sisal (S). A Figura 2.27 apresenta as curvas termogravimétricas obtidas por Zárate et al.

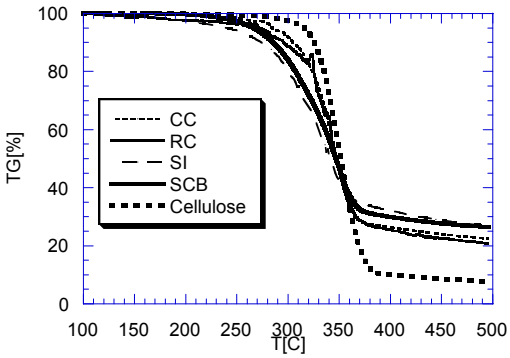


Figura 2.27 -Curvas termogravimétricas de algumas fibras naturais (Zárate et al., 2002).

Os autores concluíram que as fibras com alto teor de celulose, como o algodão, por exemplo, possuem taxas de degradação mais elevadas e teor de resíduo a 500 ^{o} C mais baixo do que fibras que contêm hemicelulose e lignina, como o sisal e o bagaço de cana-de-açúcar. Sendo assim, o teor de resíduo é inversamente proporcional ao teor de fibra presente no compósito; devido a isso, a análise via TGA pode ser usada como método qualitativo para determinar a porcentagem de fibra em cada compósito. Os dados da degradação térmica (TD_m, temperatura de início de degradação, taxa máxima de decomposição e teor de resíduo) indicaram que o resol possui maior estabilidade térmica do que as fibras; a temperatura para degradar uma certa porcentagem de massa do resol é sempre mais alta que a das fibras vegetais analisadas e seus compósitos; a energia de ativação para o algodão tratado foi mais baixa que à correspondente a dos compósitos resol/algodão, o que indicou uma maior estabilidade térmica dos compósitos em relação à fibra pura.

Amash e Zugenmaier (2000), reportaram a influência das fibras de celulose no comportamento de cristalização do polipropileno. Foi observado que as medidas de calorimetria exibiram um aumento na temperatura de cristalização e de cristalinidade no componente de polipropileno, causado pelos efeitos de nucleação na superfície das fibras. Também verificou-se que a adição de fibras de celulose ao polipropileno causou apenas um efeito marginal na temperatura de fusão.

Marcovich et al. (2000), estudaram a degradação térmica do polipropileno puro, bem como de compósitos polipropileno/pó de madeira. Foi verificado que a degradação do polipropileno ocorre em uma só etapa que começa aproximadamente a 383^{o}C e

termina em 490°C. Compósitos contendo 40% em peso de pó de madeira começaram a degradar a uma temperatura mais baixa (260°C) pois a carga é menos estável termicamente que o polipropileno puro. Além disso, os compósitos degradaram-se em um processo de três etapas com as duas primeiras correspondendo à degradação do pó de madeira não tratado e a última devido à degradação do polipropileno. A Figura 2.28 apresenta as curvas DTG para degradação do polipropileno puro e do compósito polipropileno/40% pó de madeira.

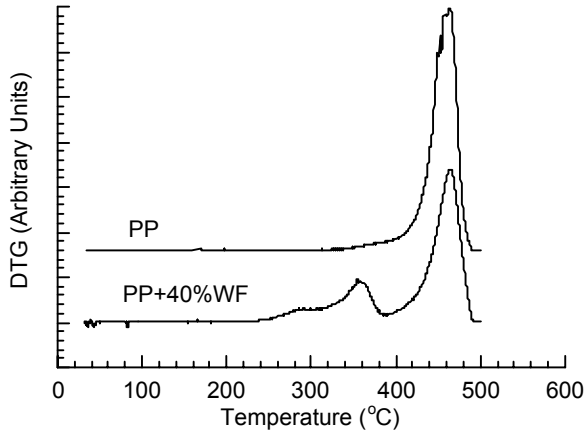


Figura 2.28 - Curvas DTG vs temperatura para o polipropileno puro e para o compósito com 40% de pó de madeira (WF) ((Marcovich et al., 2000).

Nesse trabalho, também foi avaliada a estabilidade térmica das resinas termorrígidas e seus compósitos reforçados por fibras vegetais, utilizando-se TGA. As análises foram conduzidas em atmosfera de N_2, com taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura entre 30 e 500°C. Observou-se que a resina insaturada de poliéster baseado em fumarato de bisfenol A é estável abaixo de 300°C (ocorre apenas 2,5% de perda de peso nessa faixa) . Através da curva DTG para o compósito reforçado com pó de madeira de eucalipto, observou-se que houve um deslocamento do pico para temperaturas mais baixas, que corresponde ao principal processo de degradação da matriz. Verificou-se a presença de um pico correspondente à degradação do pó de madeira em torno de 250°C. Os autores concluíram que a temperatura de início da degradação foi maior do que as temperaturas alcançadas durante o processo de moldagem por compressão utilizado para se obter os compósitos, o que assegurou que não houve degradação durante a fabricação dos mesmos.

Nair et al. (2000b), estudaram o comportamento térmico de compósitos poliestireno /fibras curtas de sisal por meio de TGA e DMA. Foram analisados o efeito do tamanho das fibras, da fração volumétrica, da orientação e dos tratamentos nas fibras. As fibras foram modificadas com tratamentos de benzoilação, cobertura com copolímero de poliestireno-anidrido maléico e através de acelilação. Verificou-se que todos os tratamentos melhoraram a adesão na interface fibra-matriz. O compósito poliestireno /sisal apresentou maior estabilidade térmica que o polietileno puro e que a fibra de sisal. Concluiu-se também que a adição de 10 % de fibra aumentou consideravelmente os módulos. Além disso, os compósitos tratados apresentaram melhores propriedades mecânicas em relação aos compósitos não tratados. O aumento da estabilidade térmica dos compósitos reforçados pelas fibras tratadas foi associado com a maior estabilidade térmica das fibras tratadas. Além disso, um outro fator que contribuiu para isso foi o aumento da adesão na interface, o qual produziu ligações intermoleculares adicionais entre a fibra e a matriz.

Boynard e d`Almeida (1999), fizeram análise termogravimétrica (atmosfera de argônio, taxa de aquecimento de 10^{o}C e faixa de aquecimento de 30-700^{o}C) com o objetivo avaliar a homogeneidade e também verificar o comportamento térmico da estrutura das fibras de bucha vegetal (*Luffa-cilíndrica)*. Foi verificado que a degradação das fibras não ocorreu antes de 250^{o}C. Também foi observado que o sistema fibroso da bucha vegetal é homogêneo.

Aquino (2004), avaliou a estabilidade térmica de fibras de piaçava por meio de análise termogravimétrica (TGA). O experimento foi conduzido em atmosfera de N_2 , na faixa de temperatura entre 25^{o}C a 400^{o}C, com taxa de aquecimento de 10^{o}C/min. Verificou-se uma pequena perda de peso (5,18%) entre 75-85^{o}C, que foi atribuída à umidade absorvida ou à água combinada. O início da degradação da fibra não ocorreu até 225^{o}C. Foi observado que as fibras de piaçava começaram a degradar em temperaturas próximas à temperatura de degradação da lignina, situada em uma faixa de temperatura mais baixa que a de outras fibras lignocelulósicas. O resíduo a 400^{o}C foi de 40 %. A DTG mostrou dois picos de temperaturas ocorrendo a 276^{o}C e a 347^{o}C. O pico a 347^{o}C foi associado à decomposição da α-celulose. O pico a 276^{o}C foi atribuído à decomposição da hemicelulose. Não foi observado um pico claro para a lignina; isso foi relacionado à temperatura máxima utilizada no ensaio que foi de 400^{o}C.

Wielage et al. (1999), estudaram o comportamento térmico de fibras de linho e cânhamo por meio de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Amostras de celulose foram utilizadas como material de referência para descrever o comportamento da degradação. Fez-se também uma investigação termoanalítica do polipropileno com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica e a respectiva energia de ativação dos materiais envolvidos. O equipamento utilizado no estudo da degradação térmica dos materiais foi um TGA (atmosfera de hélio, vazão de 30 ml/min) e ar, vazão de 20 ml/min). Foi usado também DSC para determinação das entalpias (atmosfera de N_2 com vazão de 20 ml/min). As fibras de linho foram submetidas à análise temogravimétrica, usando temperaturas isotérmicas entre 160 e 200 ^{o}C em ar atmosférico.

Inicialmente, as fibras sofreram um processo de desidratação, no qual 5-8 % da água adsorvida foi removida pelo gás. As fibras de polipropileno, usadas como matriz nos compósitos reforçados por fibras de linho, foram analisadas com o mesmo programa isotérmico. Fez-se uma comparação entre a mudança de peso ocorrida na amostra referência de celulose, no linho e nas fibras de polipropileno. Verificou-se que o linho é mais hidrofílico que a celulose. Os autores concluíram que devido à estrutura das fibras, a mudança de peso que acontece no linho é mais acentuada em relação àquela que ocorre na celulose.

Paiva et al. (2000b), fizeram um estudo do comportamento térmico em materiais compósitos fabricados com matrizes lignofenólicas (40% de lignina) reforçados com carbono proveniente de fibras de sisal e bagaço de cana-de-açúcar. Os ensaios foram conduzidos na faixa de temperatura de 20-1000^{o}C, com uma taxa de aquecimento de 10^{o}C/min em atmosfera de N_2. Chegou-se à conclusão de que a utilização de matrizes poliméricas lignofenólicas é uma alternativa viável para fabricação de compósitos reforçados com fibras vegetais, em comparação com outros polímeros, como por exemplo, as resinas fenólicas.

Ray et at. (2002), observaram um aumento do valor do módulo de armazenamento (E') com o aumento do teor de juta em compósitos fabricados com resina éster-vinílica /juta bruta e juta tratada com NaOH. Isso foi atribuído ao maior reforço proporcionado pelas fibras, permitindo uma maior transferência de tensão na interface fibra-matriz. A temperatura de transição vítrea (Tg) observada através do

pico de E''do compósito reforçado por juta bruta variou em torno de 128 ºC, ou seja, uma temperatura intermediária entre a Tg da fibra de juta (Tg próxima a 200ºC) e a Tg da resina éster-vinílica (Tg em torno de 101,2 ºC). O aumento da Tg (proveniente do pico de E'') dos compósitos em relação à Tg da resina foi atribuído à imobilização das moléculas do polímero próximas à superfície das fibras de juta, causada por várias interações moleculares que ocorrem na interface fibra-matriz. Ao contrário da resina pura, observou-se a presença de uma rampa curta acima da Tg em todos os compósitos. Com o aumento da fração volumétrica das fibras nos compósitos, essa rampa tornou-se mais proeminente e larga. A presença desse segundo pico ocorreu devido às fibras de juta. À medida que a temperatura de pico aumenta, as cadeias de celulose das fibras de juta movem-se em direção a sua Tg , fazendo assim, com que apareça um segundo pico. A temperatura desse segundo pico, assim com o valor de E'' , aumentou com o aumento da fração volumétrica de fibras. O alargamento do pico de E'' com o aumento da fração volumétrica de fibras provavelmente foi causado pelo aumento da energia absorvida devido ao aumento da quantidade de fibras. Nesse segundo pico de transição, o valor do módulo de perda foi máximo para os compósitos reforçados por juta tratadas com 5% de NaOH por 4 horas.

Scott et al. (1999), estudaram a cinética e a estrutura de resinas éster-vinílicas, termicamente curadas, utilizando diversos tipos de equipamentos, entre eles DMTA. Foi verificado, através do ensaio dinâmico-mecânico que com o aumento da densidade de ligações cruzadas, ocorre um aumento na largura do pico de tanδ (largura medida na metade do valor do pico) e na magnitude do módulo borrachoso (rubbery), sendo que o valor de tanδ máx decresce. Para os autores não ficou bem claro se isso ocorreu devido ao aumento da heterogeneidade das ligações cruzadas ou simplesmente como conseqüência natural do aumento das ligações cruzadas.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção serão descritos os materiais e métodos utilizados no trabalho. As fibras lignocelulósicas foram tratadas com diferentes concentrações de NaOH (mercerização), com mercerização seguida de acetilação, apenas com acetilação e com enzimas. O efeito dos tratamentos nas fibras foi investigado através de ensaios no infravermelho, termogravimetria (TGA), análises químicas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio de tração. Nesta seção também será apresentado o método de fabricação dos compósitos reforçados por fibras brutas e tratadas. Foram realizados ensaios de flexão e dinâmico-mecânico com o objetivo de analisar o efeito dos tratamentos nas propriedades mecânicas dos compósitos.

3.1 Materiais

Ao longo desta seção serão apresentados os insumos utilizados no presente trabalho.

3.1.1 Fibras

Neste trabalho, foram utilizadas fibras de curauá (*Ananas erectifolius*), piaçava (*Attalea -funifera*) e bucha (*Luffa cilindrica*).

As fibras de bucha foram obtidas em um mercado na região de São Lourenço-MG. As fibras de piaçava vieram de indústrias situadas na Região Norte Fluminense, sendo originárias do sul da Bahia. Já as fibras de curauá foram fornecidas pelo projeto Poema e vêm do Pará.

3.1.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho possuíam grau analítico de pureza.

Para o tratamento com enzimas foram utilizados dois tipos de enzimas comerciais. A primeira é uma mistura de enzimas complexa, contendo uma extensa faixa de carbohidrases, incluindo arabinase, celulase, beta-glucanase, hemicelulase e xilanase. Essa enzima é preparada a partir de cepas selecionadas de *Aspergillus aculeatus* (nome

comercial -Viscozime L). A segunda é uma enzima empregada é uma preparação enzimática com atividade pectolítica e celulolítica, que é produzida por fermentação submersa de *Aspergillus niger* e *Trichoderma reesei* (Ultrazym AFP-L). As enzimas empregadas foram fornecidas pela empresa Novozymes.

3.1.3-Resinas Utilizadas para Fabricação dos Compósitos

Neste trabalho, foram utilizados três tipos de resina: uma resina poliéster do tipo isoftálica (poliéster insaturado) 1005, uma resina poliéster isoftálica 1015 e uma resina do tipo epóxi.

A resina poliéster insaturada utilizada para fabricação dos compósitos de piaçava e bucha foi a UCFLEX UC ISO1005 fabricada pela Elekeiroz. Essa resina possui média reatividade, média viscosidade, sendo não acelerada, de cura rápida e uniforme, apresentando pequena contração durante a polimerização. A Tabela 3.1 mostra algumas especificações para esse tipo de resina poliéster.

O octoato de cobalto (0,6 %) foi empregado como acelerador e o peróxido de metiletilcetona (CUROX M 200 S) como iniciador. Utilizou-se 1,0 % de iniciador e 0,6 % de acelerador.

Tabela 3.1 - Especificações da Resina Poliéster Isoftálica [Boletim Técnico Elekeiroz]

Aspecto	Líquido viscoso, ligeiramente amarelado
Viscosidade a 25^{O}C (cP)	400-600
Gel time (1) (25^{O}C) (min)	9-15
Teor de estireno (%)	44 max.
Densidade (25/4 ^{O}C)	1,10-1,20
Índice de acidez (mgKOH/g)	15 max.
Resist.à tração no ponto de rupt.(2) , kgf/cm^2	700 mínimo
Resistência à flexão (2), kgf/cm^2	1.500 mínimo

(1) catálise para obtenção do gel time:100 gr de resina pura a 25^{0}C, com 0,9 c.c de peróxido de metiletilcetona (PMEK) e 0,6 c.c. de cobalto a 6%.

(2) Resultados típicos da resina curada com reforço (30% de fibra de vidro, tipo manta).

Para a fabricação dos compósitos reforçados por fibras de curauá, utilizou-se a resina poliéster isoftálica 1015, fabricada pela Eleikeroz, que já vem pré-acelerada com cobalto. Deve-se ressaltar que um dos compósitos reforçados por fibras de curauá sem tratamento foi fabricado com a resina isso 1005.

O sistema epóxi utilizado neste trabalho é formado pela resina DER 331 e pelo endurecedor DEH 24 fabricados pela Dow Química. A resina DER 331 é uma resina bifuncional, líquida a temperatura ambiente e com estrutura básica (95%) de diglicidil éter do bisfenol A, DGEBA (d'Almeida, 1995). O endurecedor DEH 24 é um líquido composto basicamente pela amina alifática hexafuncional trietileno tetramina, TETA. Esse sistema é de cura a frio e de reação exotérmica, sendo normalmente empregado como matriz em compósitos reforçados por fibras, fabricados por laminação manual ou por pistola e em compósitos particulados (d' Almeida, 1995).

Para a formulação empregando a razão estequiométrica de resina / endurecedor, o tempo de gel varia entre 30-35 min. A cura total do sistema ocorre após pelo menos 7 dias a temperatura ambiente ou após 1-2 horas a 100^{o}C (d' Almeida, 1995).

A razão estequiométrica é dada pela relação entre o peso equivalente em hidrogênios ativos na amina (PHA) e o peso equivalente em epóxi na resina (PE) (d' Almeida, 1995), Para o sistema epóxi DGEBA / TETA tem-se:

PHA = Peso molecular médio da amina / número de sítios de hidrogênios ativos = $\frac{146,3}{6}$

e

$$\text{PE = peso molecular médio da molécula epóxi / número de sítios epóxi} = \frac{380}{2}$$

Assim, a razão estequiométrica teórica expressa em phr, ou seja, partes por 100 partes em peso de resina, é dada por:

$$\text{phr} = \text{PHA} / \text{PE} \times 100 = 12,8 \sim 13.$$

Dessa forma, utilizaram-se 13 g de endurecedor para cada 100 g de resina, por essa a razão estequiométrica. A Tabela 3.2 apresenta algumas propriedades desse material. A resina epóxi foi utilizada na fabricação dos compósitos reforçados por curauá e bucha vegetal.

Tabela 3.2- Propriedades da Resina DER 331 e do Endurecedor DEH 24 (Boletim Técnico Down Química)

DEH 331	
Peso equivalente em epóxi	182-190
Viscosidade a 25^{O}C (mPa.s)	11.000-14.000
Densidade a 25 ^{O}C (kg/m^3)	1160
DEH 24	
Peso equivalente em hidrogênios livres	24,4
Viscosidade a 25^{O}C (mPa.s)	19,5-22,5
Densidade a 25 ^{O}C (Kg/m^3)	970-980

3.2 Métodos

Nesta seção, serão mostrados os procedimentos envolvidos nos tratamentos das fibras e na fabricação dos compósitos. Também serão apresentados os métodos empregados na análise das fibras brutas e tratadas, assim como nos compósitos reforçados por essas fibras.

3.2.1 Tratamentos Superficiais das Fibras

As fibras brutas (sem tratamento) foram submetidas aos tratamentos de mercerização, acetilação, mercerização seguida por acetilação e tratamento com enzimas.

3.2.1.1 Tratamento de Mercerização

As diferentes fibras foram imersas em soluções contendo 2, 5, 10 e 15 % de NaOH e foram mantidas em repouso uma hora à temperatura ambiente. Após esse tempo, as fibras foram lavadas em água corrente e deixadas em água por 24 horas, para a remoção de NaOH residual. Em seguida, essa água foi trocada e as fibras ficaram

submersas por mais 24 horas. Após esse tempo, o pH da solução de lavagem foi medido, registrando sempre valores em torno de 7, indicando que a lavagem foi eficaz.

3.2.1.2 Tratamento de Acetilação

O tratamento de acetilação foi realizado nas fibras brutas e nas fibras previamente mercerizadas com 5% de NaOH (bucha e curauá) e 15% de NaOH (piaçava). As fibras ficaram submersas em solução contendo anidrido acético e ácido acético glacial nas proporções de 1,5 para 1,0, em volume, respectivamente, e algumas gotas de ácido sulfúrico (usado como catalisador) por 3 horas em banho de ultra-som, conforme tratamento realizado anteriormente (Calado, 2003). Em seguida, as fibras foram lavadas e deixadas em água por 24 horas. Após esse período, mediu-se o pH da solução. A água foi trocada e o pH novamente medido após 24 horas. Esse procedimento foi realizado até a solução apresentar pH entre 5,5 e 6.

A acetilação das fibras brutas de curauá e das previamente mercerizada com 5% de NaOH, destruiu completamente as fibras, mostrando que, para as fibras de curauá, a acetilação nas condições utilizadas foi muito severa.

A acetilação realizada na bucha vegetal previamente tratada com NaOH deixou as fibras mais frágeis, embora não as tenha destruído completamente como no caso do curauá.

3.2.1.3 Tratamento com Enzimas

O tratamento com enzimas foi realizado em dois experimentos: o primeiro consistiu de um tratamento preliminar utilizando-se as enzimas Ultrazyme AFP-L e Viscozyme L em fibras de curauá e piaçava; o segundo experimento consistiu de um estudo mais detalhado envolvendo apenas a enzima Viscozyme L e fibras de curauá e de bucha. O primeiro experimento foi realizado para selecionar a enzima e o segundo para encontrar a melhor condição de tratamento.

3.2.1.3.1- Seleção das Enzimas

As fibras de curauá e piaçava foram submersas por 24 horas em água destilada com o objetivo de impregnar as fibras e em seguida, as enzimas foram acrescentadas à água destilada. As fibras permaneceram na solução com enzimas por 1 hora e 20 minutos em um agitador em banho-maria ajustado para 45-55 ^{0}C. Após esse tempo, a reação foi interrompida inativando-se as enzimas por meio de choque térmico (aquecimento por 10 minutos a 100 ^{0}C).

A Tabela 3.3 apresenta o procedimento para o tratamento das fibras com as enzimas durante a primeira etapa.

Tabela 3.3: Procedimento para o Tratamento das Fibras com Enzimas (Seleção das Enzimas)

Fibra	Enzima	Concentração	Tempo	Temperatura	Volume Total
curauá (pedaços com cerca de 5 cm) 10 g	---------	---------	1h	45^{o}C	100 mL
	Viscozyme	0,6 mL/100mL	1h	45^{o}C	100 mL
	Ultrazyme	0,6 mlL100mL	1h	45^{o}C	100 mL
	Viscozyme + Ultrazyme	0,3 + 0,3mL/100mL	1h	45^{o}C	100 mL
Piaçava (pedaços com cerca de 5 cm) 10 g	----------	---------	1h	45^{o}C	100 mL
	Viscozyme	0,6 mL/100mL	1h	45^{o}C	100 mL
	Ultrazyme	0,6 mL/100mL	1h	45^{o}C	100 mL
	Viscozyme + Ultrazyme	0,3 + 0,3 mL/100mL	1h	45^{o}C	100 mL

3.2.1.3.2-Seleção das Condições ideais de Reação

Para essa etapa, escolheu-se a enzima Viscozyme L por causa de sua atividade hemicelulásica e xilanásica. Foram utilizadas fibras de curauá e de bucha. Por causa da baixa quantidade de material extraído pelo tratamento da piaçava com enzimas (primeiro experimento), essa fibra não foi utilizada no segundo experimento.

Com o objetivo de obter-se o tempo ideal de tratamento, construiu-se uma curva de absorbância versus tempo de tratamento utilizando-se o método Somogyi para dosagem dos açúcares redutores. O procedimento para o levantamento da curva foi

realizado da seguinte maneira: as fibras de curauá (cerca de 9 gramas) foram picadas e colocadas em 300 mL de água destilada com pH em torno de 4,5 por 24 horas. O pH 4,5 foi obtido usando-se ácido cítrico (200 mL de água destilada + 2 mL de ácido cítrico a 1%). Após esse tempo, o recipiente contendo as fibras foi colocado em um banho com temperatura variando entre 45 e 50°C. Em seguida, adicionou-se 2 mL de enzima Viscozyme L. O recipiente foi agitado por diversas vezes, sendo que as amostras para dosagem dos açúcares foram retiradas no início e a cada 30 minutos até completar as primeiras 5 horas de tratamento. A partir daí foram retiradas alíquotas após 6, 7, 8, 24 e 48 horas de tratamento. Para inativar a enzima, a solução foi mergulhada em banho-maria a 100°C durante cerca de 2 minutos.

Para a bucha, o procedimento para o levantamento da curva absorbância versus tempo foi semelhante ao realizado nas fibras de curauá. A única diferença é que devido ao maior volume ocupado pela fibra de bucha (em relação à fibra de curauá) utilizou-se 9 g de bucha, 300 mL de água destilada e 3 mL de enzima Viscozime.

O tratamento das fibras de bucha utilizadas na fabricação dos compósitos foi realizado por 8 horas (conforme será visto na discussão). No caso do curauá, o tratamento foi realizado nas fibras com e sem escovação, por 4 horas. Esse procedimento foi feito com o objetivo de verificar se o fato de a fibra ser escovada antes ou depois do tratamento com enzima influencia as propriedades mecânicas dos compósitos.

3.2.1.3.3- Dosagem de Açúcares Extraídos

O acompanhamento das reações de hidrólise dos polissacarídeos não-celulósicos que contaminam as fibras pode ser realizado através da dosagem dos mono, di e oligossacarídeos solubilizados e extraídos durante o tratamento com enzimas. Assim, a concentração de açúcares na solução de tratamento vai aumentando à medida que os polissacarídeos são hidrolizados aos respectivos monômeros. Assim, os açúcares solubilizados podem ser dosados em função do seu caráter redutor, através de método específico.

Para a dosagem de açúcares redutores, utilizou-se o método de Somogy (Somogy, 1945).

3.2.2 Percentagem Material Extraído com alguns Tratamentos

Para a dosagem de material extraído pelo tratamento com diferentes concentrações de NaOH, as fibras de piaçava e de curauá e de bucha foram cortadas em pedaços com cerca de 50 mm de comprimento, secas em estufa por 24 horas a 100^{o}C, pesadas em uma balança analítica e submetidas ao tratamento de mercerização com diferentes concentrações de NaOH. Em seguida, as amostras tratadas foram secas novamente e pesadas com o objetivo de se calcular a quantidade de material extraído. Esse cálculo também foi realizado nas fibras submetidas ao primeiro experimento com enzimas.

O calculo do material extraído foi feito da seguinte maneira:

$$\% \text{ de material extraído} = \frac{P1 - P2}{P1} \text{ x } 100 \qquad (3.1)$$

Sendo,

P1= peso seco antes do tratamento;

P2= peso seco após tratamento.

3.2.3 Fabricação dos Compósitos

Os compósitos foram fabricados sob a forma de placas, por vazamento da resina sobre as fibras brutas e tratadas colocadas em um molde de aço (fechado por uma tampa) com dimensões de 200x150x3,5 mm^3, conforme pode ser observado nas Figuras 3.1 e 3.2.

A cura foi realizada em temperatura ambiente com aplicação de pressão externa, que auxilia na redução do número de vazios (d`Almeida, 1988) e garante controle na espessura das placas. Esse procedimento simples tem sido largamente empregado, fornecendo bons resultados em termos da qualidade dos compósitos fabricados (Monteiro, 1998; Costa e d`Almeida, 2002; Boynard e d'Almeida, 1999; de Paula, 1996; Calado *et al*., 2003).

(a) (b)

Figura 3.1- (a) tampa do molde; (b) parte de baixo do molde.

Figura 3.2- Molde de aço utilizado na fabricação dos compósitos.

3.2.3.1 – Compósitos Reforçados por Piaçava

Na fabricação dos compósitos de piaçava, as fibras, cortadas com cerca de 140 milímetros de comprimento, foram secas em estufa a 95^{o}C por 24 horas e colocadas unidirecionalmente no molde. Em seguida, a resina foi vertida sobre o molde, que foi fechado com a tampa de aço. O molde fechado foi colocado em uma prensa e submetido a uma força de 2 toneladas, aproximadamente. A fração volumétrica dos compósitos foi de 22,5 %, sendo que cada compósito foi fabricado com cerca de 35 gramas de fibra. Os compósitos de piaçava foram pós-curados por 6 horas a 60^{o}C conforme recomendação do fabricante.

A foto da Figura 3.3 mostra o compósito fabricado com piaçava.

Figura 3.3- Compósito piaçava/resina poliéster.

Foram fabricados os seguintes compósitos de piaçava:

i) resina poliéster iso 1005: piaçava bruta (PiaIsoBruta); piaçava mercerizada com 2% de NaOH (PiaIsoMe2%); piaçava mercerizada com 5% de NaOH (PiaIsoMe5%); piaçava mercerizada com 10% de NaOH (PiaIsoMe10%); piaçava mercerizada com 15% de NaOH (PiaIsoMe15%); piaçava acetilada (PiaIsoAc); piaçava mercerizada com 15% de NaOH + acetilação (PiaIsoMe15%+Ac).

3.2.3.2 – Fabricação dos Compósitos de Curauá

Os compósitos de curauá foram fabricados com resina poliéster isoftálica 1015 e com resina epóxi 331. Com o objetivo de verificar se havia uma diferença significativa nas propriedades dos compósitos fabricados com a resina poliéster 1005 e 1015, foi fabricado um compósito utilizando-se a resina 1005 reforçada por fibra bruta de curauá.

Com o objetivo de verificar a influência do ato de escovar sobre as propriedades mecânicas dos compósitos de curauá, as fibras foram cardadas (escovadas) antes dos tratamentos ou após os tratamentos.

3.2.3.2.1 –Procedimento de Escovação das Fibras de Curauá

Para a fabricação dos compósitos reforçados por fibras de curauá, as fibras foram desfiadas com uma escova de cardar (desfiar) lã, cortadas com dimensões variando entre 4 e 5 cm, colocadas aleatoriamente no molde e prensadas de maneira a formar uma manta homogênea. As fibras foram escovadas por cinco vezes. Cada

compósito recebeu duas mantas, com o peso total (das duas mantas juntas) próximo a 35 gramas de fibra. O procedimento foi o seguinte: as mantas foram colocadas em estufa à 95^{o}C por 24 e em seguida, resfriadas em um dessecador, sendo que o compósito foi fabricado com camadas de resina/manta/resina/manta/resina. A fração volumétrica dos compósitos de curauá variou em torno de 22%.

Dessa forma, foram fabricados os seguintes compósitos de curauá:

i) **resina epóxi**: curauá bruta + escova (CuEpBruta); enzima viscozyme + escova (CuEPEnz+Esc); escova + enzima viscozyme (CuEPEsc+Enz); mercerização 2% NaOH + escova (CuEpMe2%+Esc); escova + mercerização 2% NaOH (CuEpEsc+Me2%); mercerização 5% NaOH + escova (CuEpMe5%+Esc); escova + mercerização 5% NaOH (CuEpEsc+Me2%);

ii) **resina poliéster isoftálica 1015:** curauá bruta + escova (CuIsoBruta); enzima viscozime + escova (CuIsoEnz+Esc); escova + curauá enzima viscozime (CuIsoEsc+Enz); mercerização 2% NaOH + escova (CuIsoMe2%+Esc); escova + mercerização 2% NaOH (CuIsoEsc+Me2%); mercerização 5% NaOH + escova (CuIsoMe5%+Esc); escova + mercerização 5% NaOH (CuIsoEsc+Me5%);

iii) **resina poliéster isoftálica 1005:** curauá bruta 1005 (CuIsoBruta1005).

Obs1: Os compósitos foram identificados ao longo do trabalho com as siglas dadas acima (entre parênteses).

Obs2: Um dos compósitos de curauá foi fabricado com a resina poliéster iso 1005 e reforçado por fibra de curauá bruta e escovada, com o objetivo de se comparar suas propriedades mecânicas com aquelas observadas para o compósito poliéster 1015.

3.2.3.3 – Fabricação dos Compósitos de Bucha

Para a fabricação dos compósitos de bucha, foram confeccionadas mantas, feitas com vários pedaços de bucha com cerca de 140 mm retirados na direção longitudinal do fruto. Antes de irem para a estufa a 100^{o}C por um período de 24 horas, essas mantas foram colocadas no molde e prensadas. Deve-se ressaltar que o fruto da *Luffa* é

constituído por uma manta natural, cujas fibras estão arranjadas de uma maneira heterogênea. Sendo assim, procurou-se fabricar mantas mais homogêneas com os pedaços de bucha. Os compósitos foram fabricados com resina/bucha/resina. Foram utilizadas em média 21 gramas de bucha em cada compósito, sendo que a fração volumétrica dos compósitos variou em torno de 21%.

A Figura 3.4 mostra uma placa fabricada com resina poliéster / bucha vegetal.

Figura 3.4 -Compósito bucha/resina poliéster.

Foram fabricados os seguintes compósitos reforçados por bucha:

i) **resina epóxi**: bucha bruta (BuEpBruta); bucha mercerizada com 2% NaOH (BuEpMe2%NaOH); bucha mercerizada com 5% NaOH (BuEpMe5%NaOH); bucha mercerizada com 10% NaOH (BuEpMe10%); bucha mercerizada com 15% de NaOH (BuEpMe2%); bucha acetilada (BuEpAc); bucha mercerizada com 15% de NaOH e posteriormente acetilada (BuEpMe15%+Ac); bucha tratada com enzima Viscozyme (BuEpEnz).

ii) **resina poliéster isoftálica 1005**: bucha bruta (BuIsoBruta); bucha Mercerizada com 2% NaOH (BuIsoMe2%NaOH); bucha mercerizada com 5% NaOH (BuIsoMe5%NaOH); bucha mercerizada com 10% NaOH (BuIsoMe10%); bucha mercerizada com 15% de NaOH (BuIsoMe2%); bucha acetilada (BuIsoAc); bucha mercerizada com 15% de NaOH e posteriormente acetilada (BuIsoMe15%+Ac); bucha tratada com enzima Viscozyme (BuIsoEnz).

Todos os compósitos foram fabricados em molde fechado e submetidos a uma força de 2 toneladas.

3.2.4 Análise Química

A análise química das fibras foi realizada por dois métodos diferentes**.** Utilizou-se o método de Van Soest (1965) para determinação da composição do teor de celulose, hemicelulose e lignina da bucha vegetal bruta e acetilada.

Os teores de lignina Klason solúvel e insolúvel foram determinados para as fibras de piaçava brutas e tratadas. Esse método também foi utilizado para as fibras de curauá e bucha, mas como não houve reprodutibilidade dos resultados, os mesmos foram excluídos. Devido a problemas operacionais, os teores de hemicelulose e celulose das fibras (exceto bucha bruta e acetilada) não foram dosados.

3.2.4.1- Método de Van Soest

A determinação do teor de lignina, celulose e hemicelulose das fibras de bucha brutas e acetiladas foi realizada de acordo com o método de Van Soest (1965), que se baseia na separação das diversas frações constituintes da fibra, por meio de reagentes específicos, chamados detergentes.

Dessa forma, é possível separar o conteúdo celular (solúvel em detergente neutro) constituído, principalmente, de proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina e outros constituintes solúveis em água, da parede celular (não solúvel em detergente neutro) também chamada de Fibra em Detergente Neutro (FDN), que é constituída basicamente de celulose, hemicelulose, lignina e proteína lignificada.

Continuando o fracionamento, um detergente ácido específico solubiliza o conteúdo celular e a hemicelulose, além da maior parte da proteína insolúvel, obtendo-se um resíduo insolúvel no detergente ácido, denominado Fibra em Detergente ácido (FDA), constituída em sua quase totalidade de lignina e celulose. Finalmente por intermédio de reagentes (H_2SO_4 72%), a lignina é solubilizada, completando-se deste modo, o fracionamento dos constituintes da parede celular.

3.2.4.2 – Determinação do Teor de Lignina Klason Insolúvel em Meio Ácido

A lignina Klason insolúvel foi determinada usando-se o método T222 om-88 da TAPPI Standard modificado por Botaro (1992).

Pesou-se 1,0 g da amostra moída e seca. Transferiu-se a amostra para almofariz com 15 mL de ácido sulfúrico 72% (d = 1,6389 g/mL). A mistura foi macerada cuidadosamente até obter-se um máximo de desfribamento. Deixou-se a mistura reagir por 24 horas. Posteriormente, a mistura foi colocada em um balão de 1,0 L e o volume foi completado até 560 mL com água destilada. Em seguida a mistura foi aquecida sob refluxo por 4 horas. Após esse período, filtrou-se a lignina insolúvel em um funil de vidro sinterizado número 4 previamente seco e pesado. O filtrado foi coletado para futura análise de lignina Klason solúvel. Após a filtragem, o funil contendo a lignina insolúvel foi seco em estufa a 105 ± 5°C por 25 horas. Em seguida, resfriou-se em dessecador e pesou-se até a obtenção de massa constante. A porcentagem de lignina Klason insolúvel foi determinada pela expressão:

$$\textbf{\% Lignina} = \frac{m1}{m2}\ \textbf{x 100} \qquad (3.2)$$

Sendo:

% Lignina = teor percentual de lignina Klason insolúvel;

m1 = massa de lignina Klason insolúvel seca, em gramas e

m2 = massa de amostra seca, em gramas.

3.2.4.3 – Determinação do Teor de Lignina Klason Solúvel em Meio Ácido

A quantidade de lignina solubilizada em meio ácido foi analisada por espectroscopia na região do ultravioleta.

Os filtrados da etapa anterior foram diluídos com água destilada para preparação das soluções a serem analisadas. Foi preparada uma solução de referência (branco) a partir do ácido sulfúrico, com concentração de 0,05 mol/L. As absorbâncias das amostras de filtrado foram medidas em comprimentos de onda de 280 e 215 nm. A concentração de lignina Klason solúvel (g/L) foi calculada de acordo com a expressão a seguir:

$$\textbf{C (g / L)} = \frac{4{,}53XA_{215} + A_{280}}{300} \qquad (3.3)$$

Sendo:

C (g /L) = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido;

A_{215} = valor da absorbância a 215 nm e

A_{280} = valor da absorbância a 290 nm.

3.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A eficiência dos tratamentos realizados, visando a modificação química da composição e da estrutura das fibras, foi acompanhada através de ensaios de infravermelho, monitorando as regiões de absorção dos grupamentos hidroxila e carbonila.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento da marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum One, na região de 600 a 4000 cm^{-1}. A varredura foi realizada com velocidade de 0,2 cm/s. Utilizou-se o método infravermelho por transformada de Fourier.

As fibras de curauá foram cortadas com uma tesoura. Já as fibras de piaçava e bucha foram moídas em um moinho em um moinho de facas.

3.2.6 Ensaio Mecânico de Tração das Fibras

Os ensaios de tração foram realizados com o objetivo de caracterizar as propriedades mecânicas das fibras de piaçava com e sem tratamento. Não foi realizado ensaio de tração nas fibras de bucha, pois sua configuração em forma de manta entrelaçada é um obstáculo para esse tipo de ensaio. O ensaio de tração das fibras de curauá também não foi realizado por causa da indisponibilidade de equipamento adequado.

Através do ensaio de tração, obtém-se o gráfico da curva tensão x deformação. A partir desse gráfico, é possível calcular a tensão e o módulo de elasticidade, utilizando-se as seguintes equações:

$$\sigma = F/A \qquad (3.4)$$

sendo σ é a tensão calculada (MPa), F a carga de ruptura (N) e A a área (m^2).

O módulo de elasticidade é dado pela equação (3.2):

$$E=\sigma/\epsilon \qquad (3.5)$$

sendo E o módulo de elasticidade (GPa) e ϵ é a deformação na direção do carregamento. Essa deformação é definida como $\epsilon = \Delta L / L_0$, sendo ΔL a deformação ocorrida no corpo de prova e L_0 o comprimento inicial do corpo de prova.

Os diâmetros das fibras foram medidos com um micrômetro.

Os ensaios foram executados em uma máquina de ensaios universal Instron modelo 5582, com pressão nas garras pneumáticas de 30 e 50 PSI, velocidade de 0,1 cm/min e capacidade de 100 kN. Os ensaios foram feitos de acordo com a norma ASTM D-3379/75. O comprimento útil foi de 30 mm.

Como nas fibras lignocelulósicas a seção transversal varia, foram realizadas 6 medidas com um micrômetro ao longo do comprimento das fibras: duas medidas em cada ponta e duas no centro. Os ensaios de tração nas fibras de piaçava foram realizados utilizando-se 15 corpos de prova para cada tratamento.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste trabalho, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss modelo DSM 960. A análise por microscopia eletrônica de varredura foi feita usando-se elétrons secundários, com voltagem de aceleração do feixe de elétrons entre 15-20 kV, sobre amostras recobertas com um liga de Au-P. O recobrimento das amostras foi realizado em um evaporador da marca Balzers modelo SCD 050. Essa técnica foi utilizada na caracterização morfológica das superfícies das fibras com e sem tratamento.

3.2.8 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada nas fibras brutas e nas fibras tratada, utilizando-se um equipamento da marca Perkin-Elmer modelo Pyris1, com nitrogênio como gás de arraste. Utilizou-se a vazão de N_2 de 20 ml/min na amostra e de 40 ml/min

na balança. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 º C/min, em uma faixa de temperatura entre 30ºC e 700ºC.

Utilizando-se diferentes taxas de aquecimento, foi possível levantar a energia de ativação para as fibras brutas.

3.2.8. 1- Energia de Ativação

Neste trabalho, calculou-se a energia de ativação para as três fibras estudadas, através da utilização do método de Kissinger (1957). Esse método foi desenvolvido para ser utilizado com resultados de análises térmicas diferenciais (DTA).

Esse modelo tem como base a expressão:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)^n e^{-E/RT} \qquad (3.7)$$

sendo,

$\frac{d\alpha}{dt}$ = taxa de reação;

α = fração reagida;

n= ordem empírica da reação considerada invariável;

R= 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1} (constante universal dos gases);

T= temperatura em Kelvin.

A taxa máxima de reação ocorre quando $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0$ e a temperatura eleva-se em uma razão de aquecimento β (K.min^{-1}). Dessa forma, através da diferenciação, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \frac{d\alpha}{dt}\left[\frac{E\beta}{RT^2} - An(1-\alpha)^{n-1} e^{\frac{-E}{RT}}\right] \qquad (3.8)$$

A taxa máxima ocorre em um a temperatura $T_{máx,}$ obtida igualando-se a expressão (2) a zero.

Dessa forma, encontra-se a seguinte expressão:

$$\frac{E\beta}{RT_{máx}^2} = An\left(1-\alpha\right)_m^{n-1} e^{\frac{-E}{RT}} \qquad (3.9)$$

Kissinger mostrou que $n(1-\alpha)_m^{n-1}$ independe de β e possui valor próximo a 1. Substituindo-se esse valor na equação (3), obtém-se as seguintes expressões:

$$\frac{\beta}{T_{máx}^2} = \frac{AR}{E} e^{-\frac{E}{RT_m}} \tag{3.10}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{máx}^2}\right) = -\frac{E}{R}\frac{1}{T_{máx}} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \tag{3.11}$$

Através desse método pode-se levantar a energia de ativação utilizando-se pelo menos três razões de aquecimento (β) para obter as curvas DTA. Dessa forma, obtém-se as temperaturas T_m referentes aos máximos dos picos DTA relativos à reação, onde a taxa de conversão é máxima. Utilizando-se $T_{máx}$ e β levanta-se um gráfico $\ln\left(\frac{\beta}{T_{máx}^2}\right)$ versus $\frac{1}{T_{máx}}$.

A energia de ativação E é obtida através do coeficiente angular, sendo que o fator pré-exponencial é obtido pelo coeficiente linear.

Segundo Ardene (2000), o valor de $T_{máx}$ obtido através da DTG é mais preciso que o valor da $T_{máx}$ obtido pelo DTA. A temperatura máxima ($T_{máx)}$ é o pico da derivada da curva de degradação e corresponde ao ponto de maior taxa de degradação. Segundo Ardene, nos aparelhos de termogravimetria, a balança registra imediatamente pequenas variações de massa, sendo que o mesmo não ocorre na análise térmica diferencial (DTA) no registro das variações de temperatura da amostra. Isso poderia gerar uma temperatura de operação ligeiramente superior àquela que efetivamente ocorreu durante a análise térmica dinâmica.

Nesta tese, a energia de ativação (E) foi levantada para as fibras brutas de bucha, piaçava e curauá, utilizando-se termogravimetria para obter a temperatura na qual a taxa de degradação é máxima. Foram usadas taxas de aquecimento iguais a 5, 10, 15, 20, 30 e 40^oC / min. Foram utilizadas três réplicas de cada condição.

3.2.9 - Análise Dinâmic-Mecânica (DMA)

Para a realização da análise dinâmico-mecânica (DMA), utilizou-se um equipamento Perkin-Elmer, modelo DMA7, empregando-se o dispositivo de ensaio de flexão em três pontos. Os parâmetros de ensaio usados foram os seguintes: freqüência = 1 Hz, faixa de aquecimento = 0 a 180^0C, força estática = 550 mN, força dinâmica = 500 mN e taxa de aquecimento = 3 ^{0}C/min. A precisão do equipamento é de $0{,}01^0$C. Os corpos de prova usados foram usinados das placas de compósito fabricadas, no sentido paralelo às fibras, com dimensões de 15,0 x 6,0 x 3,5 mm^3. Foram ensaiados 5 corpos de prova para cada compósito analisado.

A partir dos ensaios de DMA, foram determinados os valores do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E''), de tan δ e da temperatura de transição vítrea (Tg), com o objetivo de se verificar a eficiência dos tratamentos realizados. Esses parâmetros foram levantados também para a resina pura e para os compósitos reforçados com fibras brutas, que serviram como referência dos tratamentos realizados.

É importante definir o critério de determinação da temperatura de transição vítrea, pois existem pelo menos cinco maneiras diferentes de definir essa temperatura através de um ensaio de DMA (Menard, 1999). Pode-se determinar a Tg através da curva de tanδ ou E''(onset ou temperatura onde o pico é máximo), sendo que a Tg também pode ser determinada como sendo o onset da curva E'. No presente trabalho, utilizou-se a temperatura na qual o pico de tanδ é máximo.

4.2.10 - Ensaio de Flexão

O comportamento mecânico dos compósitos foi avaliado utilizando-se o ensaio de flexão em três pontos. Foram analisadas as seguintes propriedades mecânicas: tensão máxima, σ_m, o módulo de elasticidade, E, e a deformação uniforme, ε (%). Os ensaios de flexão dos compósitos foram realizados em uma máquina de ensaios Instron modelo 5500R.

Os corpos de prova para os ensaios de flexão foram usinados a partir das placas de compósitos fabricadas, com as dimensões recomendadas nas normas específicas a cada ensaio, ASTM D 790/86 (80 mm de comprimento, 25 mm de largura e 3,5 mm de espessura), sendo que foram retirados sete corpos de prova de cada condição (resina pura, compósitos reforçados por fibras brutas e tratadas). Os valores de σ_m, E e ε (%) foram calculados de acordo com a norma ANSI/ASTM D 790/86, empregando as seguintes relações:

$$\sigma_m = \frac{3F_{máx}L}{2Ie^2} \; ; \; E = \frac{F_{máx}L^3}{4Ie^3\Delta L} \; ; \; \varepsilon = \frac{6\Delta Le}{L^2} \qquad (3.10)$$

sendo: $F_{máx}$ a carga máxima de resistência à flexão (N); L a distância entre os apoios da máquina (mm); I a largura do corpo de prova (mm); e a espessura do corpo de prova (mm) e ΔL o deslocamento do corpo de prova submetido à flexão (mm).

Nos compósitos reforçados por fibras de piaçava e curauá, os corpos de prova foram retirados na direção longitudinal das fibras. Já os corpos de prova retirados dos compósitos de bucha possuíam fibras em diversas direções.

3.2.11 - Análise Estatística dos Resultados

A análise estatística dos resultados foi realizada com o auxilio do programa Statistica 7. Foram levantados todos os gráficos com os resultados dos ensaios de flexão e DMA (Anexos).

O método LSD de Fisher foi empregado com o objetivo de verificar se os valores dos resultados levantados pelos ensaios de flexão e DMA dos compósitos foram estatisticamente significativos. O grau de significância utilizado foi de 5%.

Foram comparados os resultados dos compósitos reforçados por fibras tratadas em relação aos fabricados com fibras brutas. O efeito proporcionado pela introdução das fibras nas resinas também foi analisado.

Os coeficientes de variação (CV) = desvio-padrão/média também foram levantados.

4.0- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e a discussão serão apresentados para cada fibra separadamente. Em seguida será feita uma comparação entre as fibras bem como entre os compósitos por elas reforçados.

4. 1-Fibras de Piaçava (*Attalea funifera*)

Nesta seção serão apresentados os efeitos dos tratamentos realizados nas fibras de piaçava e dos compósitos fabricados com resina poliéster isoftálica reforçados por essas fibras.

4.1.1 - Dosagem de Material Extraído após Tratamentos

A Tabela 4.1 apresenta a dosagem de material extraído pelo processo de mercerização (tratamento alcalino) das fibras de piaçava. Nota-se que esse tratamento foi mais eficiente para as fibras tratadas com 10 e 15 % de NaOH, pois a quantidade de material extraído foi de 3,24 e 3,91%, respectivamente, enquanto a quantidade de material extraído nas amostras mercerizadas com 2 e 5 % de NaOH foi bem inferior.

Tabela 4.1- Material Extraído da Piaçava Mercerizada

NAOH (Conc. %)	**Material Extraído (%)**
0	0,77
2	1,30
5	1,86
10	3,24
15	3,91

A percentagem material extraído após o tratamento com enzimas é mostrada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Perda de Material após Tratamento com Enzimas

Fibra	Enzima	Material Extraído (%)
Piaçava	Viscozime	0,57
Piaçava	Ultrazime	0,70
Piaçava	Visc+Ultra	1,60
Piaçava	Sem enzima	0,70

Observa-se que o tratamento realizado com uma mistura das enzimas ultrazime + viscozime foi o que extraiu maior quantidade de material. Nota-se que a quantidade de material extraído pelo tratamento com a mistura de enzimas foi bastante semelhante àquela observada com o tratamento alcalino com 2 e 5% de NaOH.

4.1.2 -Análise Química

A Tabela 4.3 apresenta os teores de lignina (método Klason) relativos às fibras de piaçava bruta, mercerizadas, mercerizadas e acetiladas e somente acetiladas.

Os resultados obtidos para a lignina proveniente da piaçava bruta (50,5%) estão de acordo com aqueles obtidos por d'Almeida *et al*, 2006 (48,4%) e por Golçalvez *et al*., 2000 (cerca de 45%). Deve-se ressaltar que no presente trabalho o teor de cinzas não foi descontado. Considerando-se um valor médio de teor de cinzas da ordem de 1,5% o valor real de lignina é ligeiramente menor do que o apresentado na Tabela 4.3.

De acordo com os resultados da Tabela 4.3 o teor de lignina Klason insolúvel variou com o tratamento de mercerização. A mercerização ocasionou a remoção parcial de lignina da piaçava. A fibra que apresentou menor teor de lignina solúvel foi a mercerizada com 15% de NaOH, seguida de acetilação por 3 horas em banho ulta-sônico.

Geralmente, a mercerização acarreta uma remoção parcial de lignina e exerce maior efeito sobre a hemicelulose (Gassan e Bledzki , 1999). O tratamento alcalino reage com o material de ligação, principalmente com a hemicelulose, levando a uma destruição da estrutura reticulada, separando as fibras em filamentos mais finos (Ray *et al*., 2001; Mohanty *et al*., 2000).

Tabela 4.3 – Teor de lignina das fibras de Piaçava – método Klason.

	Lignina Klason insolúvel (%)	Lignina Klason Solúvel (%)	Lignina Klason Solúvel (10^{-3} g/L)
Bruta	50,5	1,60	3,688
Mercerizada (2% NaOH)	49,83	1,66	4,0871
Mercerizada (5% NaOH)	46,75	1,4	3,53
Mercerizada (10% NaOH)	43,64	1,1	3,025
Mercerizada (15% NaOH)	45,11	1,26	3,0866
Mercerizada (15%) + acetilação	42,66	1,8	4,408
Acetilada (3 horas)	49,97	1,57	4,1524

*o teor de cinzas não foi descontado do teor de lignina.

4.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O aspecto geral da superfície das fibras de brutas de piaçava é mostrado na Figura 4.1. Podem-se observar resíduos de material orgânico, provavelmente proveniente das folhas de onde as fibras foram extraídas. Nota-se também a presença de células parenquimáticas. Esses aspectos são apresentados em detalhe na Figura 4.2. Em algumas regiões, onde a superfície externa foi aparentemente removida durante a separação mecânica das fibras a partir do tecido não-fibroso das folhas de palma, observa-se a presença de protuberâncias / reentrâncias. Essas protrusões (Figura 4.3) são formadas por partículas ricas em silício (Aquino, 2003).

O tratamento de mercerização promoveu a remoção quase completa da camada da superfície externa das fibras, expondo o conjunto de protusões que cobrem toda a extensão das fibras. O grau de ataque, entretanto, foi dependente da solução alcalina utilizada. Para o tratamento com solução de 10% de NaOH, obteve-se uma superfície uniforme, embora algumas áreas da superfície externa permaneçam intactas, conforme pode ser obsevado nas Figuras 4.4 e 4.5. A Figura 4.5 mostra um conjunto de protrusões.

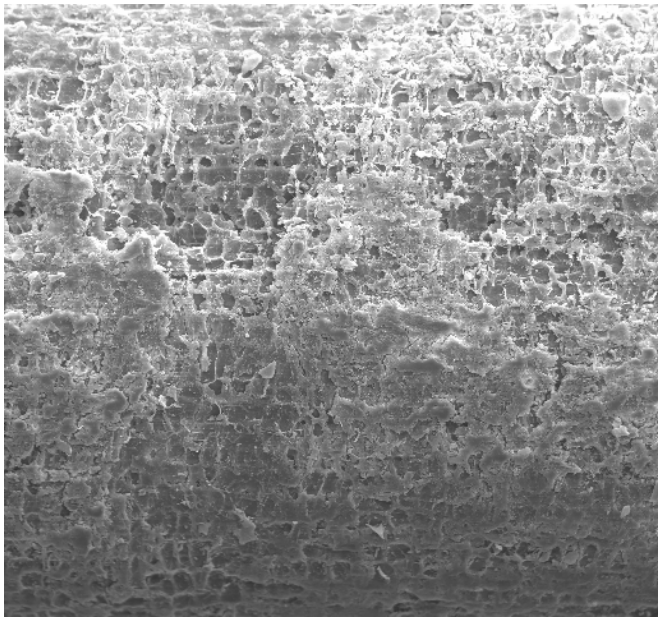


Figura 4.1 - Aspecto Geral das fibras de piaçava bruta- 100X.

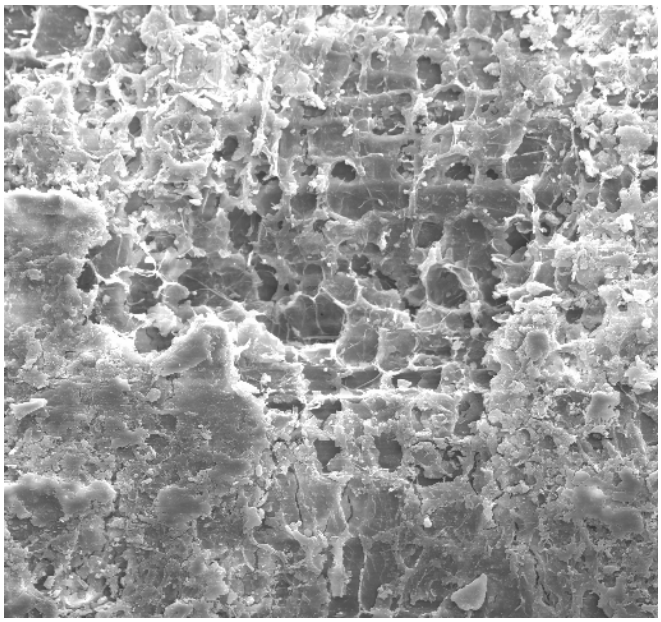


Figura 4.2 - Fibra bruta de piaçava - resíduo orgânico preso à superfície das fibras e células parenquimáticas 200X.

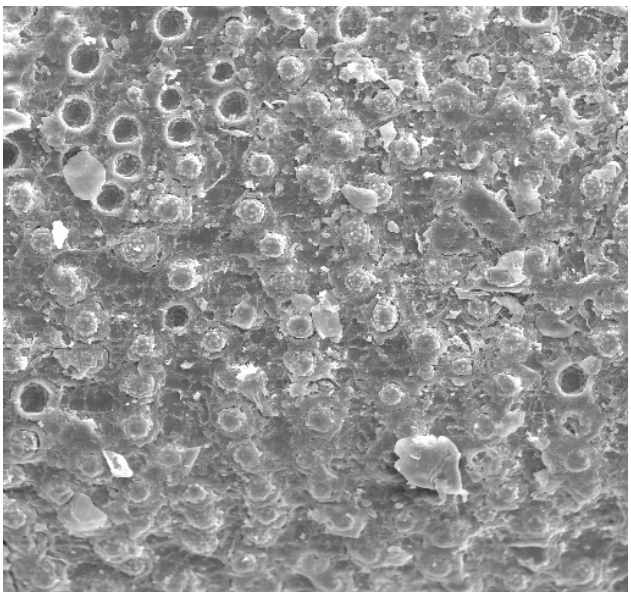


Figura 4.3 - Piaçava bruta- presença de protrusões (200X).

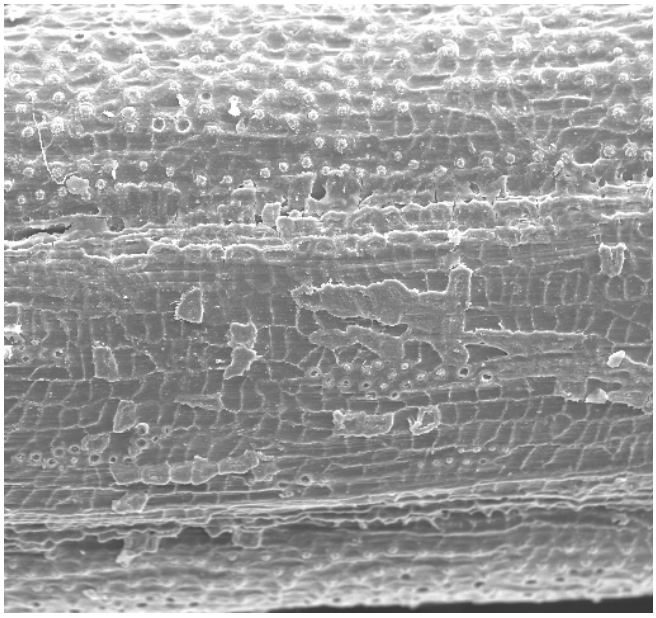


Figura 4.4 - Aspecto geral da fibra de piaçava mercerizada com 10% de NaOH- 100X.

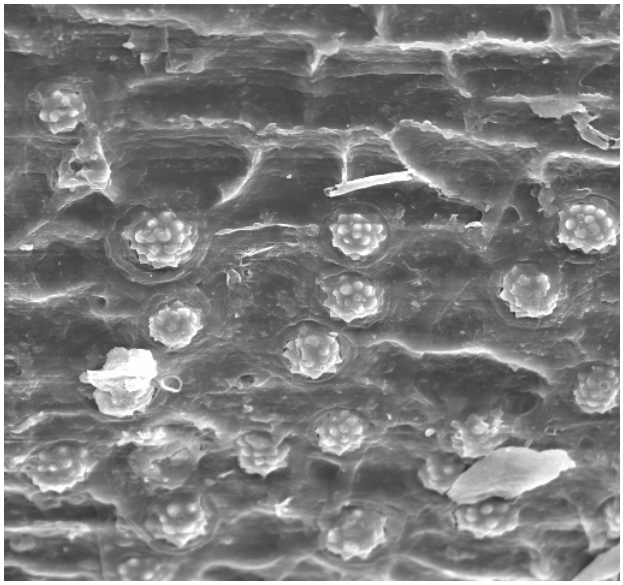


Figura 4.5 - Piaçava mercerizada em solução com 10% de NaOH- O conjunto de protrusões ricas em silício está totalmente exposto-500X.

A utilização de uma solução alcalina mais forte (15% de NaOH) eliminou qualquer resíduo da camada da superfície externa, conforme pode ser observado na Figura 4.6. Entretanto, em muitas áreas as protrusões foram removidas (Figura 4.7), tendo também sido observadas fibrilas destacando-se das fibras, de acordo com a Figura 4.8. Esse resultado está de acordo com aqueles observados na análise térmica (seção 4.1.6) e indica que, com esse tratamento, as fibras ficam mais livres devido à remoção da hemicelulose.

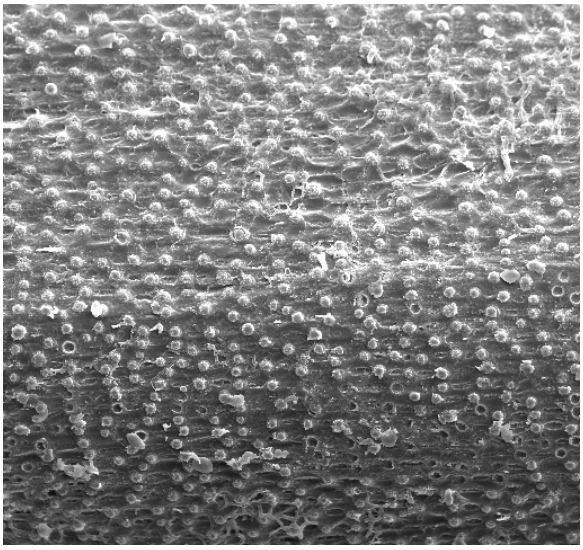


Figura 4.6-Piaçava mercerizada com 15% de NaOH- Aspecto geral mostrando uma superfície limpa sem nenhum traço da superfície externa-100X.

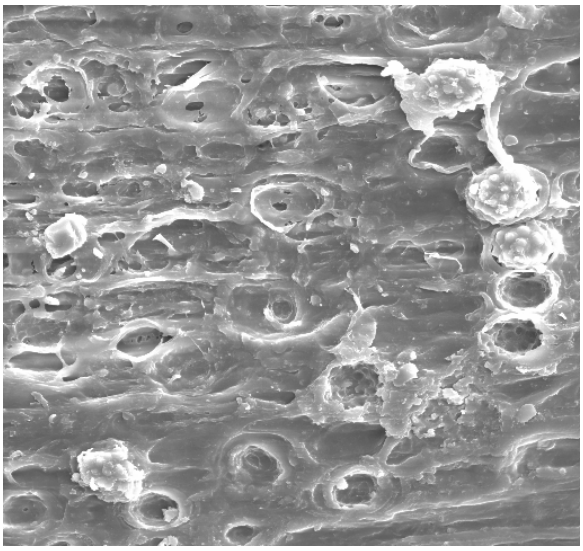


Figura 4.7 - Piaçava tratada em 15% de NaOH- Nota-se que houve remoção de protrusões-500X.

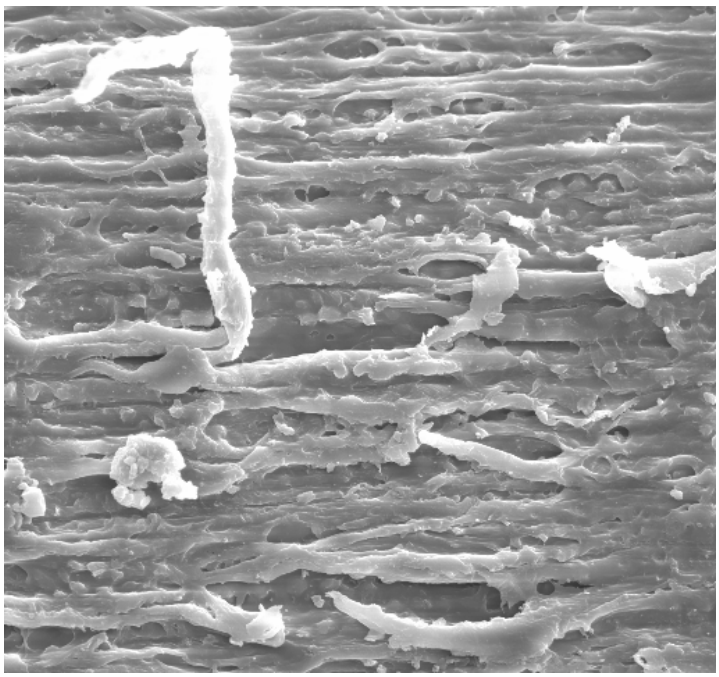


Figura 4.8-Piaçava tratada com 15% de NaOH - Região muito atacada com fibrilas descolando-se da superfície -500X.

Os resultados obtidos para as fibras submetidas ao tratamento de mercerização (15% NaOH) + acetilação foram bastante parecidos com àqueles exibidos pelas fibras tratadas apenas com NaOH. Comparando a Figura 4.7 com a Figura 4.10, parece ter havido uma alteração homogênea na fibra acetilada, pois nota-se a presença de uma cobertura na superfície dessa fibra. As fibras de piaçava submetidas ao tratamento misto também apresentaram uma remoção completa da camada da superfície externa das fibras e de muitas protrusões (Figura 4.9), com formação de uma desfibrilação insipiente (Figura 4.10).

As fibras de piaçava submetidas ao tratamento de acetilação não exibiram formação de fibrilas, mas a morfologia da superfície mostrou-se bastante irregular. Grandes áreas exibiram protrusões expostas, conforme pode ser observado nas Figuras 4.11 e 4.12 (apresenta detalhes da micrografia anterior). Entretanto, outras regiões apresentaram uma morfologia padrão regular de células parenquimáticas semelhante àquela observada nas fibras não tratadas (Figura 4.13). Essas áreas, entretanto, apresentaram-se livres de resíduos orgânicos.

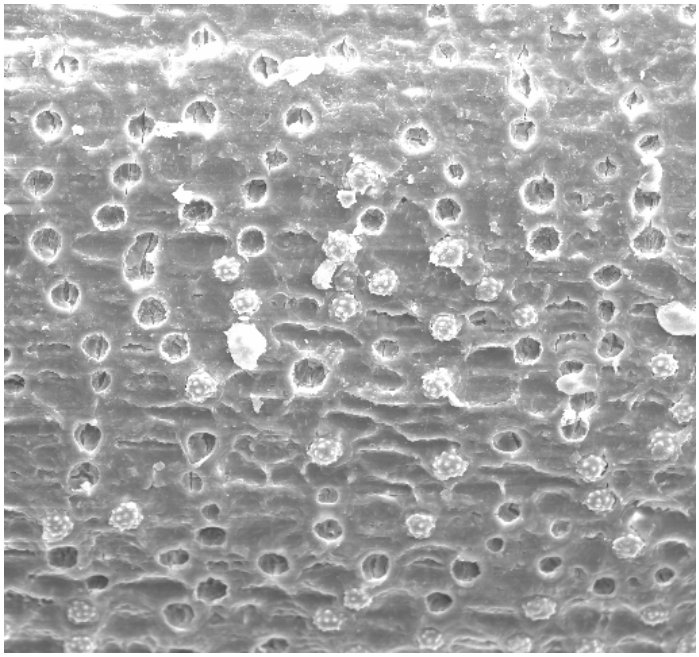


Figura 4.9- Aspecto geral das fibras de piaçava submetidas ao tratamento com 15% de NaOH + acetilação. Nota-se que houve remoção de grande quantidade de protrusões - 200X.

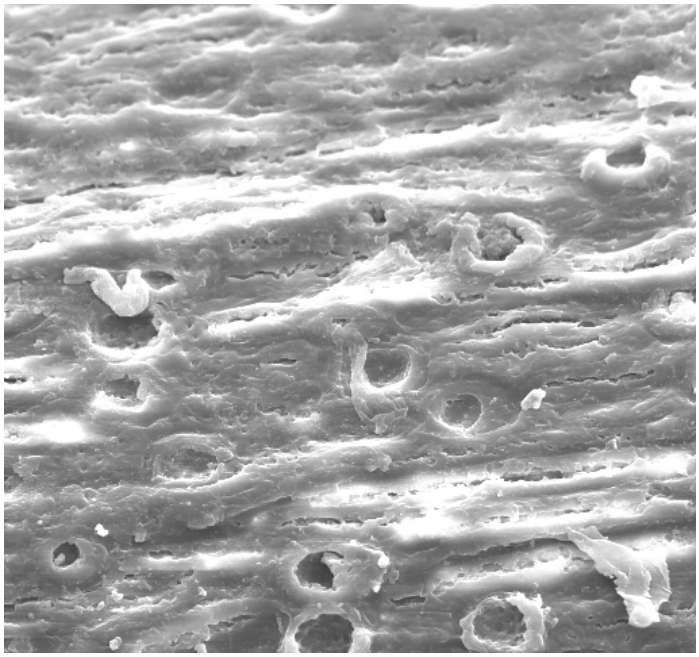


Figura 4.10-Piaçava submetida ao tratamento de mercerização (15% NaOH) + acetilação. A superfície está limpa, com várias áreas sem protrusões e com muitas fibrilas insipientes-500X.

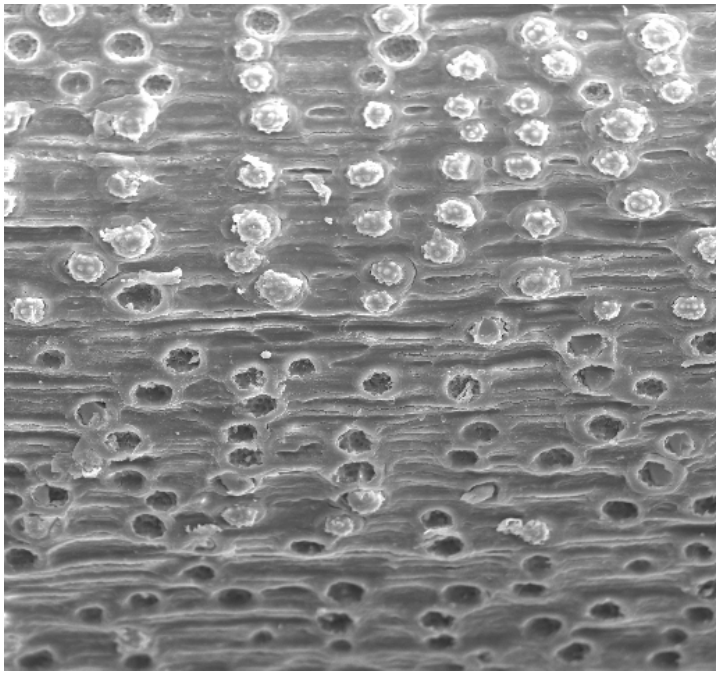


Figura 4.11-Piaçava submetida ao tratamento de acetilação- Presença de protrusões expostas e de vazios deixados pelas protrusões arrancadas- 200X.

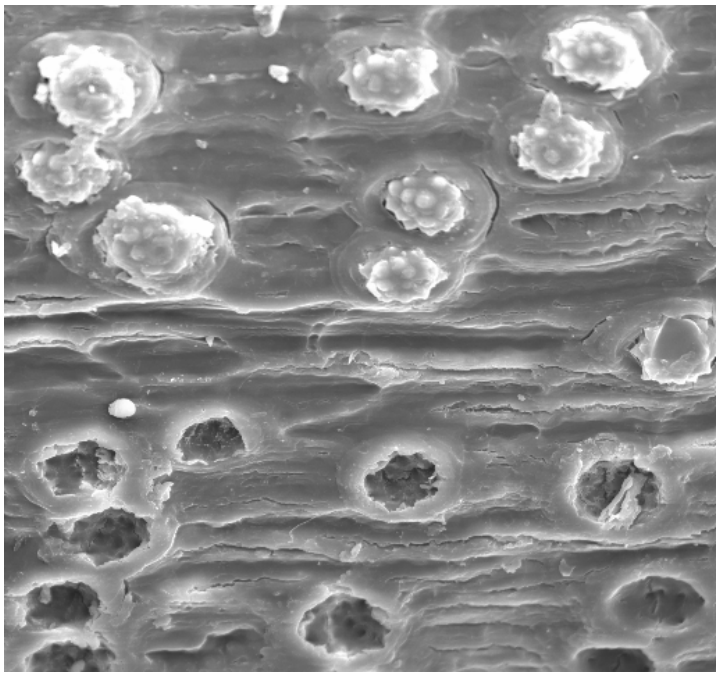


Figura 4.12- Fibra de Piaçava acetilada - Detalhe da região anterior- Presença de protrusões e vazios deixados pelas protrusões arrancadas - 500X.

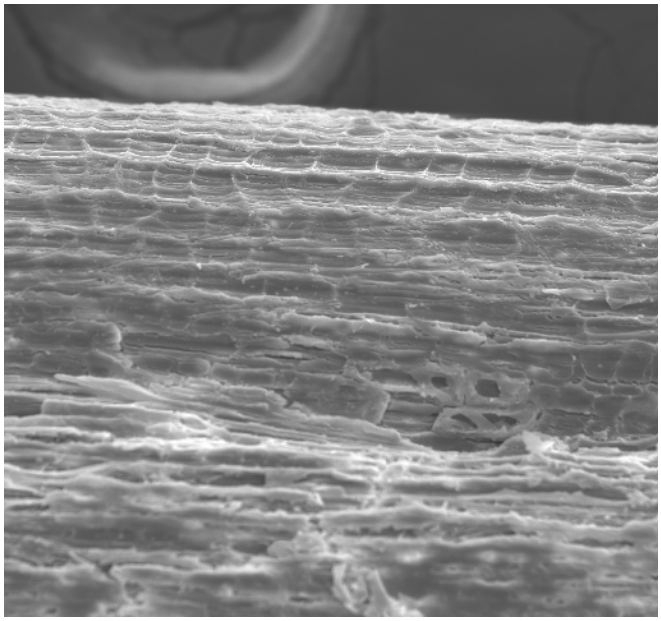


Figura 4.13 - Regiões da fibra piaçava acetilada - presença de células parenquimáticas. A superfície externa aparece livre de resíduos (100X).

4.1.4-Espectroscopia no Infravermelho

Com a finalidade de facilitar a compreensão e interpretação dos espectros no infravermelho, a Tabela 4.4 apresenta as principais bandas de absorções para os componentes das fibras lignocelulósicas.

As figuras a seguir apresentam os espectros no infravermelho relativos às fibras brutas de piaçava (Figura 4.14), mercerizadas com 15 % de NaOH (Figura 4.15), acetiladas (Figura 4.16) e submetidas ao tratamento de mercerização seguido de acetilação (Figura 4.17).

No espectro de infravermelho da fibra bruta (Figura.4.14), observa-se a presença de um forte sinal em 3335 cm^{-1}, característico da vibração axial das hidroxilas da celulose (hidroxilas dos carbonos 2, 3 e 6 da glicose), dos sinais na região de vibração axial de CH (2990-2950 cm^{-1}) e dos sinais de hemiacetal devido aos carbonos anoméricos em 1730 cm^{-1} (C=O) e de C-O e C-C em torno de 1605cm^{-1}.

Tabela 4.4-Principais absorções da celulose e da lignina no IV e respectivas atribuições (Silverstein; Bassler, 1994; Jahan *et al*., 2007; Kail *et al*., 2001)

Banda de transmissão (cm^{-1})	**Atribuições**
3200-3600	Vibrações relativas ao estiramento ou deformação axial dos grupos O-H (ligações de hidrogênio intra e intermolecular)
2900-3000	Bandas referentes ao estiramento da ligação C-H de hidrocarbonetos saturados
1700-1980	Absorção relativa à deformação axial de C=O
1630,1513,1427	Absorções referentes ao estiramento (deformação axial) das ligações C-C do anel aromático. Vibração C-O do grupo acetil (em torno de 1600-1630).
1370-1390	Absorção referente à deformação simétrica e assimétrica da ligação C-H em grupos da celulose e da hemiceluloe. Vibração angular C-O típica dos ésteres.
1250	Absorção referente à deformação angular de O-H. Vibração axial C-O típica dos ésteres (1220-1230).
1170-1162	Bandas referentes à deformação axial assimétrica da ligação C-O-C de grupos metoxila
1050-1040	Absorção referente à deformação axial simétrica da ligação C-O-C de grupos metoxilas

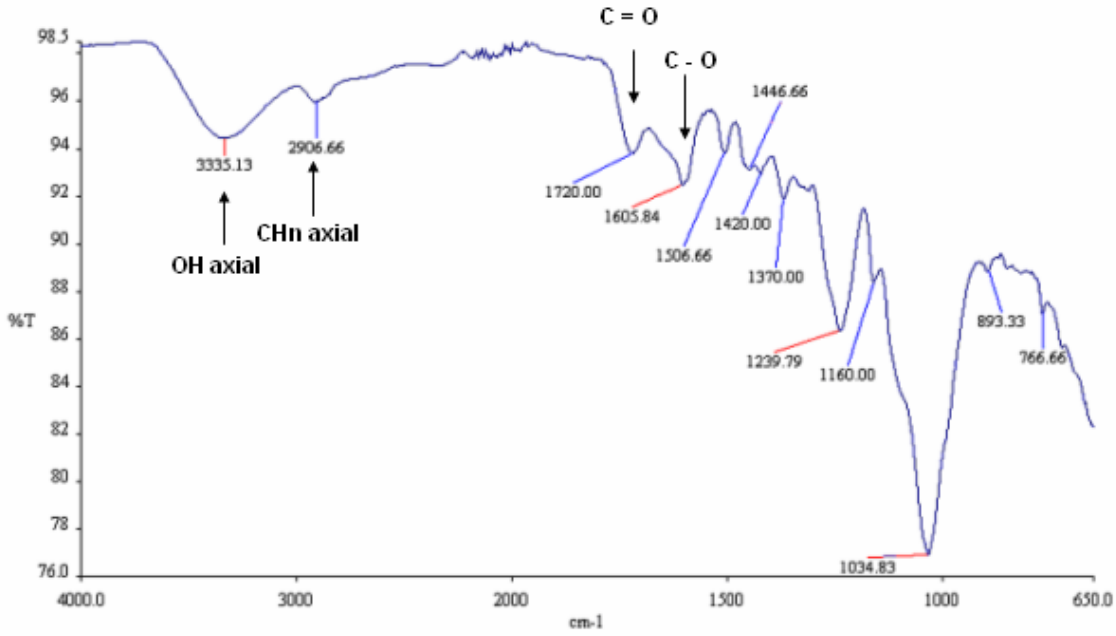


Figura 4.14 - Espectro IV da fibra bruta.

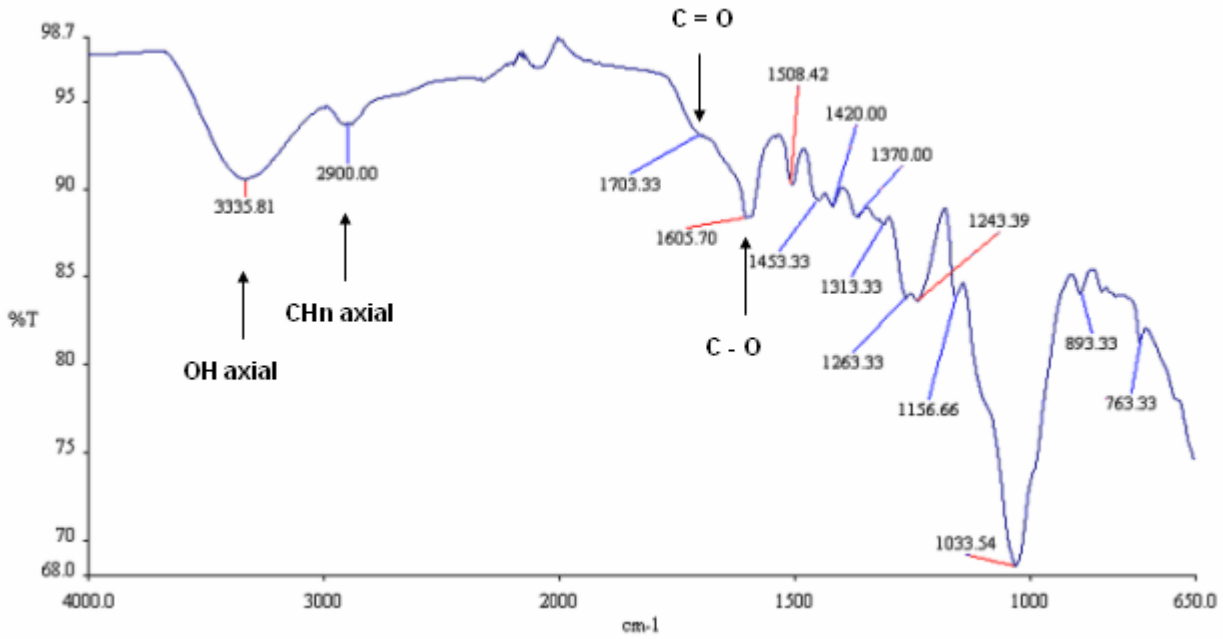


Figura 4.15 - Espectro no IV da fibra de piaçava mercerizada- solução com 15% NaOH.

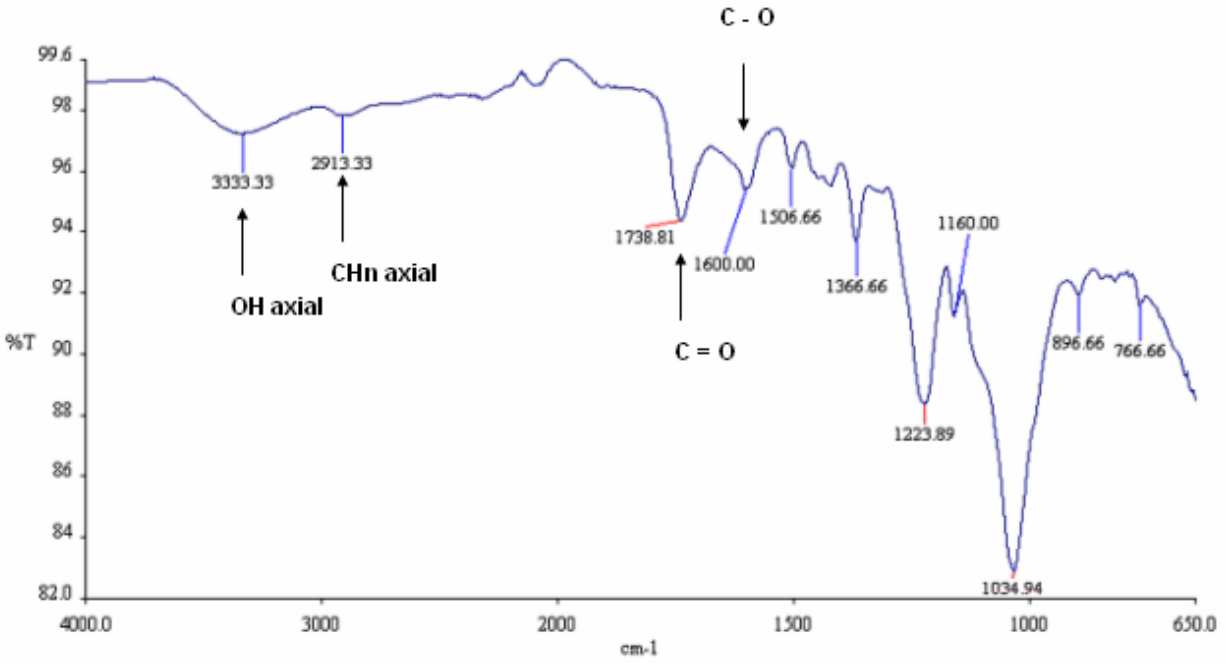


Figura 4.16-Espectro no IV- Fibra de piaçava acetilada.

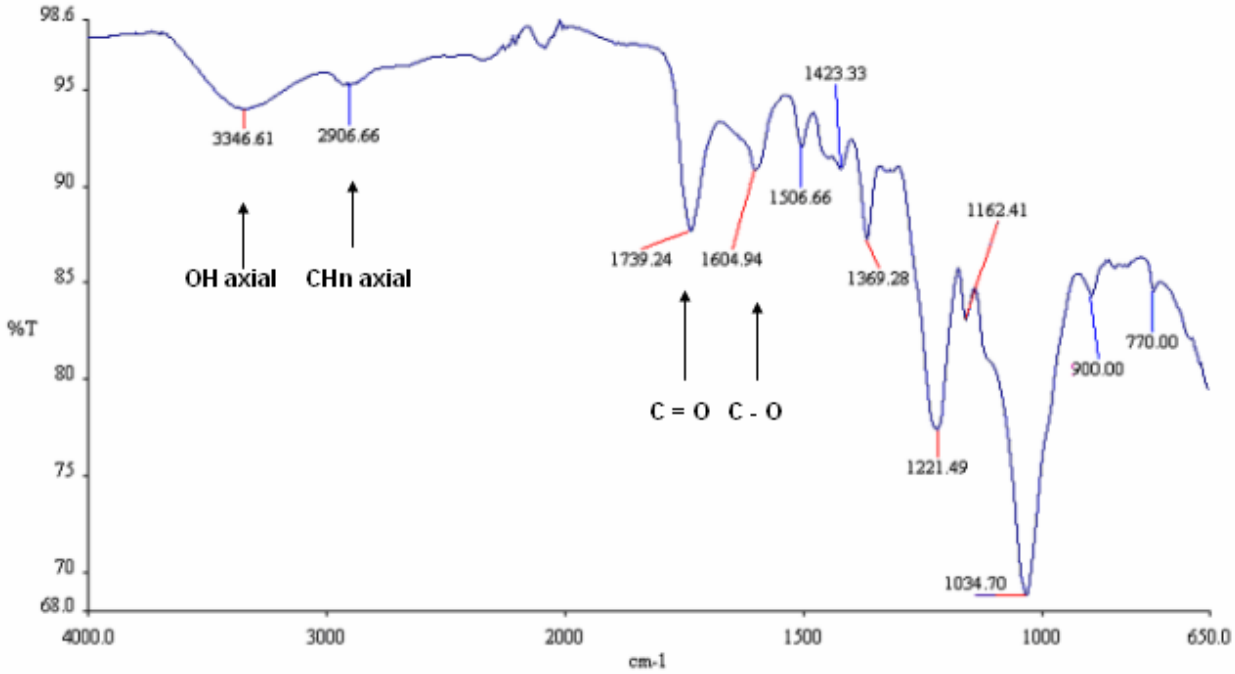


Figura 4.17-Espectro no IV da fibra de piaçava submetida a mercerização+acetilação.

Comparando-se as Figuras 4.14 e 4.15, observa-se que o pico referente ao estiramento do O-H (em torno de 3400cm^{-1}) aumentou com o tratamento alcalino. De acordo com Paul *et al*. (1997), isso pode ter ocorrido devido à formação de mais grupos O-H como resultado da quebra de ligações cruzadas da lignina e da hemicelulose durante o tratamento com NaOH. Nota-se também, que o sinal em 1720 cm^{-1} praticamente desapareceu. A redução desse sinal pode estar relacionada à ligação C=O (região característica da vibração do ácido carboxílico ou éster), indicando uma possível remoção de hemicelulose. Isso estaria de acordo com o que foi observado por Liu *et al.* (2004) em um trabalho sobre tratamento alcalino de grama nativa. Paul *et al.* (Paul, 1997) associaram o desaparecimento do sinal em 1710 cm^{-1}, observado em fibras de sisal submetidas ao tratamento alcalino, à remoção de ácido urônico, um constituinte da hemicelulose e xilema.

A redução do sinal na região associada à vibração do C-H axial da celulose e da hemicelulose corrobora a hipótese de redução da hemicelulose (2906 cm^{-1}) (Figura 4.15) devido ao tratamento alcalino (Liu *et al*., 2004). Nota-se também, no espectro das fibras tratadas com NaOH, uma redução no sinal em 1240 cm^{-1}, referente à vibração C-O de estiramento do grupo acetil (em um componente da lignina), o que também está de

acordo com o observado por Liu *et al.* (2004). Comportamento semelhante foi observado para as fibras mercerizadas com 2, 5 e 15 % de NaOH.

O espectro da fibra acetilada (Figura 4.16) mostra um significativo aumento do sinal na região da carbonila (entre 1800 e 1700 cm^{-1}) em comparação ao espectro da fibra bruta (Figura 4.14). Observa-se também, um deslocamento do sinal de 1720 cm^{-1} no espectro da fibra bruta (Fig. 4.14) para 1739 cm^{-1} no espectro da fibra acetilada, indicando a presença de ésteres, tais como o acetato. As fibras que foram submetidas ao tratamento de mercerização e acetiladas em seguida apresentaram o mesmo comportamento (Figura 4.17).

O espectro das fibras acetiladas apresenta também uma diminuição da intensidade da banda de hidroxila em 3400 cm^{-1}, indicando a substituição parcial do hidrogênio da hidroxila pelo acetato. O nível de redução desse sinal mostra, entretanto, que a acetilação não foi total nas condições de reação testadas.

A comparação entre as Figuras 4.16 e 4.17 sugere ainda que a reação de acetilação na fibra bruta (Fig. 4.14) foi mais eficiente do que na fibra previamente mercerizada com NaOH a 15% (Fig. 4.15). Os sinais referentes à hidroxila, na região entre 3400 e 3500 cm^{-1} , parecem indicar um maior grau de substituição das hidroxilas na fibra de piaçava acetilada. Essa indicação é reforçada quanto comparamos os sinais referentes a carbonila na região entre 1800 e 1700 cm^{-1}.

Para efeito de comparação, a Figura 4.18 mostra a superposição dos espectros no IV para as fibras de piaçava brutas, acetiladas, mercerizadas e mercerizadas + acetiladas. A Figura 4.19 mostra em detalhe a Figura 4.18.

Como as fibras de piaçava apresentam um elevado teor de lignina e grande coesão entre os feixes de fibras, é provável que tanto a mercerização quanto a acetilação ocorram apenas superficialmente. Como, para o preparo da amostra de fibra para análise no infravermelho, utiliza-se a fibra inteira, espera-se que a contribuição das fibras internas, que não foram atingidas nem pelo processo de mercerização, nem pelos reagentes de acetilação, interfira nos resultados, indicando uma presença de celulose não acetilada maior do que o esperado.

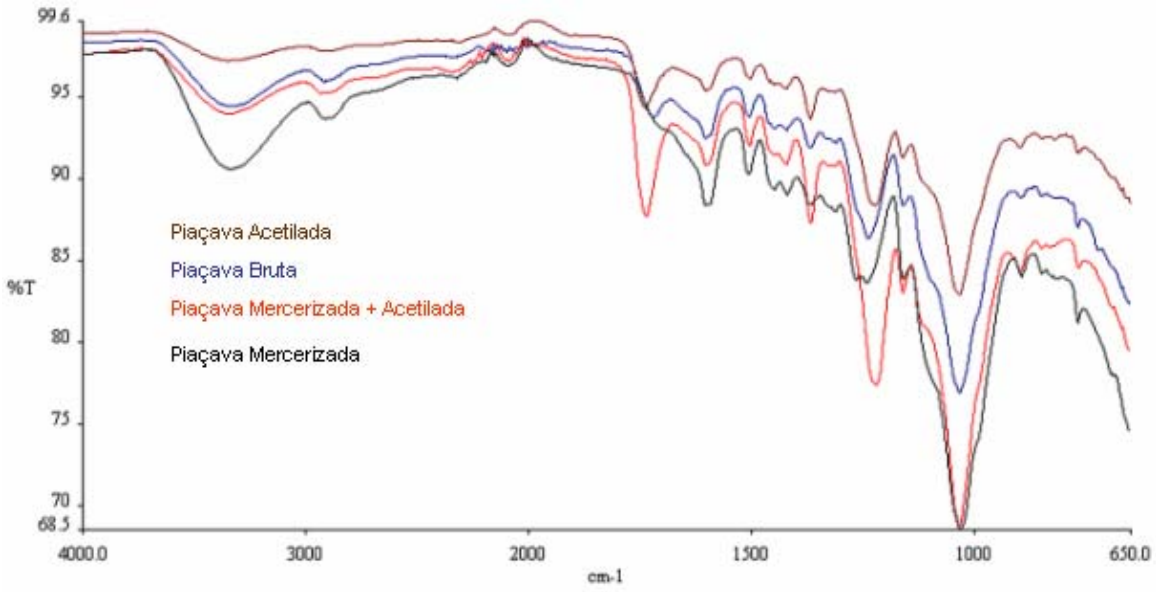


Figura 4.18-Espectro no IV para as fibras de piaçava brutas e tratadas.

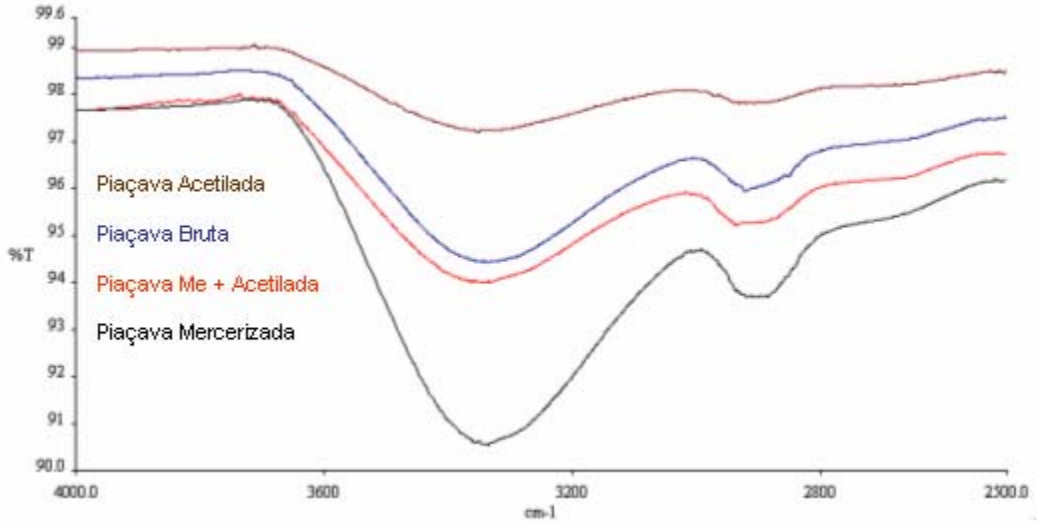


Figura 4.19-Detalhe da região anterior.

A análise com infravermelho mostrou que os tratamentos realizados nas fibras de piaçava foram efetivos. A mercerização reduziu a quantidade de hemicelulose e lignina. O tratamento de acetilação promoveu a substituição de parte das hidroxilas por grupos acetato; embora a reação de acetilação não tenha sido completa, a redução dos grupos hidroxilas contribuiu para a diminuição das características hidrofílicas da piaçava promovendo assim, uma maior interação entre a interface fibra/matriz.

4.1.5 - Ensaio de Tração

A Tabela 4.5 apresenta os resultados do ensaio de tração das fibras de piaçava brutas e tratadas.

Tabela 4.5 - Resultados Obtidos no Ensaio de Tração

TRATAMENTO	MÓDULO DE YOUNG (GPA)	TENSÃO MÁXIMA (MPA)
Bruta	8,44 ± 2,18	127,34 ± 35,61
Lavado*	9,3 ± 2,9	107,4 ± 18,3
Me-2%*	9,62 ± 2,22	111,6 ± 22,7
Me-5%*	8,34 ± 1,28	101,7 ± 16,58
Me-10%*	8,83 ± 2,2	110,1± 20,7
Me-15%**	7,62 ± 1,37	101,66 ± 24,5
Acetilado*	-------	98,1 ± 33,76
Me-15-AC**	7,0 ±1,1	105,9 ± 20,3

*30 psi-garra rugosa

**50 psi-garra sem ranhura

Nota-se que todos os tratamentos proporcionaram uma ligeira redução na tensão máxima em comparação com os valores das fibras sem tratamento. As fibras acetiladas parecem ter sido as mais afetadas, com redução de 23% no valor da tensão. Tais resultados são esperados uma vez que a resistência à tração em fibras lignocelulósicas é influenciada pelos efeitos de atração intermolecular entre as cadeias de celulose. A acetilação parcial das moléculas diminui o número de ligações de hidrogênio intermoleculares reduzindo a resistência do material à tração. Nenhum tratamento, entretanto, afetou fortemente a integridade estrutural das fibras. Esse é um resultado bastante promissor, visto que para ser eficiente, o tratamento superficial deve não apenas modificar a superfície da fibra, mas também evitar ou causar o mínimo possível de efeito deletério à fibra. Esse resultado está de acordo com o observado pelo ensaio de infravermelho que indica que os tratamentos realizados foram superficiais.

A Tabela 4.6 apresenta também os grandes desvios-padrão observados quando fibras lignocelulósicas são testadas. Observa-se que as fibras acetiladas foram as que apresentaram o maior desvio-padrão.

Independentemente do tratamento realizado, os resultados obtidos mostram que as fibras de piaçava podem ser classificadas como fibras de baixa resistência, quando comparadas a fibras comuns de sisal e juta . Entretanto, a tensão máxima das fibras de coco (106-270 MPa) é semelhante aos valores reportados para as fibras de piaçava (Baley *et al*., 1997).

4.1.6 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 4.20 mostra o comportamento térmico das fibras de piaçava brutas (sem tratamento). A perda de peso ocorrida em baixas temperaturas pode ser atribuída à perda de água na forma de umidade absorvida ou água combinada. O valor da perda de peso igual a 8,2% é semelhante àqueles encontrados para outras fibras lignocelulósicas, como bucha, 9,4% e juta, 10.2% (Das *et al*., 2000). A perda de peso observada entre 272ºC e 351ºC pode ser atribuída à decomposição térmica da hemicelulose e à ruptura das ligações glicosídicas das moléculas de celulose (Wielage, 1999; Nair *et al*., 2001; Albano *et al.,* 1999; Fung et al., 2003; Martins *et al.,* 2004). As rupturas das ligações α e β aril-alquil-éter originadas das reações de degradação da lignina também contribuem para a perda de peso observada (Schniewind, 1989). A perda de peso que ocorre entre 351ºC e 410ºC envolve a decomposição de oligômeros de celulose produzindo levoglucosanas e compostos de baixo peso molecular, como cetonas, aldeídos, furanos e piranos (Wielage *et al*., 1999). O valor de 372ºC observado no pico da curva DTG está de acordo com o valor reportado para a decomposição térmica da α-celulose em fibras de juta (Nair *et al*., 2001).

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam as curvas TG e DTG para as fibras de piaçava brutas e tratadas com 2, 5, 10 e 15% de NaOH. Pode-se observar a presença de dois picos na curva DTG da fibra bruta (Figura 4.21). O primeiro pico ocorre em cerca de 303,0ºC e o segundo em cerca de 377,0ºC. Nota-se que o tratamento alcalino mudou o aspecto das curvas. Para melhor visualização do efeito do tratamento com NaOH as

Figuras 4.23 e 4.24 mostram isoladamente as curvas DTG para as fibras de piaçava mercerizadas com 2 e 15% de NaOH, respectivamente.

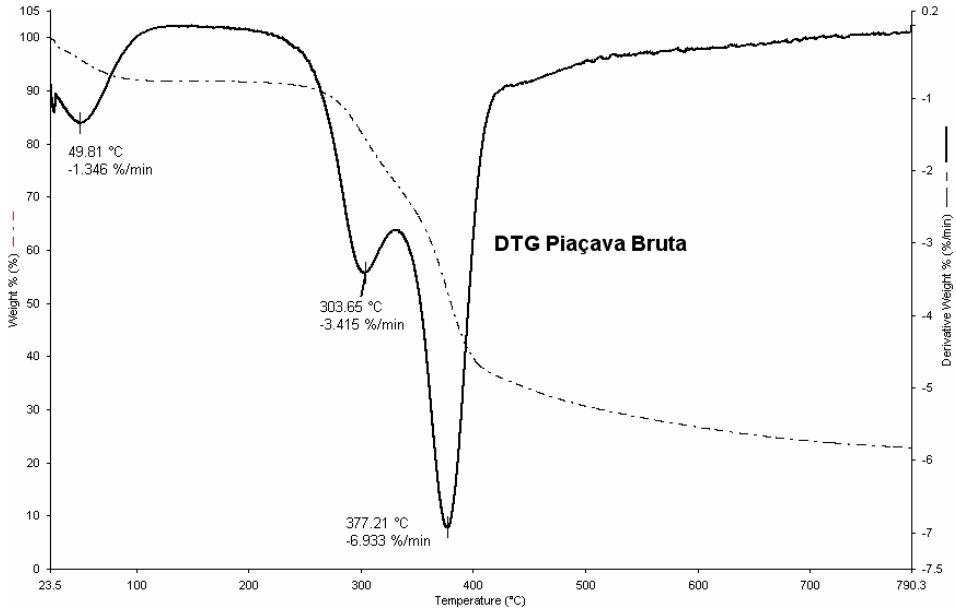


Figura 4.20 - Curva DTG para fibras de piaçava brutas.

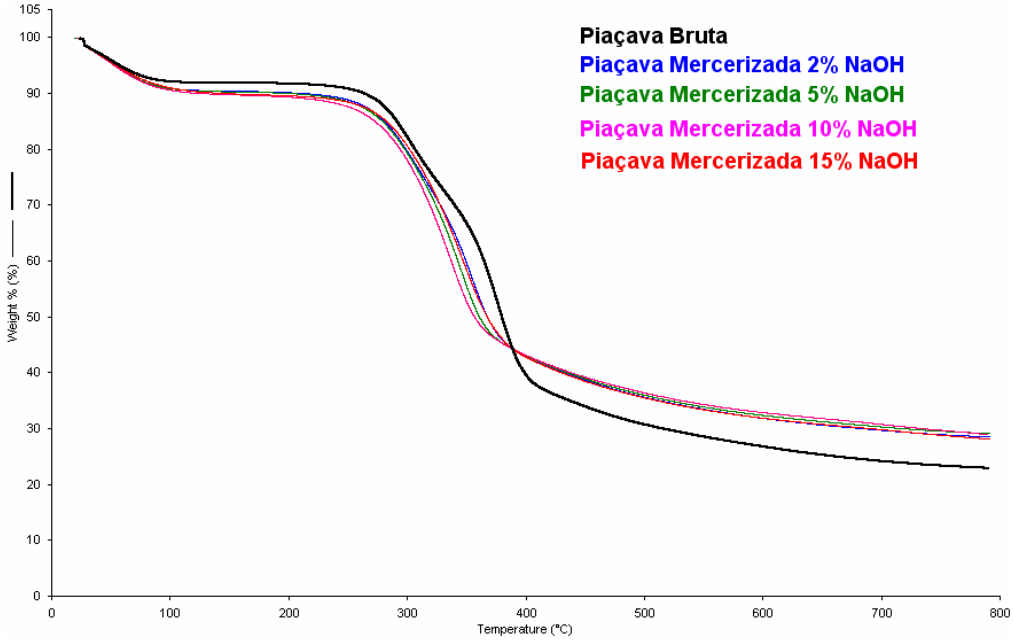


Figura 4.21– Curvas TG para fibras de piaçava brutas e mercerizadas com 2, 5, 10 e 15% de NaOH.

A tabela 4.6 apresenta as perdas de peso (cumulativas) em % para as fibras de piaçava brutas e tratadas em várias temperaturas.

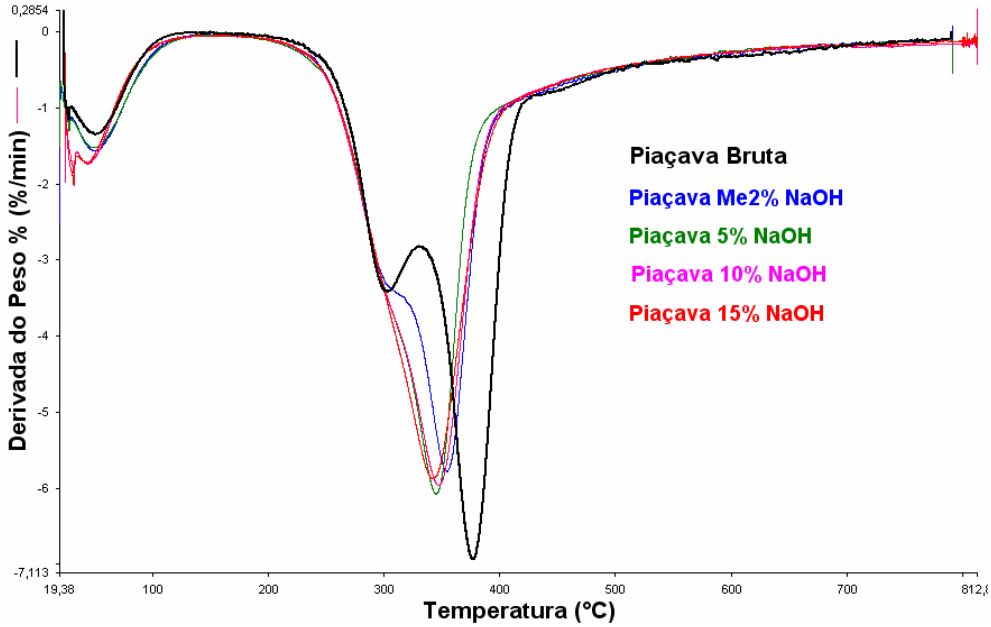


Figura 4.22–Curvas DTG para fibras de piaçava brutas e mercerizadas com 2, 5, 10 e 15% de NaOH.

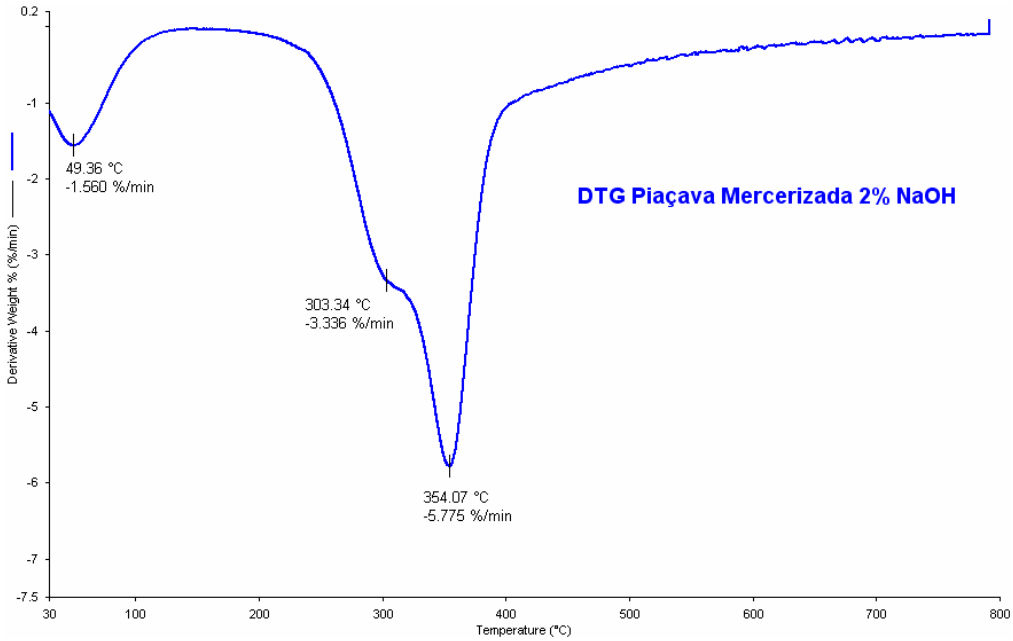


Figura 4.23–Curva DTG para fibras de piaçava mercerizadas com 2% de NaOH.

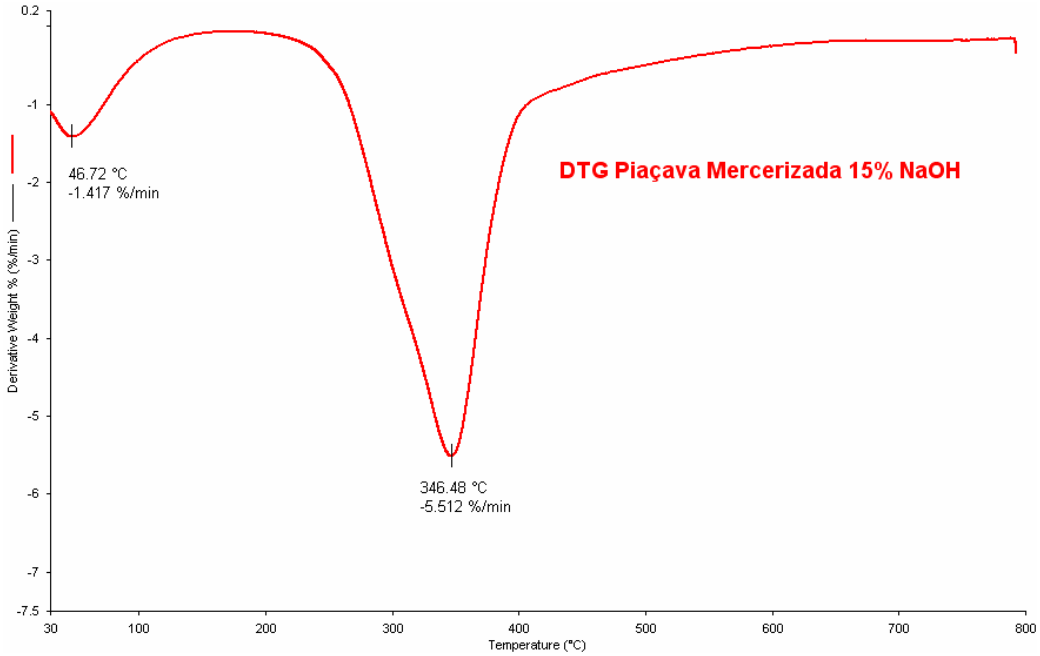


Figura 4.24–Curva DTG para fibras de piaçava mercerizadas com 15%de NaOH.

Na Tabela 4.6 e pelas Figuras 4.21 e 4.22, pode-se observar que as fibras submetidas ao tratamento de mercerização mostram os seguintes aspectos principais: i) A perda de peso em baixas temperaturas não foi substancialmente modificada pelo tratamento, o que sugere que o tratamento não modificou o caráter hidrofílico das fibras. ii) Na curva da piaçava bruta e da tratada com 2% de NaOH (Figura 4.23) nota-se a presença de um ombro ("pico tipo shouder") a 303 ºC . Conforme a concentração de NaOH aumenta, esse ombro vai sumindo e o pico principal vai ficando mais largo. Dessa forma, o tratamento realizado com 2% de NaOH atenuou o pico relativo à decomposição da hemicelulose, enquanto para o tratamento com 15% de NaOH, esse pico desapareceu completamente (Figura 4.24). Esse resultado está de acordo com o reportado por Ray *et al.* (2001), mostrando que o tratamento alcalino remove hemicelulose, causando assim, desfibrilação das fibras. Até 200^0C, praticamente não ocorre perda de material (as perdas de massa são pequenas, à exceção da perda de água), ou seja, até pelo menos essa temperatura, as fibras de piaçava são termicamente estáveis. iv)A temperatura de pico referente à decomposição da α-celulose diminuiu para 354ºC e 346ºC, respectivamente para os tratamentos com 2% de NaOH e 15% de NaOH. Esse comportamento também pode ser atribuído à remoção de hemicelulose, visto que a divisão das fibras em microfibrilas aumenta a área de superfície disponível

para a reação, favorecendo assim, o processo de degradação térmica. v) A partir de 400^0C ocorre degradação devido à quebra de ligações da protolignina (lignina nativa) (Paiva, 200). Esse fato leva à marcante perda de massa observada entre 300 e 400 ºC. vi) A perda de massa a 700^0C é semelhante para todas as amostras mercerizadas (em torno de 70 %), sendo que a quantidade de resíduo nessa temperatura é menor para a piaçava bruta do que para as fibras tratadas com NaOH.

Tabela 4.6-Perda de massa cumulativa (%) para as fibras de piaçava

Material	100^0C	200^0C	300^0C	400^0C	500^0C	700^0C
Piaçava bruta	8,32±1,05	8,81±1,21	18,59±0,87	59,86±1,0	68,72±0,83	76,59±2,55
Piaçava Me2%	9,19±0,07	9,94±0,065	20,75±0,37	57,16±0,12	64,4±0,02	70,29±0,01
Piaçava Me5%	9,16±0,24	10,09±0,3	20,67±0,32	56,88±0,09	63,92±0,07	69,63±0,09
Piaçava Me10%	8,88±0,64	9,88±0,69	20,55±1,28	57,56±1,31	64,45±1,32	69,36±1,60
Piaçava Me15%	9,03±0,36	10,28±0,12	19,78±0,53	57,82±1,25	64,9±1,08	70,48±0,85
Piaçava Acetilada	7,65±0,11	8,21±0,12	17,05±0,34	60,12±0,58	68,52±1,58	75,0±1,57
Piaçava Me15%+Ac	8,2±0,15	9,21±0,115	19,15±0,15	60,48±0,69	68,97±0,39	74,82±0,23

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam as curvas TG e DTG, respectivamente, para as fibras de piaçava brutas, mercerizadas com 15% de NaOH, das fibras mercerizadas com 15% de NaOH e em seguida acetiladas e parra as fibras apenas acetiladas. A Figura 4.27 foi colocada para uma melhor visualização da curva DTG das fibras de piaçava apenas acetiladas.

De acordo com a Tabela 4.6, a perda de massa a 100^oC é ligeiramente menor para as amostras submetidas ao tratamento de acetilação. Na realidade, não houve uma diferença significativa no primeiro pico (referente à perda de umidade) entre a fibra bruta e a acetilada (Figura 4.26), ou seja, aparentemente não ocorreu uma modificação muito significativa no comportamento hidrofílico das fibras submetidas aos tratamentos de mercerização (15% de NaOH) seguido de acetilação e nas fibras apenas acetiladas. Nota-se que a forma da curva DTG para a fibra apenas acetilada é muito semelhante à forma da curva DTG da fibra bruta (Figura 4.27). A presença de um estágio de decomposição da hemicelulose (entre 274ºC e 351ºC) e de um estágio de decomposição

da α-celulose (entre 354ºC e 451ºC), ocorrendo em faixas de temperaturas bastante semelhantes àquelas obtidas para as fibras brutas, mostra que o tratamento de acetilação parece não ter modificado significativamente o comportamento térmico das fibras de piaçava.

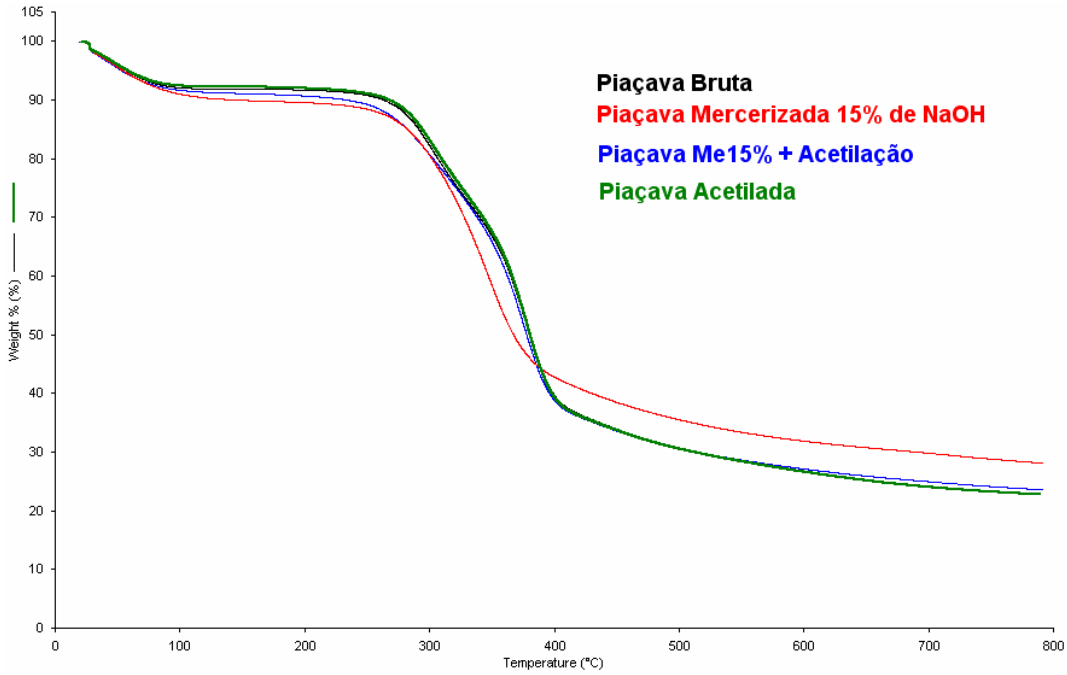


Figura 4.25-Curvas TG das fibras de piaçava brutas, das fibras mercerizadas com 15% de NaOH, das fibras mercerizadas com 15% de NaOH e em seguida acetiladas e das fibras apenas acetiladas.

Entretanto, o mesmo não ocorre com a curva DTG das fibras que foram mercerizadas com 15% de NaOH anteriormente ao tratamento de acetilação (Figura 4.26). Nesse caso, houve o aparecimento de um "ombro" a 296,56^{0}C, conforme pode ser observado na Figura 4.28. A piaçava bruta apresentou um pico na DTG a 303^{o}C, mas esse pico sumiu completamente na curva DTG das fibras tratadas com 15% de NaOH (Figura 4.26). Uma possível explicação para o surgimento desse "ombro" seria a perda de massa correspondente à eliminação do grupo acetila. Isso estaria de acordo com o que parece ter ocorrido nas fibras de bucha acetilada (seção 4.3.6).

Pela Tabela 4.6 nota-se que para as fibras brutas e para as fibras acetiladas, a perda de massa acumulada a 700^{0}C em torno de 75% é maior do que aquela apresentada pelas fibras tratadas com NaOH. Ou seja, o resíduo nessa temperatura é menor para as fibras brutas e para as fibras acetiladas.

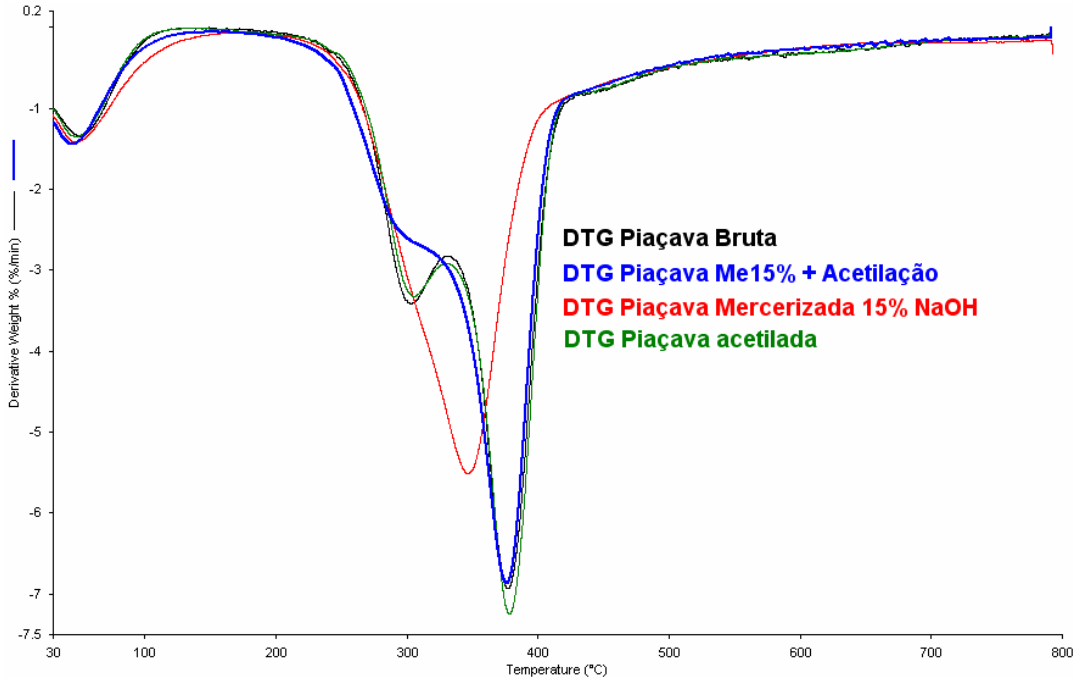


Figura 4.26-Curvas DTG das fibras de piaçava brutas, mercerizadas com 15% de NaOH, mercerizadas com 15% de NaOH e em seguida acetiladas e das fibras apenas acetiladas.

Embora tenha ocorrido um ligeiro decréscimo no percentual de perda de massa devido ao tratamento de acetilação, a diferença obtida foi muito pequena, sugerindo que o tratamento de acetilação não foi tão eficiente quanto o esperado. É possível que, devido à grande espessura das fibras de piaçava, em relação a outras fibras lignocelulósicas, o resultado tenha sido "mascarado" pela grande proporção de fibrilas internas no material analisado. O tratamento pode ter sido muito eficiente do ponto de vista superficial, mas quando as fibras foram moídas para o preparo da amostra, a parte central das fibras provavelmente não afetadas pela aceptilação e causaram uma alteração nos resultados ao aumentar a proporção de sinais relativos à celulose não tratada. Nesse caso é possível que a amostra não seja representativa da superfície da fibra tratada

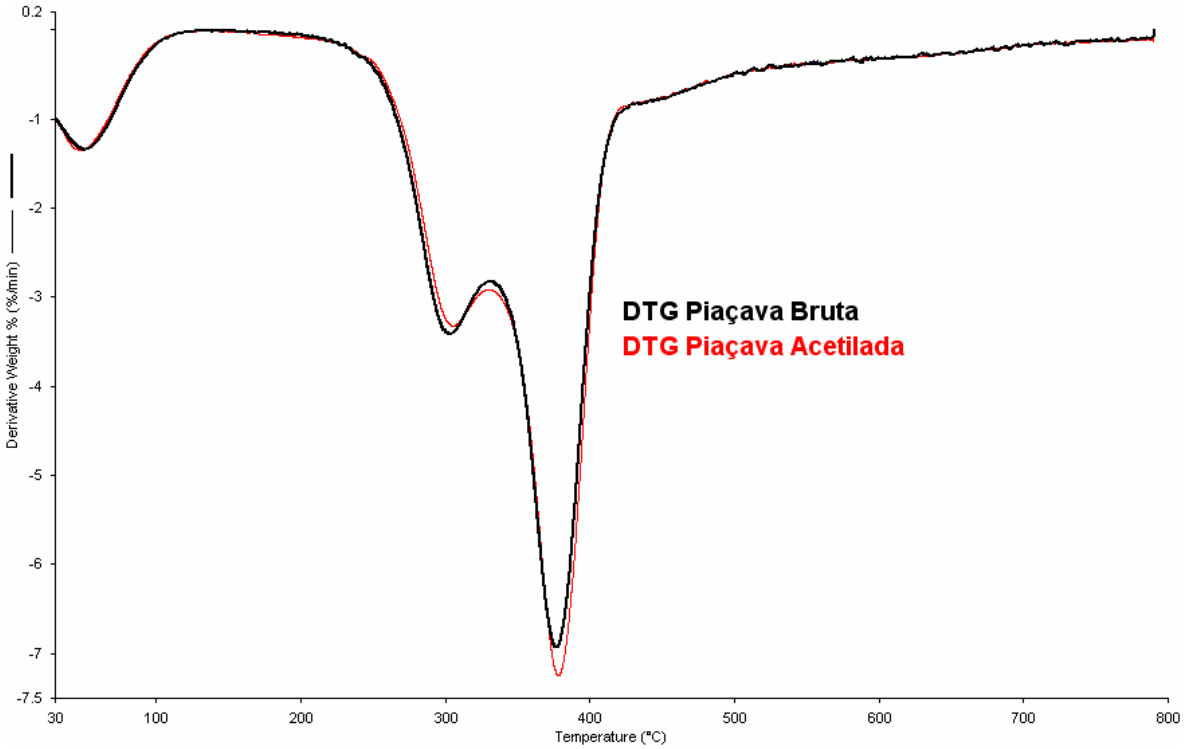


Figura 4.27-Curvas DTG para as fibras de piaçava brutas e para as fibras apenas acetiladas.

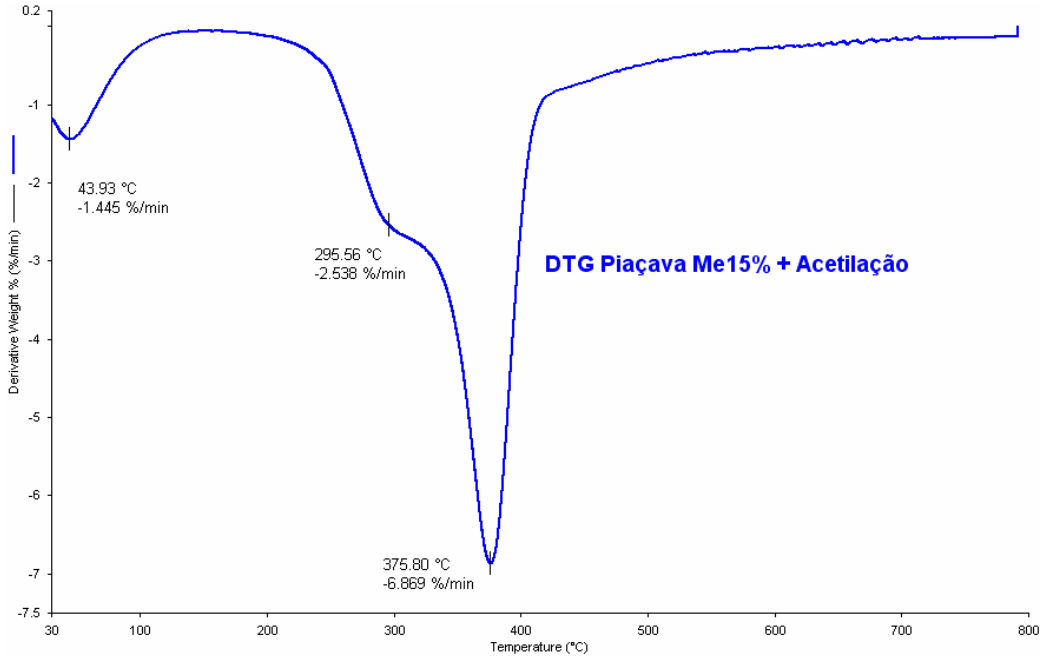


Figura 4.28- Curva DTG para as fibras de piaçava mercerizadas + acetiladas

4.1.7–Ensaio de Flexão

Os resultados dos ensaios de flexão (valores médios ± desvios-padrão) para os compósitos poliéster/piaçava, com os respectivos coeficientes de variação (CV, expressos em %), dado pela razão desvio-padrão/média (número entre parênteses), estão apresentados nas estão apresentados na Tabela 4.7. A introdução das fibras de piaçava reduziu a resistência à flexão da resina poliéster, mas, por outro lado, aumentou o módulo de elasticidade do material, tornando-o mais rígido, bem como alterou de modo significativo o modo de falha dos compósitos. Deve-se ressaltar que, dependendo do caso, valores de CV de até 25% são aceitáveis. Considerando que as propriedades das fibras naturais variam consideravelmente e que os compósitos foram fabricados manualmente, os valores encontrados são bastante aceitáveis.

Tabela 4.7-Ensaio de Flexão Para a Resina Poliéster Isoftálica 1005 e seus Compósitos Reforçados por Fibras de Piaçava.

Amostra	**Resistência à Flexão (MPa) CV(%)**	**Deformação* (%) CV(%)**	**Módulo de Elasticidade (MPa) CV(%)**
Resina Poliéster Iso 1005 (sem reforço)	81 ± 20,28 (25,04)	2,73 ± 0,77 (28,21)	3097 ± 24,58 (0,79)
Piaçava Iso 1005 Bruta	64 ± 6,67 (10,42)	7,06 ± 0,67 (9,49)	3510 ± 172,43 (4,91)
Piaçava Iso 1005 Me2%	58 ± 7,85 (13,53)	5,82 ± 0,77 (13,23)	3230 ± 147,41 (4,56)
Piaçava Iso 1005 Me5%	76 ± 11,53 (15,17)	6,62 ± 0,89 (13,44)	3807 ± 120,07 (3,15)
Piaçava Iso 1005 Me10%	68 ± 9,07 (13,34)	6,33 ± 0,70 (11,06)	3679 ± 273,35 (7,43)
Piaçava Iso 1005 Me15%	62 ± 6,89 (11,11)	6,00 ± 1,23 (20,05)	3706 ±122,88 (3,32)
Piaçava Iso 1005 Me15+Ac3h	67 ± 7,47 (11,15)	3,59 ± 0,47 (13,09)	3668 ± 234,46 (6,39)
Piaçava Iso1005 Ac3h	61 ± 7,44 (12,20)	6,31 ± 1,84 (29,16)	3623 ± 158,67 (4,38)

*Deformação a 40% da carga máxima.

Os dados apresentados na Tabela 4.7 podem ser melhor visualizados nas Figuras A1.1 a A1.3 (Anexo 1). Através do teste LSD de Fisher, com 5% de significância, verificou-se que o tipo de tratamento das fibras afeta a resistência à flexão, a deformação e o módulo de elasticidade. As Tabelas A1.1 a A1.3 (Anexo 1) apresentam o valor p para os vários pares de tipos de tratamento, indicando assim, qual tratamento é estatisticamente diferente do outro.

Os valores obtidos para o compósito reforçado por fibras brutas, fração volumétrica nominal de 22,5 %, estão de acordo com aqueles obtidos por Aquino (2003) que obteve valores de resistência à flexão variando de (54,68 ± 17,12) MPa a (73,20 ±13,90) Mpa em compósitos fabricados com resina poliéster ortoftálico e 30% de fibra piaçava bruta.

No presente trabalho, o valor de resistência à flexão para a fibra reforçada por piaçava bruta foi de (64 ± 6,67) MPa. Esse resultado é superior ao de alguns compósitos de poliéster reforçados por fibras lignocelulósicas encontrados na literatura (Boynard, 2000; Souza, 1997). Cabe ressaltar que esse valor é elevado, quando se comparam valores referentes a outras fibras brutas.

É possível que as protrusões ricas em silício (vistas no MEV-seção 4.1.3) facilitem a adesão da resina à fibra na matriz polimérica (Aquino *et al*., 2003). Por outro lado, a maioria dos tratamentos removeu parcialmente essas protrusões, deixando vazios em seu lugar. Também existe a possibilidade desses vazios facilitarem a penetração da resina, melhorando a adesão na interface fibra/matriz.

Em relação à fibra bruta, nota-se que os tratamentos com 5 e 10% de NaOH, assim como o tratamento com 15% de NaOH seguido por acetilação, aumentaram a resistência à flexão do compósito. O tratamento com 5% de NaOH foi o que mais contribuiu para esse aumento. O material que apresentou o mais baixo valor para a resistência à flexão foi o compósito reforçado por piaçava tratada com 2%. O único aumento estatisticamente significativo da tensão máxima de flexão, em relação ao compósito reforçado por fibras brutas, ocorreu para o compósito fabricado com piaçava tratada com 5% de NaOH (Tabela A1.1-Anexo 1).

O tratamento com NaOH remove hemicelulose e lignina (Gassan e Bledzki , 1999; Rong *et al*., 2001; Ray *et al*.,2001) da fibra fazendo com que as fibrilas de celulose fiquem mais expostas e abertas, aumentando assim, a área de superfície das

fibras e permitindo que haja uma maior molhabilidade das mesmas pela resina. Desse modo, o tratamento de mercerização faz com que haja um aumento da adesão mecânica na região da interface fibra /matriz do compósito (Ray *et al*., 2001; Mohanty *et al*., 2000).

Os resultados obtidos indicam, entretanto, que para as condições de tempo e temperatura usadas, a concentração ótima está acima de 2% e abaixo de 15%. Para 15% há redução em relação aos tratamentos com 5 e 10% e não se observa melhora em relação à fibra bruta.

Com respeito às fibras apenas acetiladas, nota-se um ligeiro decréscimo no valor da resistência à flexão do compósito em relação à fibra bruta. Comparando-se os resultados da análise química (lignina) da piaçava acetilada (seção 4.1.2) com os resultados obtidos pelo TGA, é possível inferir que o tratamento de acetilação não alterou significativamente a composição química da piaçava. A acetilação de fibras lignocelulósicas é realizada com o intuito de tornar as fibras mais hidrofóbicas, aumentando assim, a afinidade com as resinas poliméricas normalmente empregadas nos compósitos. No tratamento de acetilação, ocorre uma substituição total ou parcial dos grupos hidroxilas da celulose por grupos acetila, tornando as fibras menos higroscópicas (Bledzki e Gassan, 1999; Calado *et al*., 2000; Calado *et al*., 2003; Joseph, K *et al.* 1996; Nair *et al*., 2001; Chand *et al*., 1989; Tserk *et al*., 2004).

Pelos resultados obtidos nos ensaios de infravermelho (seção 4.1.4) e pelo TGA (menor perda de massa a 150^{o}C em relação à fibra bruta), observou-se que o tratamento de acetilação aparentemente tornou as fibras de piaçava mais apolares. Entretanto, por outro lado, esse tratamento reduziu o valor de resistência à tração da fibra de piaçava (seção 4.1.5). Assim, os valores do ensaio de flexão refletem essa perda de resistência das fibras.

Os compósitos reforçados por fibras de piaçava apenas acetilada e os tratados com 15% de NaOH seguido de acetilação apresentaram um modo de fratura mais frágil do que os compósitos reforçados por piaçava bruta e piaçava mercerizada. Isso pode indicar uma maior adesão na interface fibra/matriz desses compósitos. É possível que esses tratamentos tenham fragilizado ligeiramente as fibras reduzindo assim, os valores de resistência à flexão. Parece haver uma "competição" entre a degradação da fibra e a melhoraria da adesão na interface fibra matriz durante os tratamentos.

O compósito tratado com 15% de NaOH + acetilação foi o que apresentou a menor deformação e o comportamento mais frágil. É muito comum realizar-se o tratamento com NaOH antes da acetilação, tendo em vista que com a mercerização, as fibrilas de celulose ficam mais expostas tornando a acetilação mais eficiente (Da Luz *et al.* 2002.; Costa, 1997; Martins *et al*., 1999; Calado *et al*., 2003; Calado *et al*. 2000, Martins *et al*., 2002, Bisanda e Ansel, 1991). Conforme mencionado anteriormente, o tratamento de mercerização remove hemicelulose e lignina fazendo com que as fibrilas de celulose fiquem mais expostas. Assim, nas fibras previamente tratadas com NaOH, a solução de acetilação reagirá de maneira mais efetiva com as hidroxilas da celulose fazendo com que o tratamento seja mais eficiente. Nota-se que o compósito reforçado pela fibra mercerizada + acetilada apresentou um valor de resistência à flexão ligeiramente maior do que o reforçado pela fibra apenas acetilada. Dessa forma, é possível que o compósito mercerizado + acetilado possua uma interface mais forte do que o apenas acetilado, pois a maior quantidade de hidroxilas expostas pela mercerização, pode ter contribuído para um maior grau de substituição durante o tratamento de acetilação, o que contrabalançou a perda de resistência da fibra devido à acetilação pura.

As Figuras 4.29 e 4.30 mostram as curvas de tensão de flexão x deslocamento (mm) para a resina poliéster pura e para os compósitos de piaçava, respectivamente.

A resina pura apresentou comportamento totalmente frágil (Figura 4.29). A introdução das fibras de piaçava mudou completamente o modo de fratura do material. Os compósitos apresentaram uma fratura mais controlada, com aumento significativo da energia absorvida no processo de fratura, ou seja, as fibras de piaçava desviaram as trincas, houve uma maior deformação do material, sendo que os corpos de prova não romperam de maneira catastrófica (não houve separação em dois ou mais pedaços) .

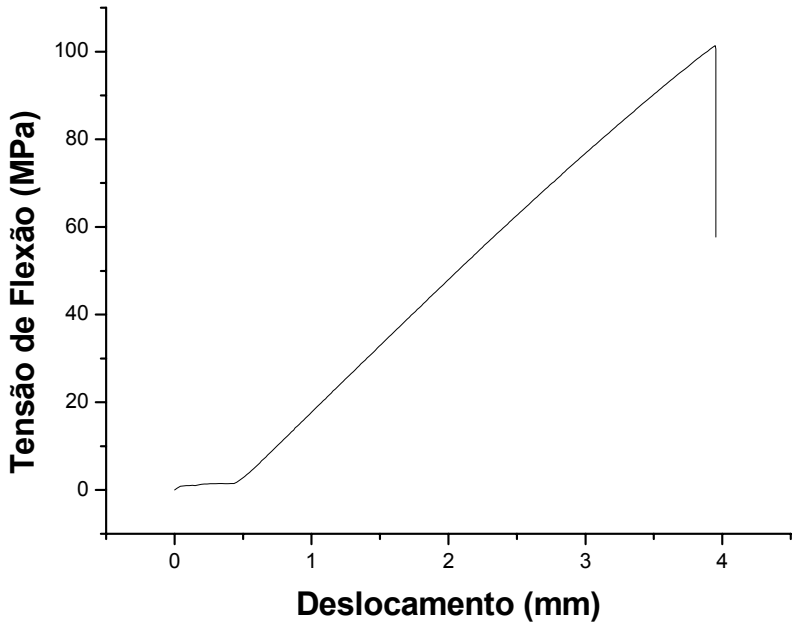


Figura 4.29 Curva tensão de flexão (MPa) x deslocamento (mm) para a resina poliéster 1005 pura.

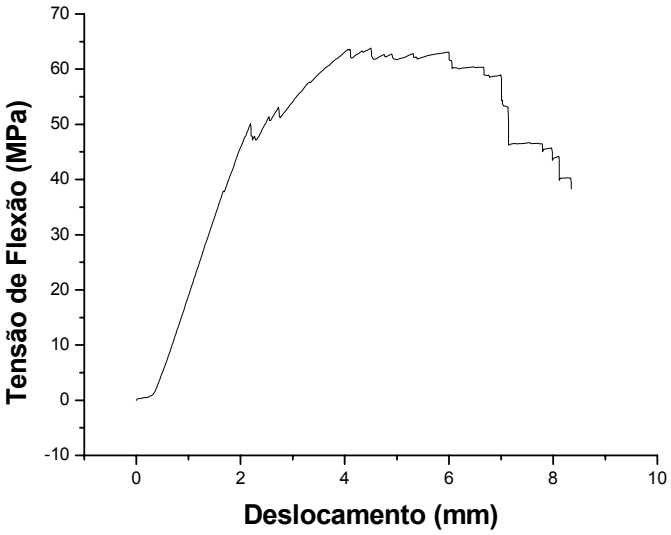


Figura 4.30- Curva tensão de flexão (MPa) x deslocamento representativa dos compósitos de piaçava.

De acordo com o método LSD de Fisher, os compósitos reforçados com fibras tratadas com 2% de NaOH e 15% de NaOH+ acetilação foram os que apresentaram uma diferença estatisticamente significativa, em relação ao compósito reforçado por piaçava bruta, na deformação do material (Tabela A1.2-Anexo1).

Quanto menor é a adesão na interface fibra / matriz, maior quantidade de energia é requerida para a fratura. O compósito reforçado por fibra bruta foi o que apresentou a maior deformação, sendo que o compósito reforçado por fibras mercerizadas + acetiladas apresentou a menor deformação e uma curva com fratura menos controlada e com menor absorção de energia. Dessa forma, pode-se inferir que o tratamento de mercerização + acetilação foi o que apresentou a interface mais forte. Assim sendo, parece que esse tratamento foi o mais eficiente com relação ao aumento da adesão na interface fibra-martriz. Como o aumento da resistência à flexão desse compósito ficou apenas um pouco acima da resistência do compósito reforçado pela fibra bruta, é possível que o tratamento mercerização + acetilação tenha comprometido a resistência mecânica das fibras. Ou seja, por um lado, houve uma melhora na adesão da interface fibra / matriz, mas por outro lado, a resistência da fibra pode ter sido comprometida. A contribuição do tratamento mercerização + acetilação não está, portanto, atingindo todo o seu potencial. Seria interessante reduzir os tempos de tratamento e/ou variar as concentrações da solução de acetilação e talvez da mercerização com o objetivo de atingir o tempo ideal no qual haja uma melhora da adesão interfacial sem que ocorra a diminuição das propriedades mecânicas das fibras.

Todos os tratamentos, exceto a mercerização com 2% de NaOH, contribuíram para um aumento do módulo de elasticidade, sendo que o tratamento com 5% de NaOH foi o único que apresentou um aumento estatisticamente significativo (Tabela A1.3 – Anexo 1). Isso mostra que esse tratamento aumentou a rigidez do compósito.

Pode-se concluir que o tratamento com NaOH alterou a interface fibra/matriz, sendo que a concentração de 5% de NaOH foi a que mais contribuiu para o aumento da resistência à flexão entre todos os compósitos de piaçava. Os tratamentos de acetilação e mercerização + acetilação aparentemente contribuíram para uma melhora da adesão na interface fibra-matriz, porém deterioraram ligeiramente as fibras, não contribuindo assim, para um aumento das propriedades mecânicas dos compósitos..

Dessa forma, os tratamentos contribuíram para uma melhora na adesão na interface fibra-matriz, porém estudos futuros devem ser realizados com o intuito de se estabelecer tempos e concentrações ideais, tal que haja contribuição da interface sem o comprometimento das propriedades das fibras.

4.1.8 – Ensaio Dinâmico-Mecânico (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas têm sido amplamente empregadas para investigar a estrutura e o comportamento viscoelástico de materiais poliméricos, a fim de determinar a rigidez e as características de amortecimento desses materiais. Quando um polímero é reforçado por fibras, as interações na interface fibra /matriz também podem ser inferidas através do DMA. Deve-se ressaltar que, essa técnica têm sido bastante utilizada em compósitos reforçados por fibras sintéticas com o objetivo de investigar o efeito de agentes de acoplamento, de compatibilizantes, da adição de cargas, etc, na interface fibra/matriz dos compósitos. Entretanto, não há na literatura uma grande quantidade de estudos similares realizados em compósitos reforçados por fibras naturais Mohanty *et al.* (2006).

As interações interfaciais em um compósito podem ser complexas, pois a camada de polímero em contato com a superfície da fibra possui propriedades diferentes do restante da matriz devido às interações que ocorrem na interface fibra/matriz, causadas pela imobilização das cadeias poliméricas, por forças eletrostáticas ou mesmo por ligações químicas, bem como pela presença de tensões internas, vazios ou micro-trincas na interface (Mohanty *et al*., 2006).

A Tabela 4.8 apresenta os valores de tanδ e Tg para a resina pura e para os compósitos. Observa-se que a resina pura tem um valor de tanδ significativamente maior que os valores apresentados pelos compósitos (Tabela A1.4-Anexo 1). Esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos na literatura (Ray *et al*. 2002; Keusch *et al*. , 1999; Joseph, P.V. *et al*., 2003; Saha, A. *et al*., 1999) e pode ser associado ao fato de que a incorporação das fibras na matriz polimérica restringe a mobilidade das cadeias macromoleculares na vizinhança das fibras (Joseph, P.V.*et al.,* 2003). Ocorre, assim, um aumento dos valores do módulo de armazenamento e conseqüentemente há redução dos valores de tanδ. O fato dos compósitos apresentarem menor quantidade de matriz por volume para dissipar a energia vibracional também contribui para que os valores de tanδ nesses materiais sejam menores.

Segundo Nair *et al.* (2001), o comportamento de amortecimento de um compósito na região de transição é governada por: i) relaxação mecânica da matriz e da fibra; ii) a interface entre a fibra e a matriz; iii) tamanho e quantidade de fibra. Em temperaturas próximas à Tg da matriz, as cadeias moleculares possuem alta

flexibilidade e o amortecimento do compósito é causado principalmente pela matriz.

Tabela 4.8 – Valores de tan δ e Tg para a Resina Poliéster sem Reforço e seus Compósitos

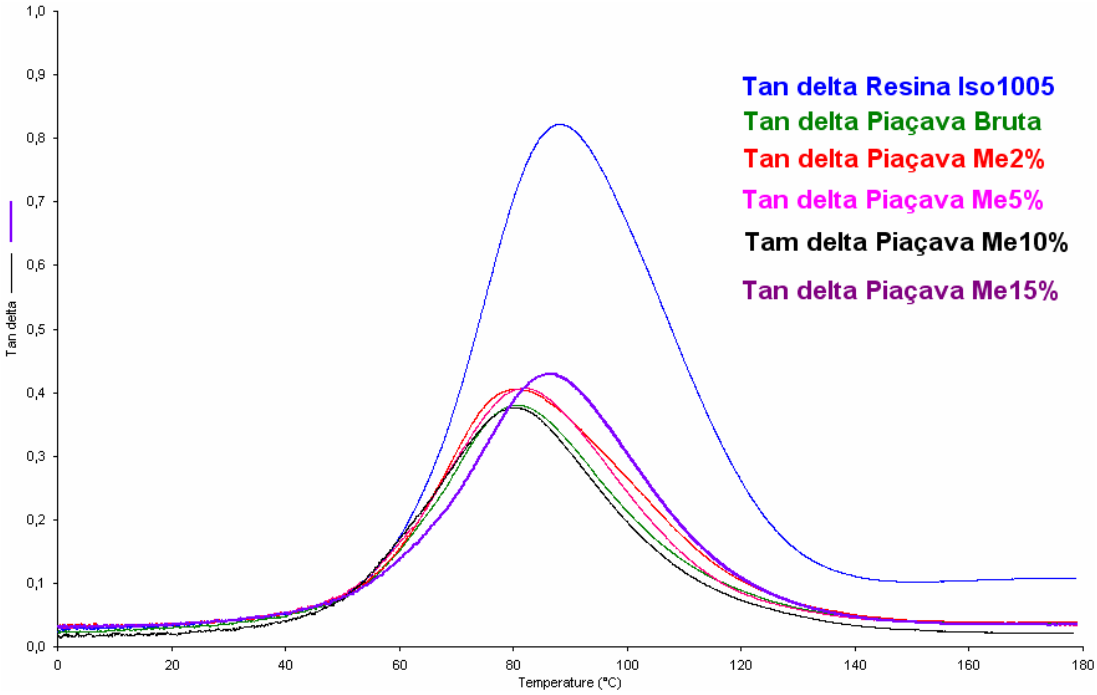
Material	**tan δ**	CV* (%)	Tg (^{0}C)	CV* (%)
Poliéster Isoftálico 1005	0,826 ± 0,022	2,66	88,38 ± 1,54	1,74
Piaçava Bruta	0,397 ± 0,085	21,41	80,80 ± 0,52	0,64
Piaçava Me2% NaOH	0,410 ± 0,028	6,83	80,30 ± 1,98	2,47
Piaçava Me5% NaOH	0,408 ± 0,017	4,17	81,89 ± 0,46	0,56
Piaçava Me10% NaOH	0,408 ± 0,023	5,64	81,04 ± 0,67	0,83
Piaçava Me15% NaOH	0,430 ±0,029	6,74	86,48 ± 0,89	1,03
Piaçava acetilada	0,395±0,054	13,67	77,83 ± 0,87	1,12
PiaçavaMe15%+Acetilação	0,409 ± 0,051	12,47	82,15 ± 0,57	0,68

* Coeficiente de variação.

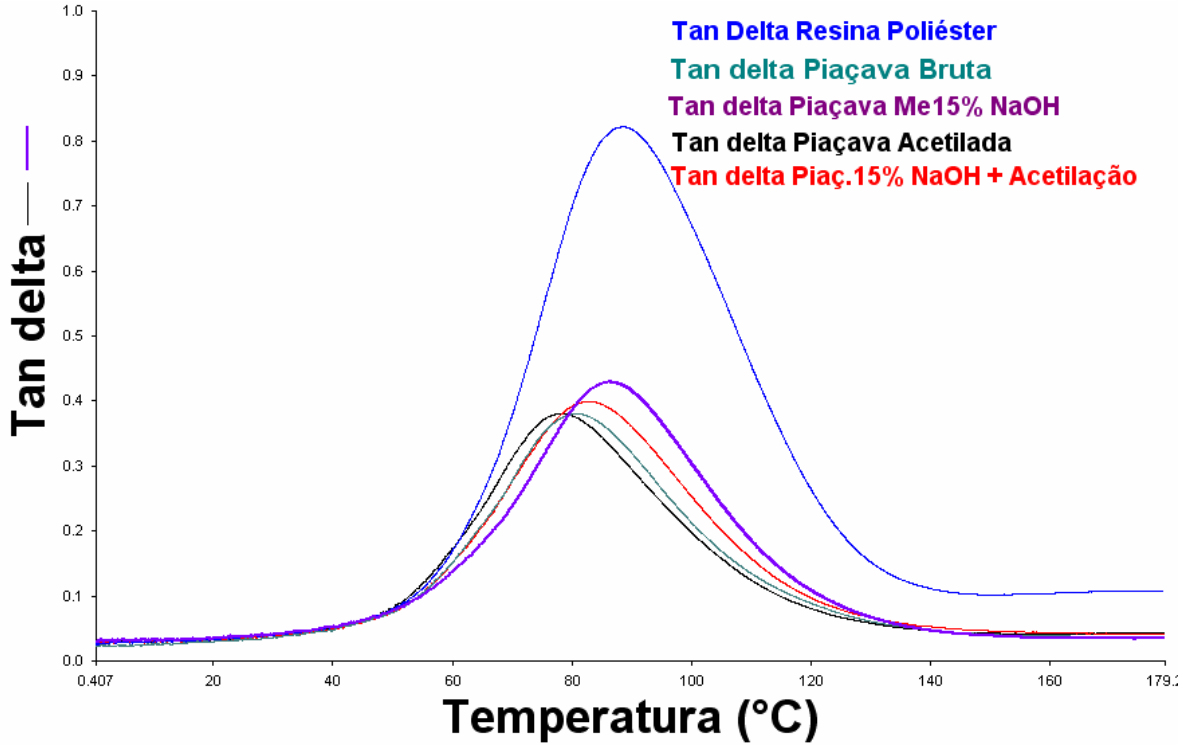
A intensidade do pico de tan δ tem sido relacionada às propriedades de impacto do material (Saha *et al.,* 1999; Pothan *et al*., 2003). A área e a altura do pico são indicativos da energia absorvida pelo sistema (Pothan *et al*., 2003) e quanto menor é a intensidade do pico de tanδ menor é a energia dissipada. Um material com pobre adesão na interface fibra-matriz dissipará maior quantidade de energia do que um material com boa adesão interfacial. Dessa forma, pode-se inferir que um compósito com boa adesão na interface fibra-matriz possuirá uma altura de tanδ menor que de um compósito com fraca adesão interfacial (Aziz *et al*., 2004 .; Mohanty *et al* , 2005; Pothan. *et al*., 2003). Aziz *et al*. (2004) obsevaram que o tratamento de fibras de kenaf reduziu a altura do pico de tanδ em compósitos poliéster / kenaf.

A Tabela A1.4 (Anexo 1) mostra que não existe diferença estatisticamente significativa (5% de significância) entre os tratamentos com relação ao valor de tanδ, apenas entre a resina pura e os compósitos.

A Figura 4.31 mostra as curvas de tanδ obtidas para a resina poliéster sem reforço e para os diversos compósitos piaçava /poliéster analisados.



(a)



(b)

Figura 4.31 – Variação da curva de tanδ em função temperatura. (a) Fibras brutas e mercerizadas com NaOH; (b) Brutas, mercerizadas com 15% de NaOH, acetiladas e tratadas com 15% de NaOH +acetilação.

Na Tabela 4.8 também estão listados os valores da temperatura de transição vítrea, calculados a partir do pico de tanδ. Pode-se observar que a incorporação das fibras reduziu significativamente a Tg dos compósitos em relação ao valor da resina sem reforço (Tabela A1.5-Anexo 1). Esse comportamento não era esperado, pois na grande maioria das vezes, a introdução das fibras na matriz polimérica aumenta a Tg do material (Idicula *et al*., 2004). Nair *et al*. (2001) observam uma redução no valor da Tg com a introdução de fibras de sisal em matriz de poliestireno. Esse efeito foi atribuído à presença de solvente residual no compósito. Pothan *et al*. (2003) verificaram que a introdução de menos de 30% de fibra de banana em matriz poliéster reduziu o valor da Tg (em relação ao poliéster), mostrando que a baixa fração volumétrica teve apenas um efeito plastificante. Entretanto, a adição de 40% de fibra aumentou o valor da Tg do compósito mostrando a capacidade da fibra atuar como reforço. Ray *et al.* (2002) observaram um decréscimo no valor da Tg (de tanδ) com o aumento do teor de fibras de juta em matriz éster - vinílica. Na realidade Ray e colaboradores, verificaram a presença de dois picos nessa região. O primeiro pico decresceu com o aumento do teor de juta, porém, o segundo pico permaneceu inalterado. Wilage *et al.* (2003) observaram um pequeno aumento na Tg (1-3 (^{o}C)) quando introduziram fibras de linho em matriz de polipropileno.

O efeito da introdução das fibras na resina, assim como o efeito dos tratamentos na intensidade do pico de tanδ e na Tg do material podem ser melhor visualizados através das Figuras 4.32 e 4.33.

No presente trabalho, provavelmente a fração volumétrica utilizada não foi suficientemente grande para causar um aumento na Tg do material. Deve-se ressaltar que Pothan *et al.* (2003) observaram que a introdução das fibras possui uma maior capacidade de reduzir a altura do pico de tanδ do que de deslocar o valor da Tg.

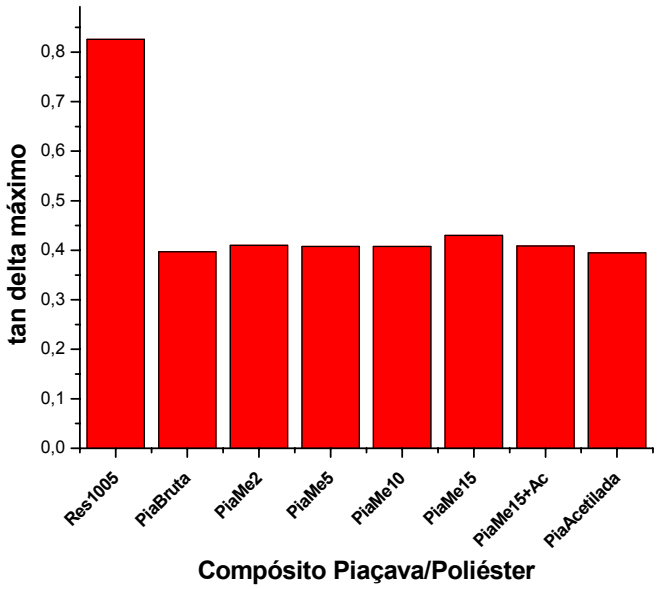


Figura 4.32 – Intensidade de tanδ para a resina poliéster pura e para os compósitos piaçava / poliéster.

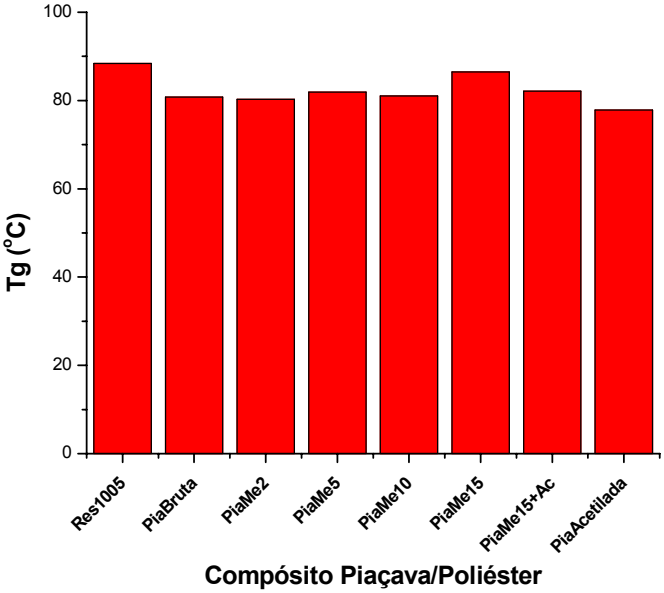


Figura 4.33 – Tg para a resina poliéster pura e para os compósitos piaçava / poliéster

Através do método LSD de Fisher (Tabela A1.5-Anexo 1), observou-se um aumento estatisticamente significativo no valor da Tg para o compósito mercerizado com 15% de NaOH, em relação ao compósito fabricado com fibra bruta. Isso indica um

possível aumento da adesão na interface fibra/matriz com o tratamento alcalino (15% de NaOH). Por outro lado, percebe-se que ocorreu uma diminuição significativa na Tg do compósito reforçado pela fibra acetilada.

As Figuras A1.4 e A1.5 (Anexo 1) mostram os valores de intensidade máxima de tanδ e da Tg em função do tipo de compósito fabricado.

Na Figura 4.34, estão mostradas as curvas de E´e E´´obtidas para a resina poliéster sem reforço e para os diversos compósitos reforçados por fibras de piaçava brutas ou tratadas com NaOH. As curvas de E' e E'' para as fibras acetiladas estão apresentadas na Figura 4.35. Os valores de E´ obtidos em diferentes temperaturas – a saber: 30 ^{0}C, 160^{0}C e nas temperaturas em que o módulo de perda é máximo (E'' máx) e a tanδ é máxima (tanδ máx) – estão listados na Tabela 4.9 e nos gráficos das Figuras A1.6 a A1.9 (Anexo1).

De acordo com os dados na Tabela 4.9, e conforme destacado nas Figuras 4.34 a 4.36, nota-se que os valores do módulo de armazenamento (E') na temperatura ambiente (30^{o}C) aumentam gradativamente para os compósitos com fibras tratadas em relação ao compósito com fibra bruta, até a concentração de 10% de NaOH, havendo tendência de queda quando as fibras foram tratadas com 15 % de NaOH. Entretanto, de acordo com o método LSD de Fisher LSD, o único tratamento que aumentou significativamente o valor de E' (30^{o}C) foi o de mercerização com 10% de NaOH Tabela A1.6 (Anexo1). Aumentos nos valores de E' estão associados a uma melhor adesão na interface fibra/matriz de compósitos (Aziz e Ansell, 2003a; Aziz e Ansell, 2033b; Nair *et al*., 2001; Ray *et al*., 2002; Idicuila *et al*., 2005; Mohanty et al., 2006)

Conforme mostrado nos itens 4.1.2, 4.1.4 e 4.1.6 o tratamento com NaOH removeu lignina e muito provavelmente hemicelulose deixando as fibrilas de celulose mais expostas, aumentando a área de superfície e facilitando a penetração da resina na superfície das fibras. É possível que o tratamento com 15 % de NaOH tenha deteriorado as propriedades mecânicas das fibras, conforme mostram resultados anteriores, o que levou a um menor valor de E' a 30^{o}C, em relação ao compósito reforçado pelas fibras tratadas com 10% de NaOH.

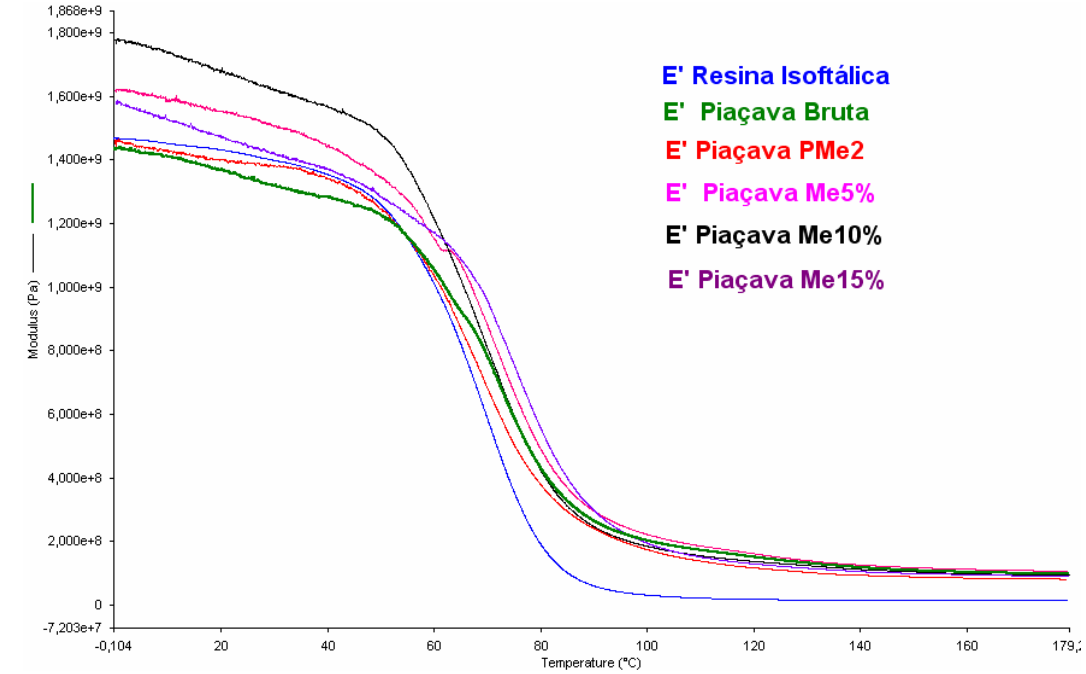
Os tratamentos de acetilação também elevaram os valores de E' em relação à fibra bruta, sendo que o tratamento de mercerização com 15% de NaOH + acetilação parece ter sido mais eficiente do que o tratamento de apenas acetilação. Aparentemente esses

compósitos foram os que apresentaram maior adesão na interface fibra-matriz embora o maior valor de E' a 30^{o}C tenha ocorrido para a fibra mercerizada com 10% de NaOH.

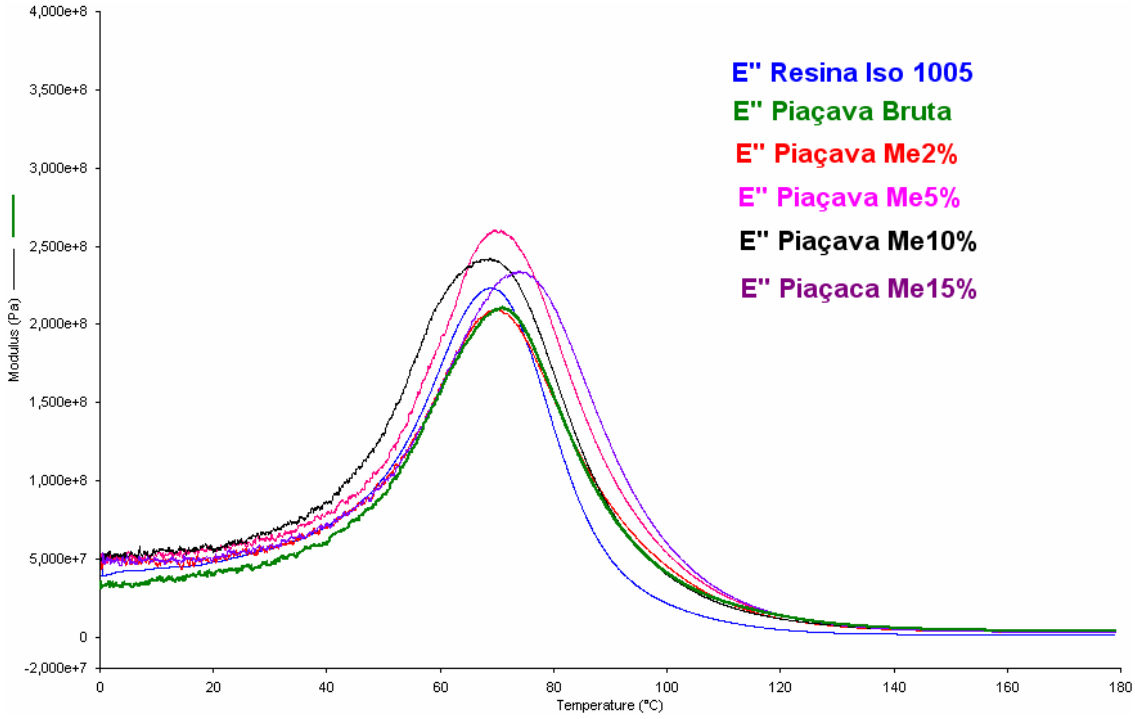
Embora o tratamento de acetilação tenha tornado as fibras mais hidrofóbicas, provavelmente prejudicou as propriedades mecânicas das fibras, conforme mostrado no item 4.1.5. Seria interessante ajustar o tempo do tratamento de acetilação para que a fibra fique menos hidrofílica sem prejudicar as propriedades da fibra. Seria interessante também, em trabalho futuro, mercerizar as fibras com 5 e 10% de NaOH antes do tratamento de acetilação.

Tabela 4.9 – Valores de E' (MPa) para Resina Poliéster e Seus Compósitos

E' (MPa)				
Material	E'(30^{o}C) (CV%)	E'(160^{o}C) (CV%)	E'(E''máx) (CV%)	E'(tanδ máx) (CV%)
Resina pura	1398 ± 240 (17,17)	16 ± 1 (6,25)	674 ± 77 (11,42)	69 ± 6 (8,70)
Bruta	1320 ± 43 (3,26)	104 ± 21 (20,19)	767 ± 57 (7,43)	412 ± 110 (26,70)
Me 2%	1380 ± 106 (7,68)	85 ± 12 (14,12)	707 ± 57 (8,06)	374 ± 61,01 (16,13)
Me 5%	1507 ± 96 (6,37)	113 ± 11 (9,73)	869 ± 61 (7,02)	439 ± 37 (8,43)
Me10%	1621 ± 145 (8,95)	99 ± 3 (3,13)	909 ± 106 (11,66)	393 ± 54 (13,74)
Me15%	1419 ± 139 (9,80)	96 ± 9 (9,38)	789 ± 103 (13,06)	358 ± 55 (15,36)
Piaçava acetlilada	1378 ± 116 (8,42)	118 ± 28 (23,73)	816 ± 54 (6,62)	445 ± 64 (14,38)
Piaçava Me15% + Acetilação	1506 ± 143 (9,50)	98 ±12 (12,25)	859 ± 59 (6,87)	404 ± 101 (25,00)

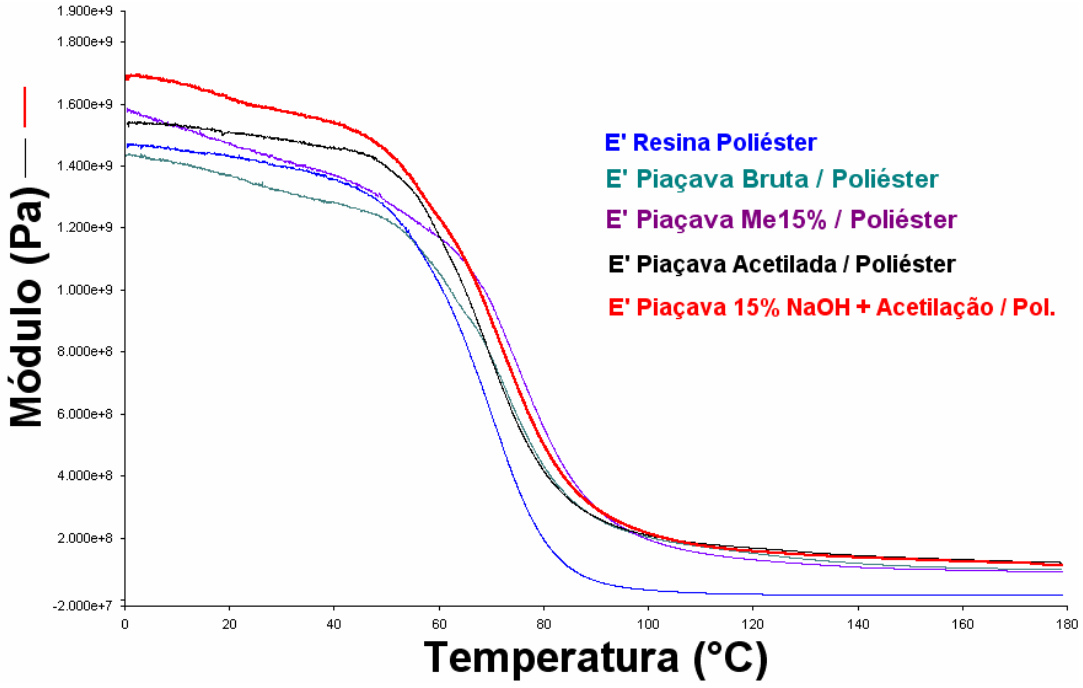


(a)

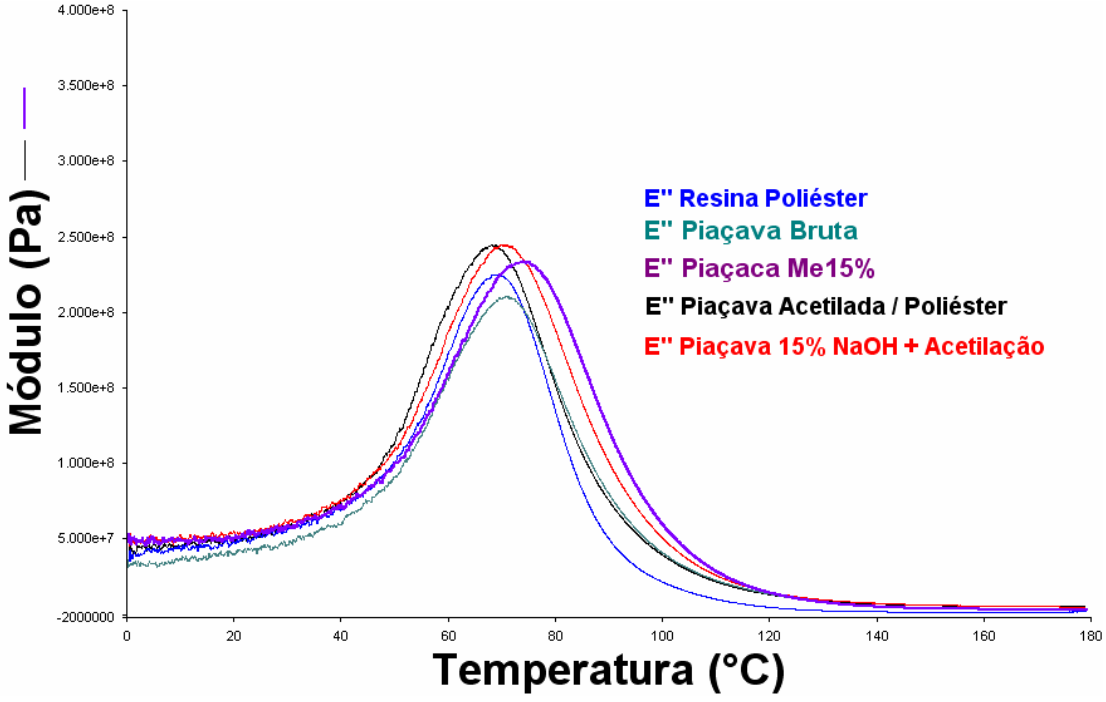


(b)

Figura 4.34 – Comportamento dinâmico-mecânico da resina poliéster sem reforço e de seus compósitos: a) módulo de armazenamento, E´; b) módulo de perda, E´´.



(a)



(b)

Figura 4.35 –Comportamento dinâmico-mecânico da resina sem reforço e de seus compósitos (fibras brutas / tratadas com 15% de NaOH / apenas acetiladas / Me15% +acetiladas): a) módulo de armazenamento, E'; b) módulo de perda, E''.

Essa mesma tendência de aumento nos valores de E' para os compósitos tratados foi observada na temperatura na qual E'' é máximo. Conforme mostrado na Figura

4.34 b, a temperatura onde E'' é máximo é inferior a Tg dos compósitos (Tabela 4.9). Embora o único aumento estatisticamente significativo (Tabela 1.7-Anexo 1) tenha ocorrido para o tratamento com 10% de NaOH, pode-se inferir que para valores de E' abaixo da Tg, na região elástica do material, todos os tratamentos aumentaram ligeiramente o valor de E' dos compósitos.

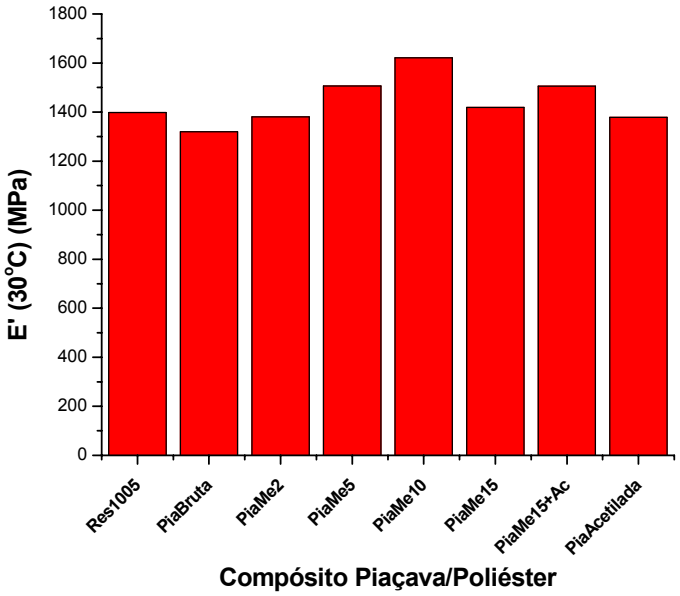


Figura 4.36 – Comparação dos valores de E' a 30 ^{0}C para a resina poliéster isoftálica sem reforço e para os compósitos reforçados por fibras de piaçava.

Os valores de E' obtidos a 160 ^{0}C e na temperatura na qual tan δ é máxima mostram um comportamento diferente em relação aos valores de E' abaixo de Tg. Conforme mostrado na Tabela 4.9, para essas temperaturas, o valor do módulo de armazenamento dos compósitos é significativamente superior ao valor referente à resina sem reforço e, basicamente, não se observou qualquer efeito dos tratamentos, quando se comparam os valores obtidos para os compósitos com fibras tratadas com NaOH e o compósito com fibras brutas (Tabelas A 1.8 e A1.9-Anexo 1).

Como nessa temperatura a resina possui comportamento viscoso, provavelmente quem controla o processo são as fibras que ainda estão no regime elástico, ou seja, o valor de E' estaria diretamente relacionado à fração volumétrica das fibras. Pothan *et al*. (2003) mencionam que em altas temperaturas qualquer molécula de água aderida à superfície da fibra terá evaporado, fazendo assim com que a fibra fique mais rígida.

Esse fato contribuiria para um aumento do módulo. A Figura 4.37 apresenta um gráfico de barras para E' a 160 ^{0}C.

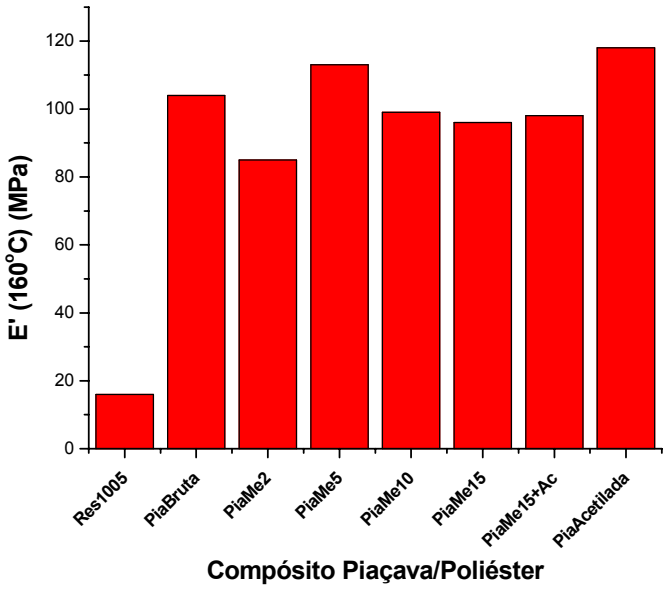


Figura 4.37-– Comparação dos valores de E' a 160 ^{0}C para a resina poliéster isoftálica sem reforço e para os compósitos reforçados por fibras de piaçava.

A Figura 4.38 e a Tabela 4.10 mostram os valores máximos do módulo de perda (E''), o qual representa a resposta viscosa do material e, portanto, é bastante sensível aos movimentos moleculares (Pothan *et al.,* 2003). O valor de E'' está diretamente relacionado à energia dissipada pelo material.

Tabela 4.10-Valores de E'' e Temperaturas nas quais E'' é Máximo para a Resina Pura e para os Compósitos de Piaçava.

Amostra	**E''máx (MPa)**	**CV* (%)**	**Temperatura (ºC) (E'' máx)**	**CV* (%)**
Poliéster 1005	230 ± 24,41	10,61	69,00 ± 1,81	2,62
Piaçava Bruta	215 ±16,91	7,87	70,73 ± 2,04	2,88
Piaçava Me2% NaOH	212 ± 14,76	6,96	69,34 ± 1,96	2,83
Piaçava Me5% NaOH	262 ± 11,80	4,50	70,42 ±1,34	1,90
Piaçava Me10% NaOH	246 ± 19,07	7,75	68,14 ± 2,68	3,93
Piaçava Me15% NaOH	237 ± 28,20	11,90	74,24 ± 2,06	2,78
Piaçava acetilada	245 ± 20,98	8,56	68,31 ± 0,54	0,79
PiaçavaMe15%+Acetilação	246 ± 8,65	3,52	70,2 3 ± 2,10	0,30

*Coeficiente de variação.

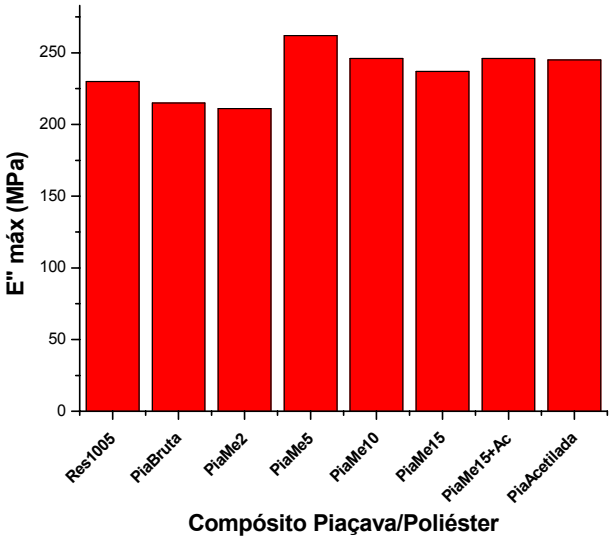


Figura 4.38 – Valores de E'' para a resina sem reforço e para os compósitos de piaçava.

Conforme se pode observar há um aumento estatisticamente significativo (Tabela A1.10-Anexo1) no valor de E'' em relação ao valor da resina sem reforço, para os compósitos tratados com 5 e 10% de NaOH bem como para o acetilado e para o mercerizado+acetilado. O aumento de E'' (magnitude do pico) também foi observado para outros compósitos (RAY *et al.* 2002) e foi associado a uma melhor interação interfacial entre a fibra e a matriz. Ray e seus colaboradores obtiveram um aumento significativo nos valores de E'' em compósitos fabricados com matriz éster-vinílica e reforçados por fibras de juta tratadas com solução alcalina. Assim sendo, os resultados mostrados na Figura 4.38 poderiam indicar que todos os tratamentos (com exceção do tratamento com 2% de NaOH) estão melhorando as interfaces entre as fibras de piaçava e a resina poliéster isoftálica. Por outro lado, Aziz e Ansell (2003b) observaram que o tratamento de fibras de cânhamo e kenaf com solução alcalina reduziu os valores de E'' em compósitos fabricados com óleo de mamona e relacionaram esse fato a uma maior adesão na interface fibra/matriz dos compósitos tratados, em relação aos compósitos reforçados por fibras brutas. Mohanty *et al.*(2006) reportaram uma redução de E'' na temperatura de relaxação γ e um aumento desse valor na temperatura de relaxação α para compósitos de polietileno de alta densidade reforçados por fibras de juta modificadas com polietileno enxertado com anidrido maleico (MAPE). Esse comportamento foi relacionado a uma maior adesão na interface fibra/matriz do compósito tratado, em relação ao compósito não tratado.

Pela Tabela A1.11 do Anexo 1, nota-se que, não houve uma variação estatisticamente significativa nos valores de temperatura onde E'' é máximo (Tabela 4.10). Ou seja, aparentemente a introdução das fibras nos compósitos e os tratamentos não parecem ter afetado significativamente essa temperatura. As Figuras A1.10 e A1.11 (Anexo 1) apresentam os gráficos de E''máx e temperatura em E''máx em função dos tipos de compósitos.

4.1.9 – Conclusão dos Resultados para a Piaçava e seus Compósitos

Os resultados dos ensaios dinâmico-mecânicos mostram que o tratamento superficial das fibras de piaçava com NaOH melhoram a interação das fibras com a resina poliéster isoftálica. Porém, os resultados indicam que o aumento da interação interface-matriz não é alto. De acordo com os resultados obtidos tanto para o módulo de armazenamento quanto para o módulo de perda, o tratamento com 10% de NaOH foi o mais eficiente.

Os resultados indicam ainda que as modificações trazidas pelo tratamento só foram efetivas na região abaixo da temperatura de transição vítrea. Acima de Tg os resultados obtidos indicam que a mobilidade da estrutura macromolecular do polímero é fortemente restrita pela presença das fibras, mas não houve diferença de comportamento entre os compósitos com fibras tratadas e o compósito com fibras brutas.

A introdução das fibras de piaçava na matriz poliéster isoftálica mudou completamente o modo de fratura do compósito. A fratura mudou de totalmente frágil para menos frágil e mais controlada.

Aparentemente todos os tratamentos aumentaram a adesão na interface fibra-matriz dos compósitos piaçava / poliéster isoftálico. Dessa forma, houve uma tendência de aumento da resistência à flexão e nos módulos de armazenamento e perda dos compósitos reforçados por fibras tratadas com teores iguais ou maiores que 5% de NaOH e 15% de NaOH + acetilação.

Em trabalhos futuros seria interessante modificar alguns parâmetros como tempo, temperatura e concentração de reagentes, assim como aumentar a fração volumétrica das fibras.

4.2-Fibras de Curauá (*Ananas erectifolius*)

Nesta seção, estão apresentados primeiramente os resultados obtidos nas fibras de curauá com os diferentes tratamentos, através dos ensaios de infravermelho, TGA e MEV, mostrando as alterações sofridas pelas fibras tratadas, em relação às fibras brutas. Posteriormente, são os resultados do ensaio de flexão dos compósitos reforçados com as fibras de curauá brutas e submetidas aos diversos tratamentos.

4.2.1 - Dosagem de Material Extraído Após Tratamentos

As fibras de curauá foram primeiramente submetidas a diferentes tipos de tratamentos com o objetivo de melhorar suas propriedades de interação com as matrizes poliméricas. Os resultados podem ser vistos a seguir.

4.2.1.1- Tratamentos Preliminares

A Tabela 4.11 mostra a quantidade de material extraído da fibra de curauá após o tratamento alcalino (mercerização). Pode-se observar que as quantidades de material extraído das fibras de curauá tratadas com 10 e 15 % de NaOH são semelhantes. As fibras tratadas com essas concentrações de NaOH apresentaram visualmente um aspecto frágil, parecendo mais duras e ressecadas em relação às fibras de curauá tratadas com 0, 2 e 5% de NaOH. Por esse motivo, neste trabalho foram utilizadas apenas as fibras tratadas com 2 e 5% de NaOH. Deve-se ressaltar que houve um aumento significativo de material extraído das fibras tratadas com 2% de NaOH em relação às fibras apenas lavadas com água.

A quantidade de material extraído após o tratamento com enzimas (primeiro experimento) é mostrada na Tabela 4.12. Observa-se que o tratamento realizado com a enzima Ultrazyme foi o que extraiu maior quantidade de material nas fibras de curauá. Nota-se que o tratamento com NaOH removeu uma quantidade maior de material em relação ao tratamento com enzimas.

Embora o tratamento com a enzima Ultrazyme tenha sido o que removeu maior quantidade de material, escolheu-se trabalhar com a enzima Viscozyme devido a sua

atividade hemicelulásica e xilásica. O objetivo seria remover parcialmente hemicelulose e lignina, na tentativa de substituir o tratamento com NaOH pelo tratamento com enzima.

Tabela 4.11 - Material Extraído do Curauá Mercerizado

NAOH (CONC. %)	**Material extraído (%)**
0	3,24
2	12,01
5	15,99 ± 0,815
10	19,63 ±0,64
15	19,02 ± 0,19

Tabela 4.12- Material Extraído através do Tratamento com Enzimas

Enzima	**Material Extraído (%)**
Viscozyme	2,37
Ultrazyme	3,88
Visc+Ultra	2,91
Sem enzima	1,15

4.2.- Tratamento com Enzima das Fibras Utilizadas nos Compósitos

A curvas de absorbância x tempo determinada para a fibra de curauá tratada com enzima viscozyme está mostrada na Figuras 4.39. Ela revela que após cerca de 4 horas de tratamento, a concentração de açúcares em solução permaneceu constante. Dessa forma, as fibras de curauá utilizadas como reforço nos compósitos foram tratadas com enzima Viscozyme por cerca de 4 horas. O valor de determinação (R^2) foi de 0.95.

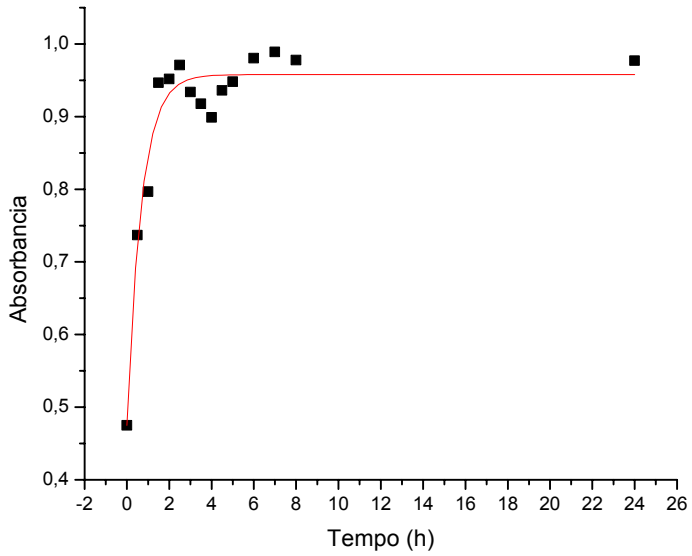


Figura 4.39 - Curva absorbância versus tempo para fibras de curauá tratadas com a enzima Viscozyme.

4.2.3 -Análise Química

Tendo em vista a não reprodutibilidade da análise dos teores de lignina realizada para as fibras de curauá, os resultados não foram colocados neste trabalho. A análise dos teores de celulose e hemicelulose não foi realizada.

4.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4.40 a 4.42 revelam o aspecto geral da superfície das fibras brutas de curauá. Nota-se a presença de parênquima superficial e de material estranho aderido à superfície das fibras (Figura 4.40). A Figura 4.41 mostra um detalhe da região anterior onde destaca-se a presença do material orgânico aderido à superfície. Já a Figura 4.42 apresenta, em detalhe, uma região com parênquimas.

As Figuras 4.43 e 4.44 apresentam o aspecto micrográfico das fibras de curauá lavadas com água destilada e sem tratamento com NaOH. Observa-se a estrutura parenquimática. Nota-se também a presença de uma camada externa de material orgânico aderido à superfície.

O aspecto geral das fibras de curauá tratadas em solução de 2% de NaOH é apresentado nas Figuras 4.45 e 4.46. Observa-se que a maior parte da superfície das fibras está limpa, mostrando a camada superficial de células parenquimáticas bem nítidas. A camada superficial parece não ter sido removida.

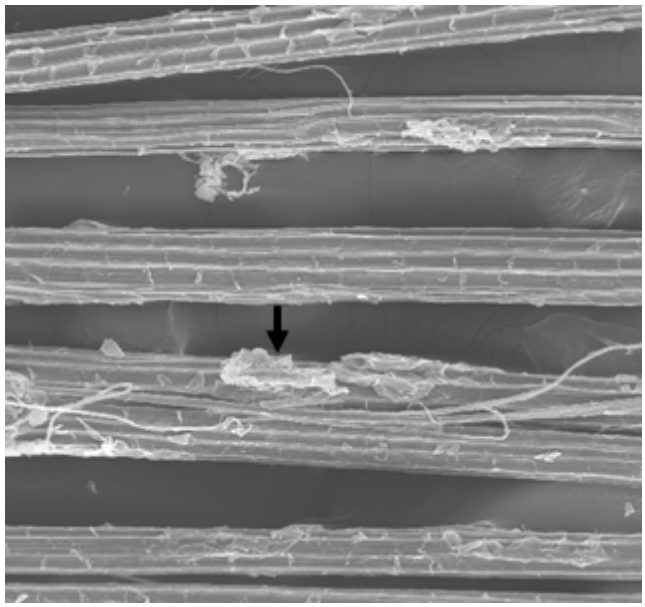


Figura 4.40-Fibra de curauá bruta- Presença de parênquima e material estranho - aspecto geral (100 X)

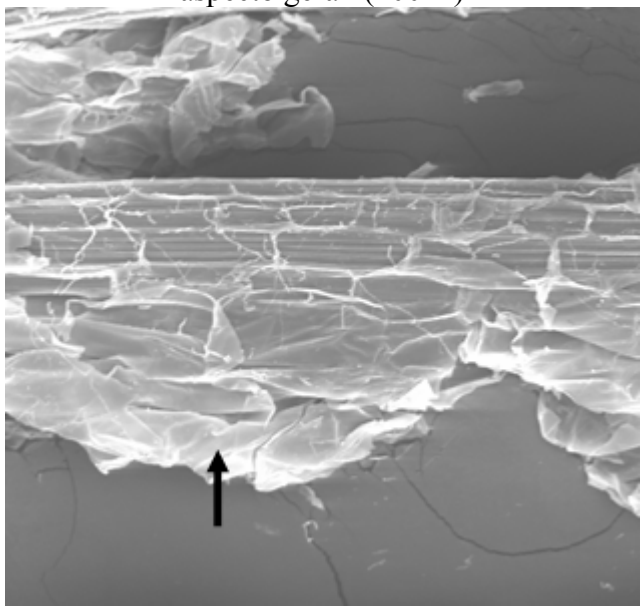


Figura 4.41-Fibra de curauá bruta - presença de parênquima e material orgânico: detalhe da região anterior (200 X).

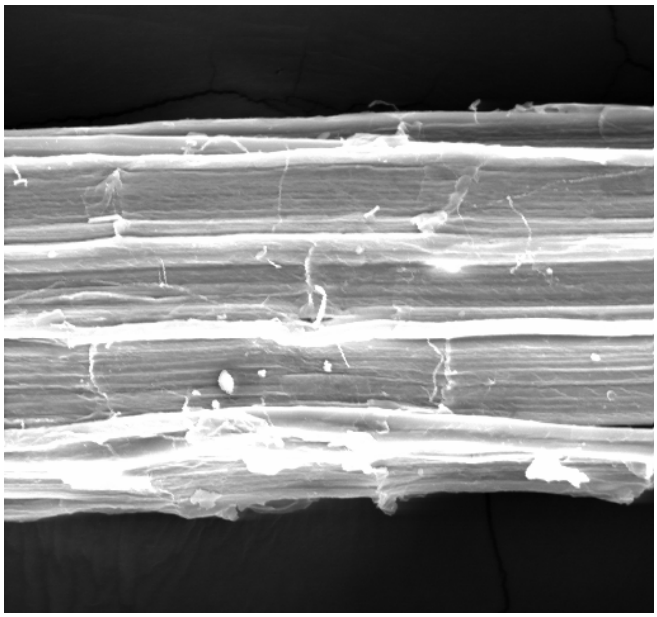


Figura 4.42-Fibra de curauá bruta - presença de parênquima em detalhe (500 X).

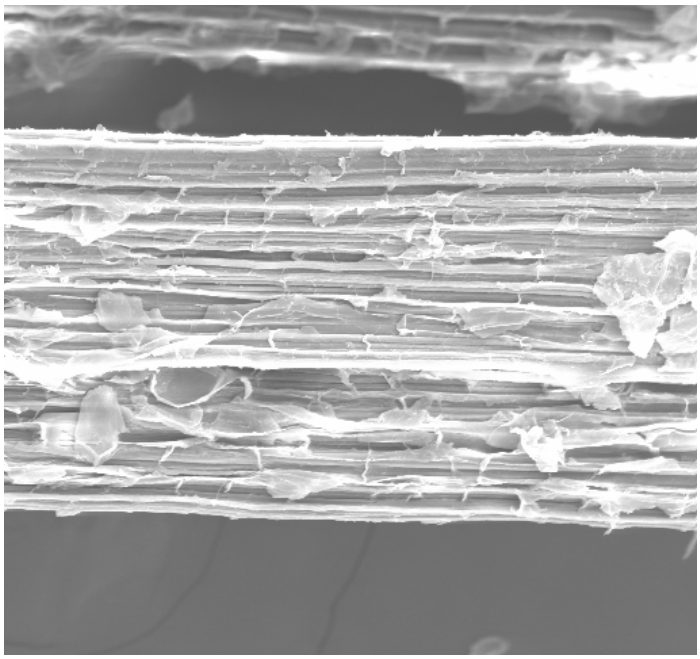


Figura 4.43- Fibra de curauá lavada com água destilada (200X).

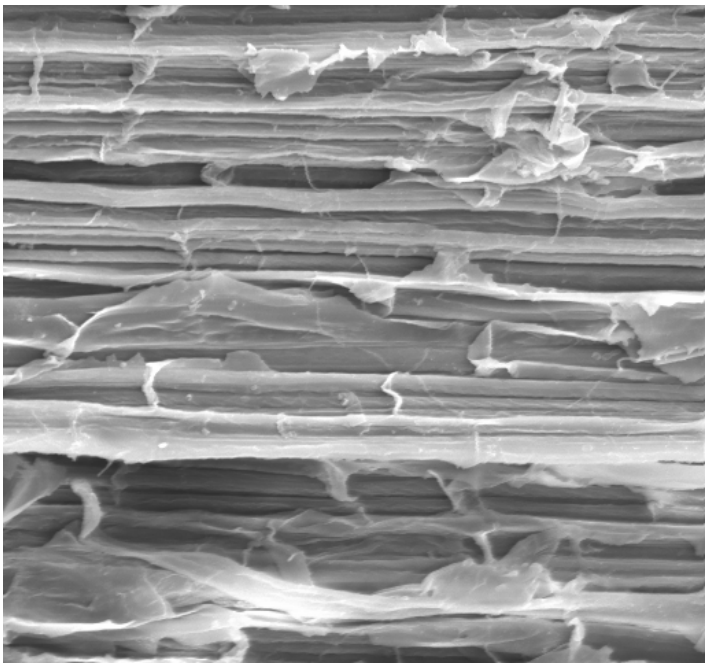


Figura 4.44- Fibra de curauá lavadas com água destilada - detalhe da região anterior (1000X).

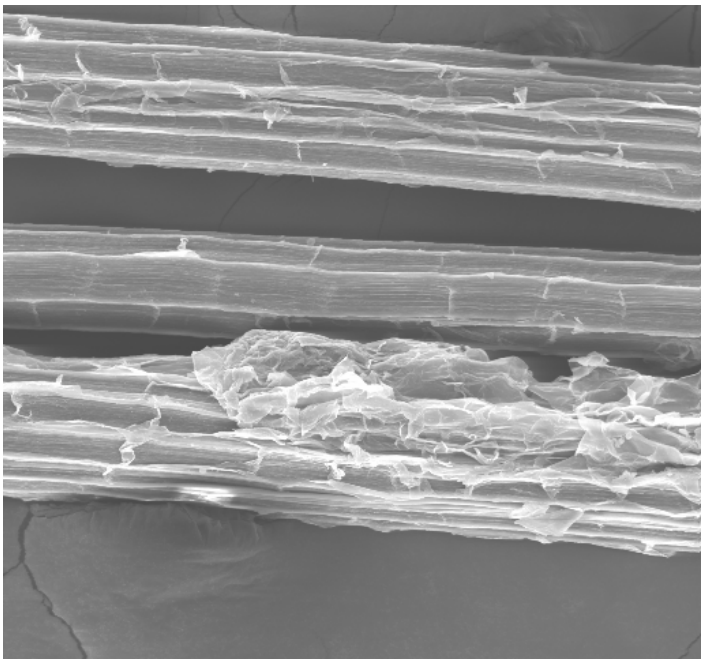


Figura 4.45- Aspecto geral das fibras de curauá tratadas em solução de 2% de NaOH (200X).

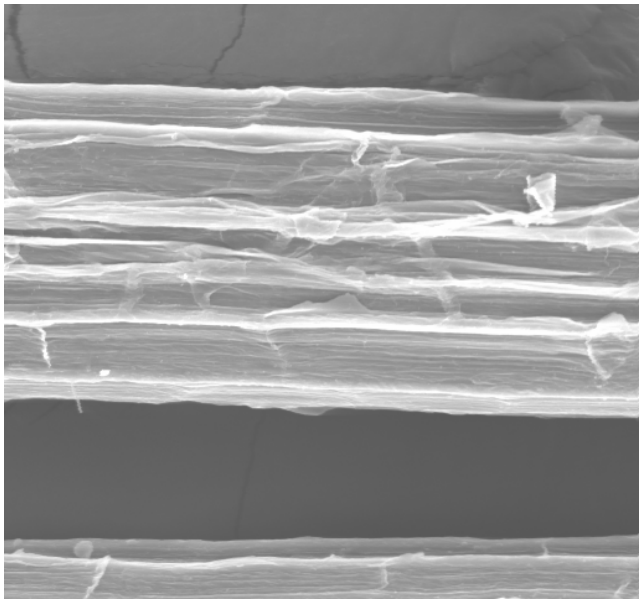


Figura 4.46 - Detalhe da região anterior - presença de parênquimas (500X).

As Figuras 4.47 e 4.48 apresentam as fotomicrografias das fibras de curauá mercerizadas com 5% de NaOH. Nota-se que houve defibrilação, sendo que não se observa qualquer indicio da camada externa. Na Figura 4.48, podem-se observar as fibrilas internas expostas.

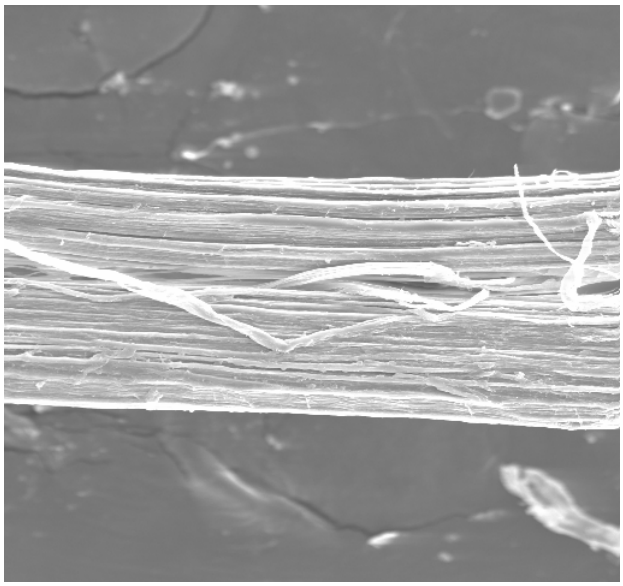


Figura 4.47-Fibra de Curauá mercerizada com 5% de NaOH-desfibrilação (200X)

.

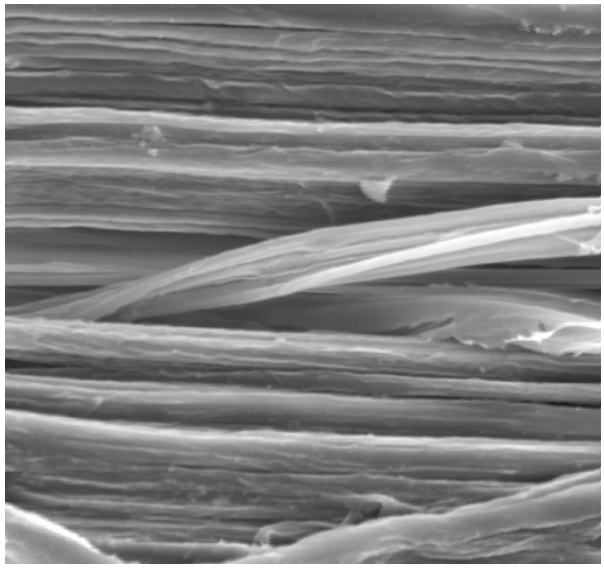


Figura 4.48- Fibras de curauá mercerizadas em solução de 5% de NaOH. Nota-se que houve desfibrilação (1000X).

As Figuras 4.49 e 4.50 revelam as micrografias das fibras de curauá tratadas em solução de 10% de NaOH. Observa-se que houve desfibrilamento e total remoção da camada externa. As fibras de curauá com 15% de NaOH apresentaram aspecto semelhante.

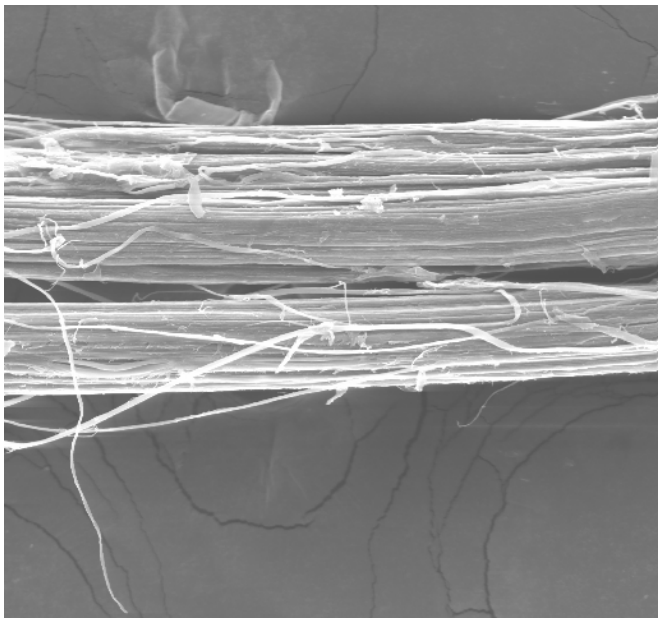


Figura 4.49- Fibras de curauá mercerizadas em solução de 10 % de NaOH- Desfibrilação (200X).

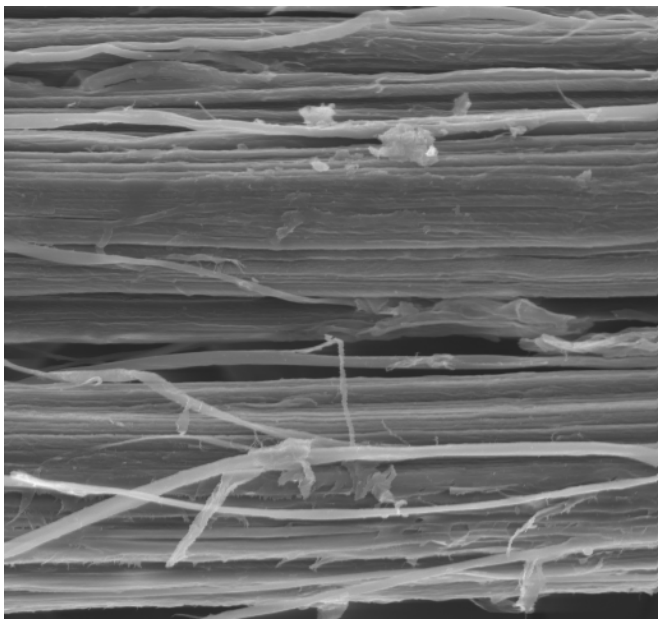


Figura 4.50 - Fibras de curauá mercerizadas em solução de 10 % de NaOH - Detalhe da região anterior (500X).

As Figuras 4.51 e 4.52 apresentam o aspecto geral das fibras de curauá tratadas com a enzima Ultrazyme. Essas fibras apresentaram algumas regiões limpas, isentas de material orgânico aderido, com camada superficial (parênquima) visível e outras regiões que parecem ter sido atacadas pelo tratamento, revelando as fibrilas internas.

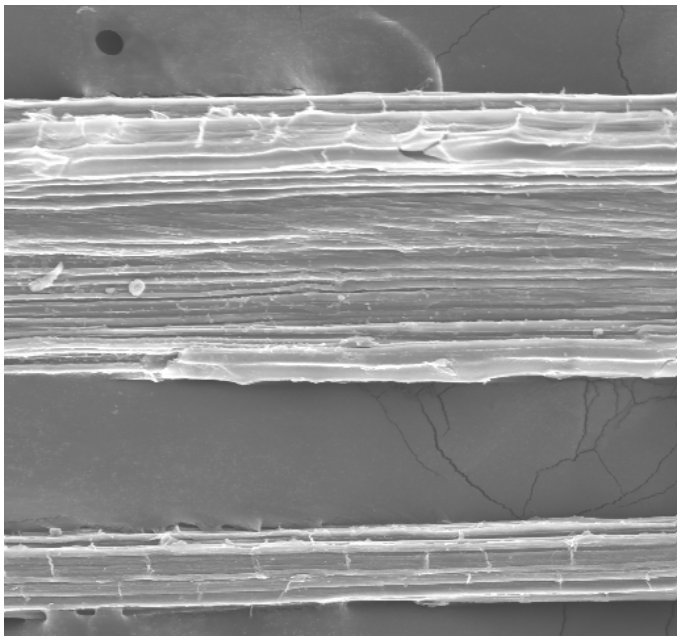


Figura 4. 51- Aspecto geral do curauá tratado com a enzima Ultrazyme (200X).

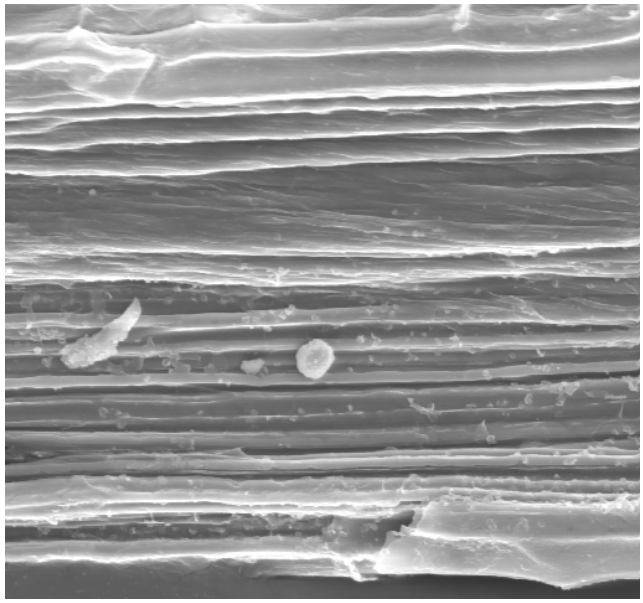


Figura 4.52 - Aspecto geral das fibras de curauá tratadas com a enzima Ultrazyme - Detalhe da região anterior (500X).

O aspecto das fibras de curauá tratadas com a enzima Viscozyme está revelado nas Figuras 4.53 e 4.54 A Figura 4.53 mostra uma região atacada (presença de fibrilas internas), enquanto a Figura 4.54 apresenta uma região mista (ataque não uniforme), revelando regiões não atacadas (com parênquimas) e regiões atacadas.

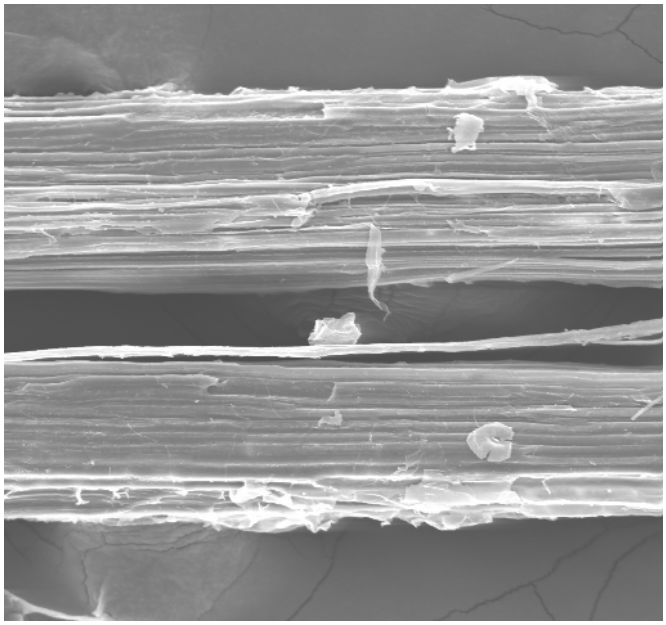


Figura 4.53- Fibras de curauá tratadas com a enzima Viscozyme - Presença de fibrilas internas (200X).

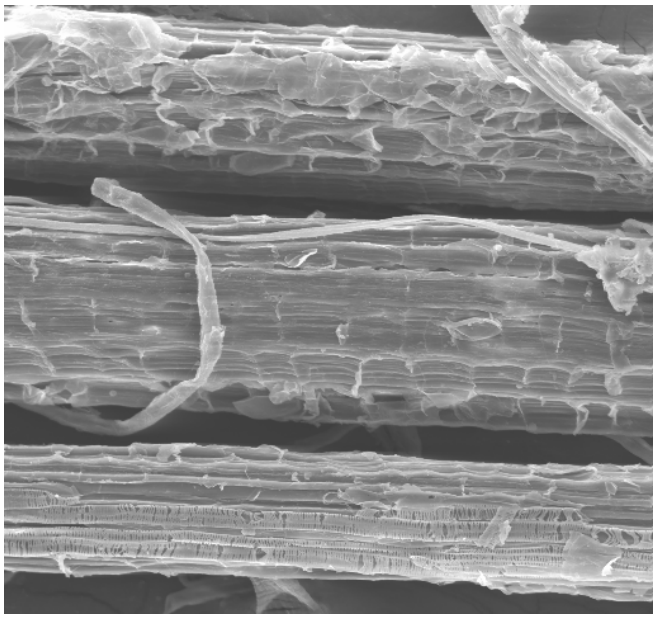


Figura 4.54- Fibras de curauá tratadas com a enzima Viscozyme - Presença de células parenquimáticas (200X).

As Figuras 4.55 e 4.56 revelam o aspecto geral característico das fibras de curauá tratadas com as enzimas Ultrazyme + Viscozyme. Observam-se células das camadas mais externas (parênquimas). A superfície está mais limpa e isenta de resíduos. Áreas menos limpas também foram observadas, porém a maior parte das fibras apresentou uma superfície limpa.

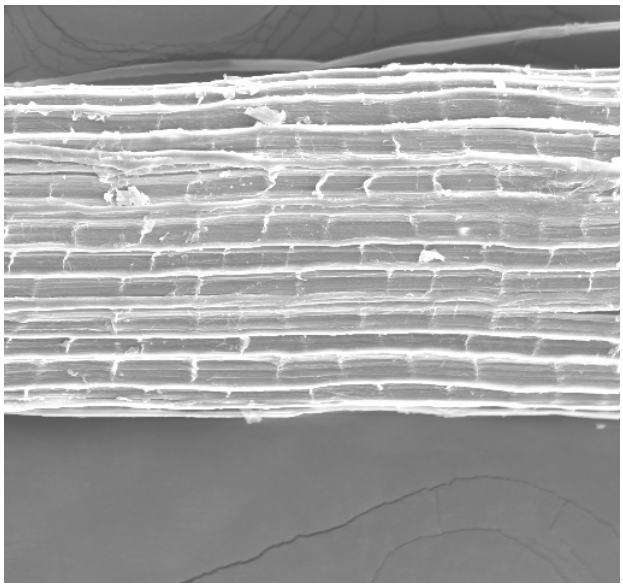


Figura 4.55-Curauá tratado com enzimas Ultrazime+Viscozime-Presença de Parênquima (200X).

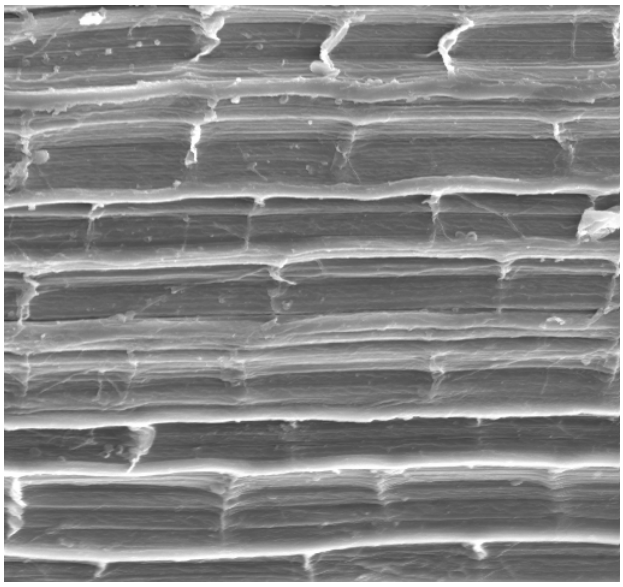


Figura 4.56- Fibras de curauá tratadas com as enzimas Ultrazym + Viscozym - Detalhe da região anterior (500X).

As Figuras 4.57 e 4.58 mostram a micrografia da fibra de curauá bruta e escovada. Nota-se que o ato de escovar retirou material aderido da superfície. A presença de células parenquimáticas não é observada. Parece que houve desfibrilamento das fibras.

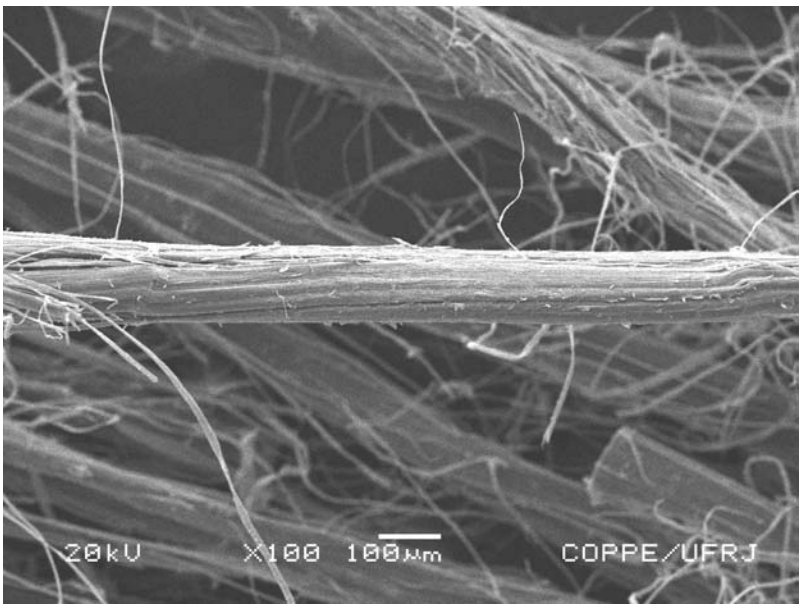


Figura 4.57- Curauá bruta + escova-(100X).

As Figuras 4.59 a 4.61 apresentam o aspecto micrográfico das fibras de curauá tratadas durante quatro horas com a enzima Viscozyme. Nota-se a presença de células parenquimáticas. Observam-se também algumas regiões desfibriladas.

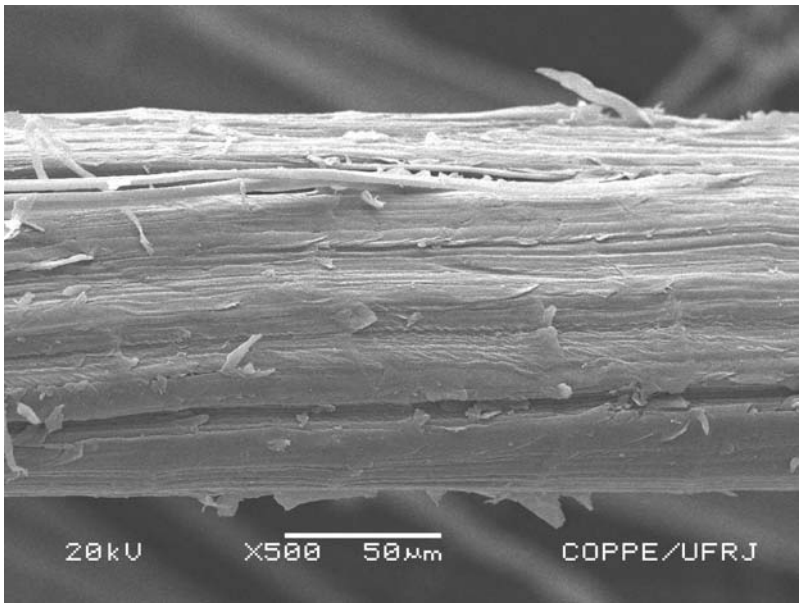


Figura 4.58- Curauá bruta + escova- detalhe da região anterior (500X).

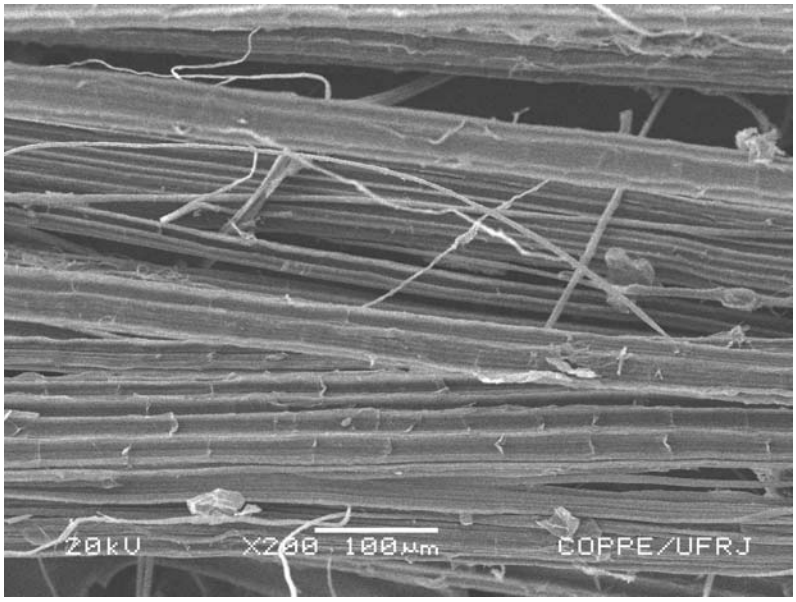


Figura 4.59- Curauá tratada com enzima Viscozyme por 4 horas (100X).

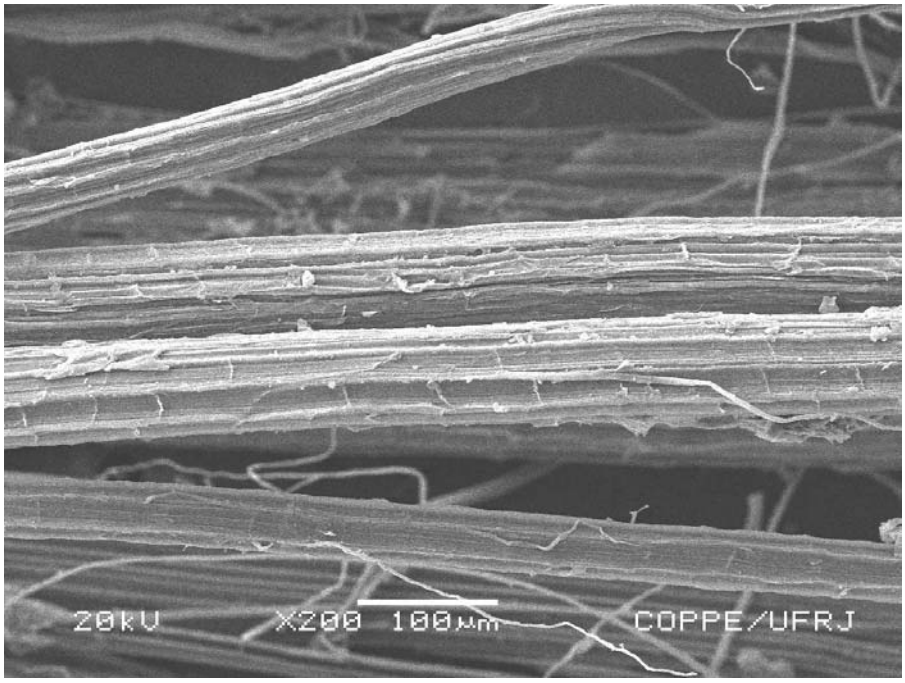


Figura 4.60- Curauá tratada com enzima Viscozyme por 4 horas (100X).

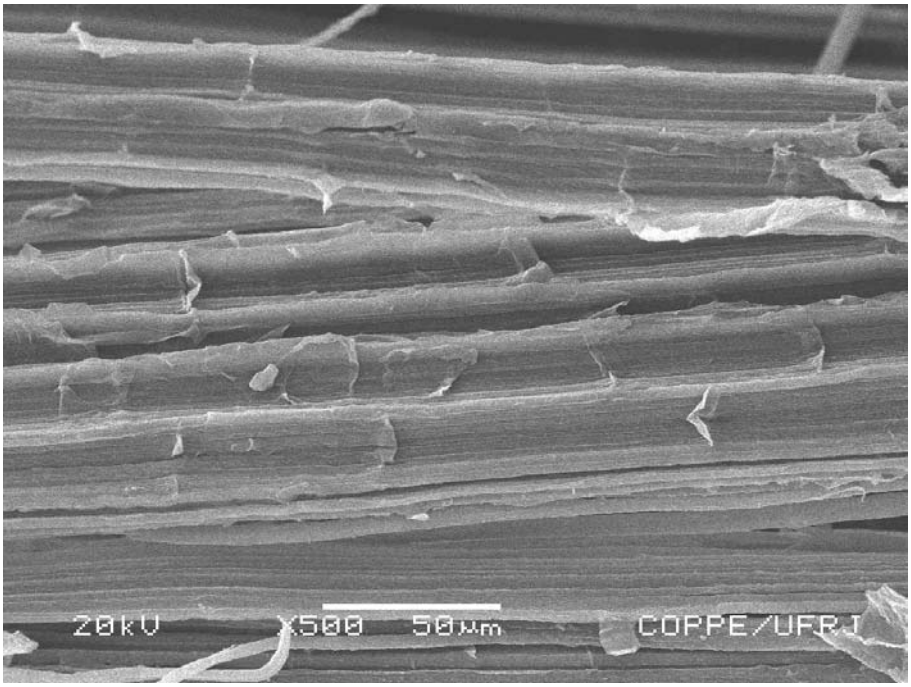


Figura 4.61- Curauá tratada com enzima Viscozyme por 4 horas (500X).

Pelas micrografias apresentadas para as fibras de curauá, pode-se concluir que o tratamento com 2% de NaOH limpou a superfície das fibras, provavelmente removendo graxas e material orgânico aderido à superfície das fibras, porém não removeu as células parenquimáticas. Diferentemente, o tratamento com 5% de NaOH atacou as fibras, fazendo desaparecer totalmente as células parenquimáticas e desfibrilando o material. Por outro lado, a micrografia das fibras tratadas com enzima mostrou que o tratamento atacou parcialmente o material, houve remoção parcial das células parenquimáticas e algumas regiões mostraram-se desfibriladas. Ou seja, aparentemente, o tratamento com enzimas (Viscozyme por 4 horas) removeu maior quantidade de material que o tratamento com 2% de NaOH. Esse resultado está de acordo com aqueles observados nos itens 4.2.5 e 4.2.6 para a espectroscopia no infravermelho e para o TGA, respectivamente, os quais mostram que houve remoção de material.

4.2.5-Espectroscopia no Infravermelho

O espectro no IV das fibras de curauá brutas, mercerizadas com 5% de NaOH e tratadas com enzima estão apresentadas nas Figuras 4.62 a 4.64.

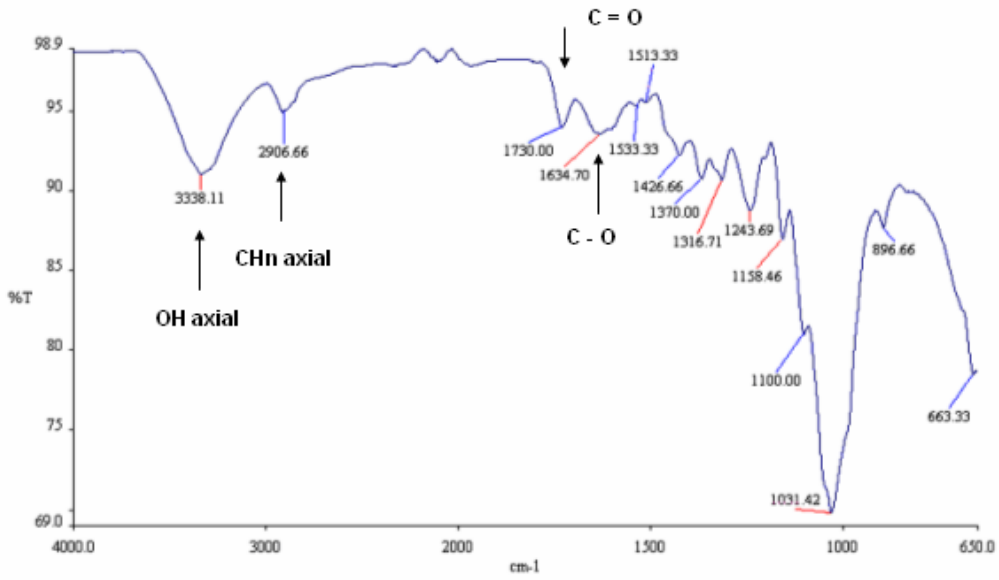


Figura 4.62 - Espectro IV da fibra de curauá bruta.

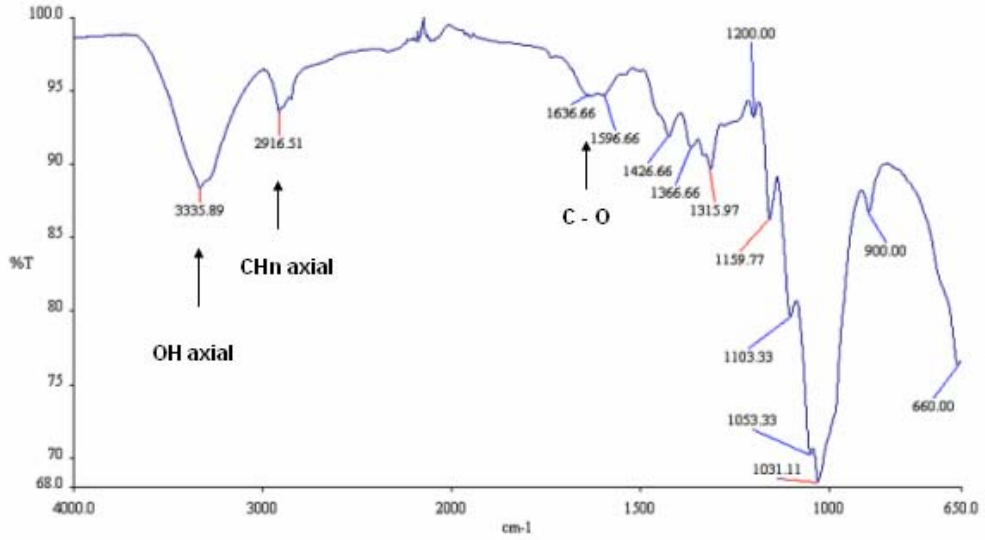


Figura 4.63 - Espectro IV da fibra de curauá tratada com 5% de NaOH.

As mudanças ocorridas nos espectros no IV com o tratamento de mercerização foram bastante semelhantes às observadas para as fibras de bucha vegetal. O sinal em torno de 3336 cm $^{-1}$ tornou-se mais intenso para as fibras mercerizadas, o que está de acordo com o obtido por Paul *et al.* (1997), conforme está descrito na seção 4.1.5. O sinal em 1730 cm^{-1}, referente à carbonila (C = O), desapareceu com a mercerização. Aparentemente, durante o tratamento alcalino, houve remoção de xileno e de porções substanciais de ácido urônico, um constituinte da hemicelulose, o que sugere remoção de hemicelulose (Paul *et al*.,1997).

O sinal em 1243 cm $^{-1}$, que pertence ao estiramento vibracional do C - O do grupo acetil, da lignina, também desapareceu completamente, o que está de acordo com o que foi observado por Liu *et al*. (2004) para fibras de grama indiana tratada com NaOH.

Com relação à fibra de curauá tratada com enzima (Figura 4.2.27), nota-se que o sinal 3332 cm $^{-1}$ é mais intenso do que aquele observado para a fibra bruta (Figura 4.2.25) e para a fibra tratada com 5% de NaOH. Conforme já foi discutido no item 4.1.5, Paul *et al*. (1997) atribuíram esse comportamento à formação de mais grupos O-H como resultado da quebra de ligações da lignina e da hemicelulose durante o tratamento com NaOH. É possível que o tratamento com enzima tenha removido hemicelulose e outros polissacarídeos propiciando o mesmo efeito que o observado por Paul et al.

(1997). Esse resultado corrobora com o que será visto no item 4.2.6 (TGA) com relação à maior perda de água livre e associada.

O sinal em 1732 cm $^{-1}$ parece ter aumentado com esse tratamento. Nota-se também, uma discreta redução do sinal em 1630 cm $^{-1}$ (referente ao C-O).

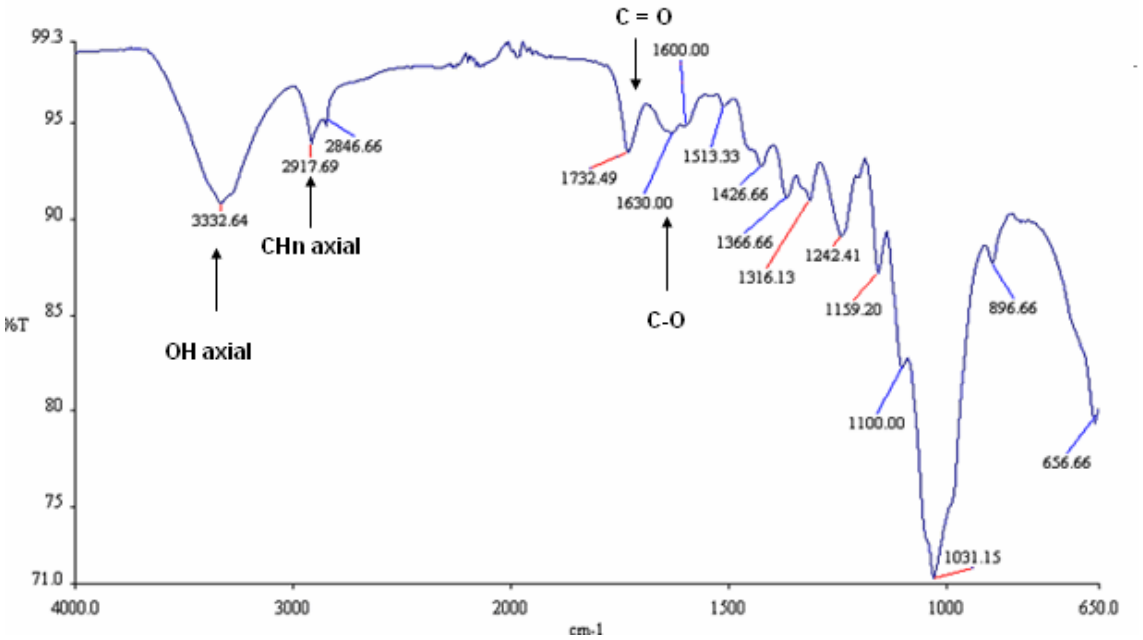


Figura 4.64- Espectro no IV para as fibras de curauá tratadas com enzima.

4.2.6 - Análise Termogravimétrica (TGA) do Curauá

A Figura 4.65 mostra as curvas TG e DTG para as fibras de curauá brutas. Nota-se a presença de um sinal principal na temperatura de 365^{o}C, na qual a taxa de degradação é máxima (-10,870%/min).

As Figuras 4.66 e 4.67 apresentam as curvas de perda de massa e as curvas DTG, respectivamente, para as fibras de curauá brutas, tratadas com 2 e 5% de NaOH e tratadas com enzima Viscozyme. Na Tabela 4.2.5, estão representadas as perdas cumulativas de massa, bem como as taxas de degradação máxima e as temperaturas onde elas ocorrem.

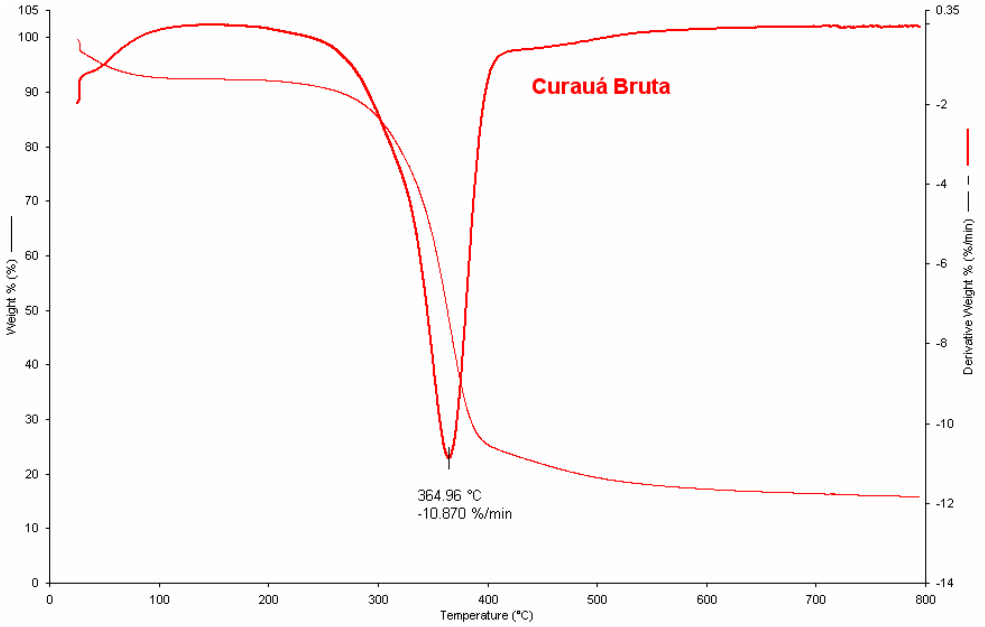


Figura 4.65-Curvas TG e DTG para as fibras de curauá brutas.

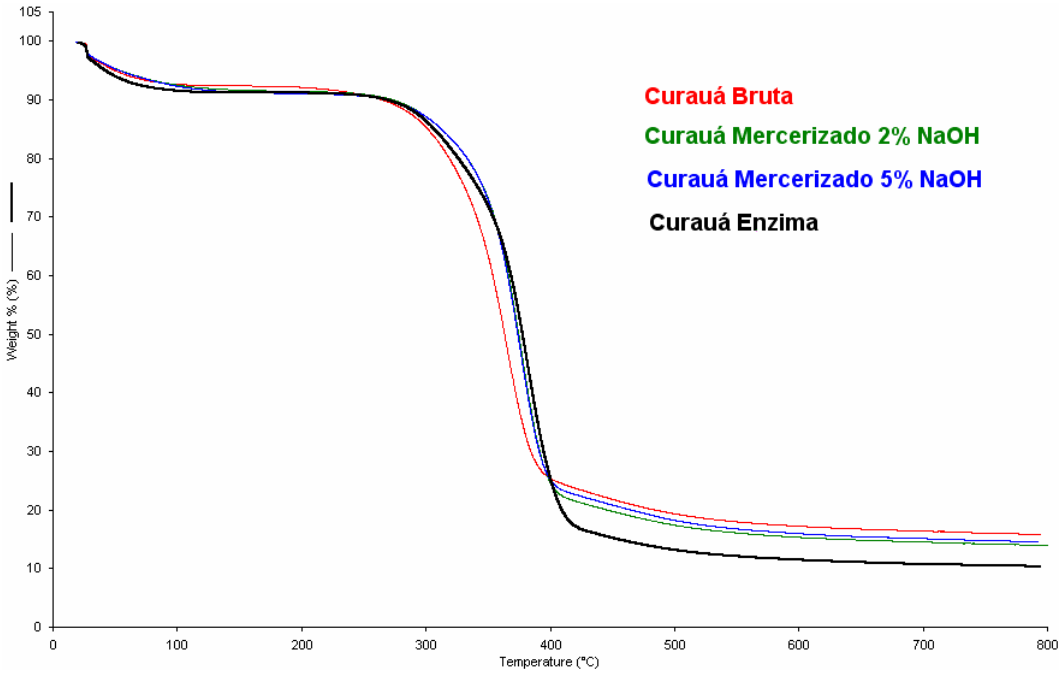


Figura 4.66 -Curvas de perda de massa para as fibras de curauá.

A perda de massa que ocorre até cerca de 100^{o}C refere-se à remoção da água adsorvida. Da mesma forma que para as fibras de bucha (seção4.2.6) e piaçava (seção 4.1.6) nota-se que até 200^{o}C as fibras de curauá apresentam uma certa estabilidade térmica, pois a variação da massa não foi significativa. A perda de massa a partir de

300°C já é significativa, pois começa a ocorrer degradação térmica da hemicelulose e quebra da ligação glicosídica da celulose. A partir de cerca de 400°C, ocorre degradação da lignina (Paiva, 2001).

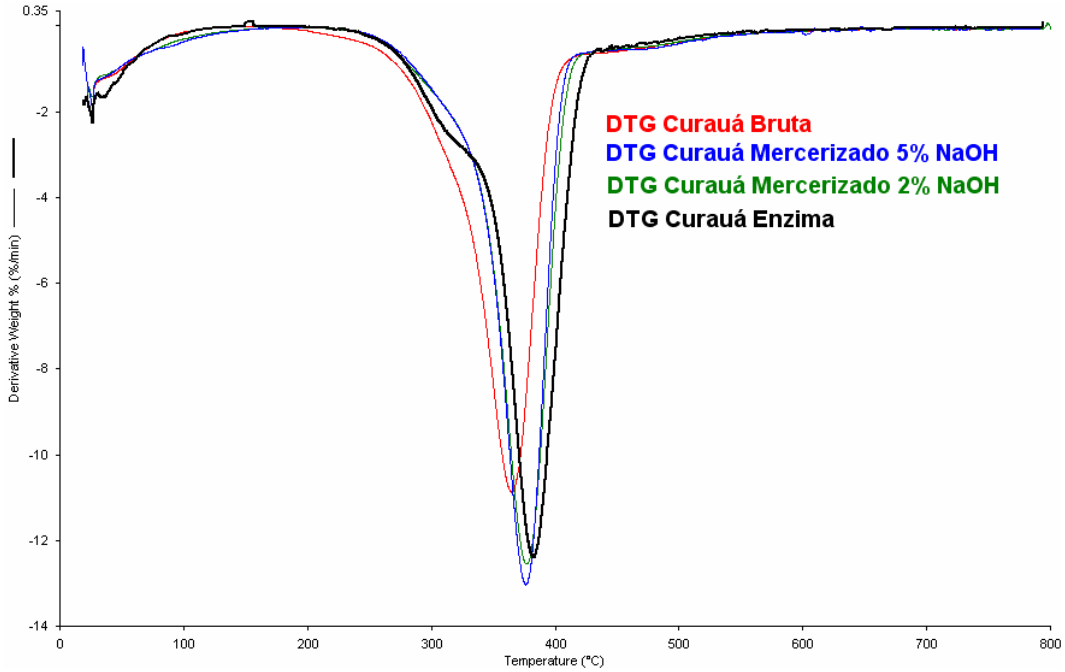


Figura 4.67-Curvas DTG para as fibras de curauá brutas, tratadas com enzima e mercerizadas com 2 e 5% de NaOH.

Através da Tabela 4.13, pode-se notar que a fibra de curauá tratada com enzimas perde mais água em relação às outras fibras, o que sugere que a fibra ficou mais desprotegida (mais "aberta"), o que propiciou maior retenção de água nas formas livre e associada. Esse resultado está de acordo com a intensificação do sinal em 3332 cm^{-1} observado no espectro no infravermelho (item 4.2.2).

Tabela 4.13- Perda Cumulativa de Massa em % para as Fibras de Curauá Brutas e Tratadas (Fibras sem Escovação)

Material	**Temperatura**					
	100	**200**	**300**	**400**	**500**	**740**
Curauá bruta	7,73±0,03	8,60±0,17	15,71±15,71	74,20±0,99	80,61±0,20	83,91±0,09
Curauá Me2%	7,5±0,08	8,6±0,16	12,9±0,30	74,3±2,86	82,7±0,41	85,9±0,25
Curauá Me 5%	7,8±0,14	8,8±0,19	12,6±0,38	74,9±0,06	82±0,34	85,4±0,34
Curauá Enzima	8,6±0,10	9,1±0,38	13,5±0,18	70,1±5,93	86,4±0,46	89,2±0,42

O resíduo a 740^{0}C é ligeiramente maior maior para as fibras brutas e menor para as fibras tratadas com enzima. Isso sugere que o tratamento com enzimas talvez tenha removido alguns componentes da fibra de curauá, possivelmente hemicelulose e outros polissacarídeos. Vale a pena ressaltar que o resíduo a 500-740^{0}C está diretamente relacionado com o teor de hemicelulose e lignina do material. De acordo com Zárate et al., 2002, as fibras com alto teor de celulose, como o algodão, por exemplo, possuem taxas de degradação mais elevadas e teor de resíduo a 500^{o}C mais baixo do que fibras que contêm hemicelulose e lignina.

Diferentemente da bucha, o tratamento com enzima parece ter afetado significativamente as curvas TG e DTG do curauá.

Todos os tratamentos elevaram a temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima (Figura 4.67 e Tabela 4.14), indicando que tanto os tratamentos com solução alcalina quanto o tratamento com enzima aumentaram a estabilidade térmica das fibras de curauá. O mesmo comportamento foi observado por Liu et al. (2004) para fibras de grama brutas e mercerizadas com 5 e 10% de NaOH. Liu et al. atribuíram essa tendência a uma redução nos teores de lignina e hemicelulose, devido aos tratamentos com NaOH.

Tabela 4.14 - Taxas de Degradação e Temperaturas (Tp) nas quais Essa Taxa é Máxima

Amostra	Tp (^{o}C)	Taxa de Degradação (%/min)
Curauá Bruta	366,2 ± 6,25	11,18 ± 0,62
Curauá 2% NaOH	378,8 ± 2,70	13,19 ± 0,46
Curauá 5% NaOH	377,2 ±0,28	13,54 ± 0,46
Curauá 10% NaOH*	382,4	15,80
Curauá Enzima	388,4 ± 4,02	12,51 ± 0,43

*Foi realizada apenas uma análise.

No presente trabalho, observa-se que o tratamento com enzima foi o que mais aumentou a temperatura na qual a taxa de degradação é máxima (Tp = 388,4^{o}C - fibra tratada com enzima e Tp= 366^{o}C-fibra bruta) onde a taxa de degradação térmica é máxima (Figura 4.68).

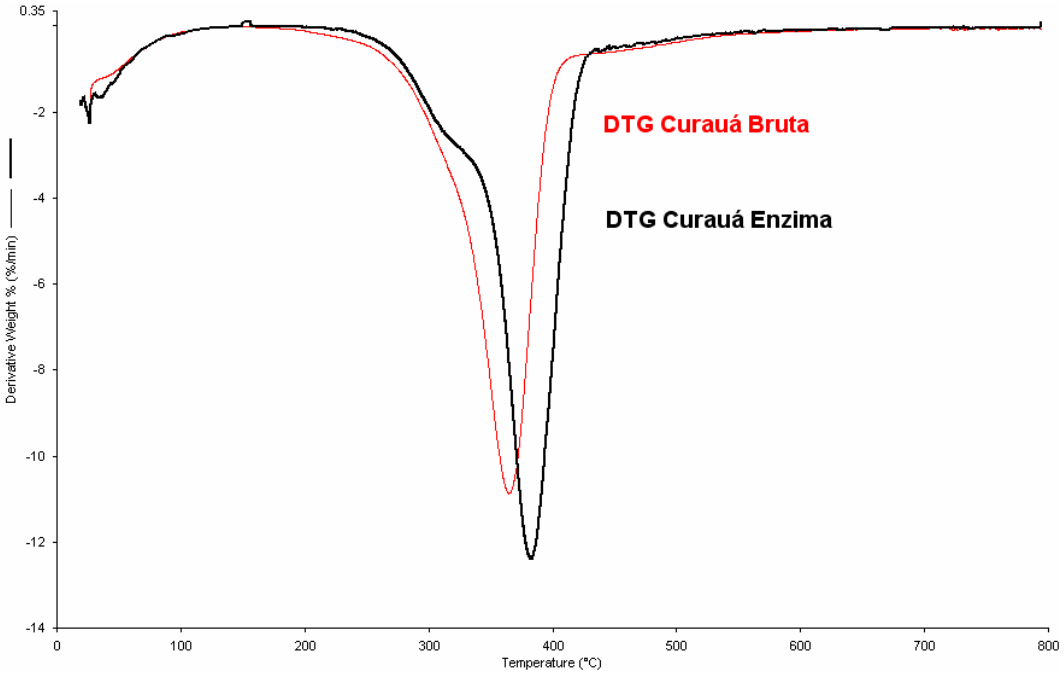


Figura 4.68-Curvas TG e DTG para as fibras de curauá brutas e tratadas com enzima.

O comportamento observado para as fibras de curauá, com relação à temperatura de degradação máxima (Tp), é oposto ao verificado para as fibras de piaçava (seção 4.1.6). Provavelmente a explicação para isso está na diferença de composição química das fibras. Quando as fibras lignocelulósicas são submetidas ao tratamento alcalino, ocorre remoção de hemicelulose e de lignina. As fibras de curauá possuem maior teor de hemicelulose que as de piaçava e a hemicelulose é o primeiro componente a ser degradado termicamente. Quando o curauá é tratado com NaOH provavelmente ocorre remoção parcial da hemicelulose (o primeiro componente a se decompor). Sendo assim, a fibra começa a se decompor em temperaturas mais altas.

Na Figura 4.68, nota-se que ocorreu um afinamento do pico da DTG para o curauá tratado com enzima, em relação à fibra bruta, ou seja, a fibra ficou mais homogênea, indicando que houve remoção de contaminantes com o tratamento.

O "ombro" (pico tipo shouder), que aparece em cerca de 312^{o}C para a fibra tratada com enzima, parece ser indicativo da presença de algum polissacarídeo residual que não foi atacado pelas enzimas. O produto comercial utilizado (Viscozyme) apresenta ação preponderantemente hemicelulásica e xilanásica. A especificidade das enzimas faz com que outros polissacarídeos com estruturas diferentes não sejam atacados, permanecendo junto à fibra.

Observa-se ainda que as taxas de degradação para as fibras tratadas é maior do que para as fibras brutas.

As Figuras 4.69 a 4.72 mostram as curvas TG e DTG para as fibras de curauá com e sem escovação. A Tabela 4.2.7 apresenta as temperaturas dos picos nas quais a taxa de degradação é máxima e as perdas de massa a 740 (^{o}C) para as fibras com e sem escovação. Percebe-se que nas fibras escovadas, a quantidade de resíduo é ligeiramente menor do que para as fibras que não foram escovadas. Provavelmente, isso ocorreu devido ao material extraído durante o processo mecânico (escovação) das fibras. Esse material é essencialmente composto de ceras e material orgânico aderido à superfície das fibras. A temperatura na qual a taxa de degradação é máxima foi ligeiramente mais baixa para as fibras escovadas. Nota-se também que essa temperatura não variou significativamente nas amostras escovadas. Assim sendo, o ato de escovar não afetou significativamente o comportamento térmico das fibras de curauá.

Observando-se a Figura 4.71 e a Tabela 4.15, nota-se a que diferença entre o resíduo a 740^{o}C para as fibras de curauá tratadas com 5% de NaOH com e sem escovação é maior que a diferença observada para as fibras brutas, as tratadas com 2% de NaOH e as tratadas com enzima (com e sem escovação). Provavelmente, o tratamento com 5% de NaOH deixou as fibras ligeiramente fragilizadas, o que possibilitou uma maior remoção de material durante a escovação.

Tabela 4.15-Temperaturas nas quais a Taxa de Degradação é Máxima (Tp) e as Perdas de Massa (em %) a 740^{o}C (resíduo)

Amostra	Tp (^{o}C)	Perda de massa a 740^{o}C (%)
Curauá Bruta	366,2 ± 6,25	83,91±0,09
Curauá Bruta + Escova Média	365,3 ± 9,36	84,45±0,51
Curauá Me 2%	378,8 ± 2,70	85,92 ± 0,25
Curauá Me 2% + Escova média	379,1±1,23	86,90 ±0,41
Curauá Me 5%	377,2 ± 0,28	85,37 ± 0,34
Curauá Me 5% + Escova média	381,1±1,39	87,81±0,19
Curauá Enzima	388,4±4,02	89,17±0,42
Curauá + Enzima+ Escova	381,4±1,58	89,7±0,50
Curauá Escova + Enzima	383,0±0,74	90,2±0,35

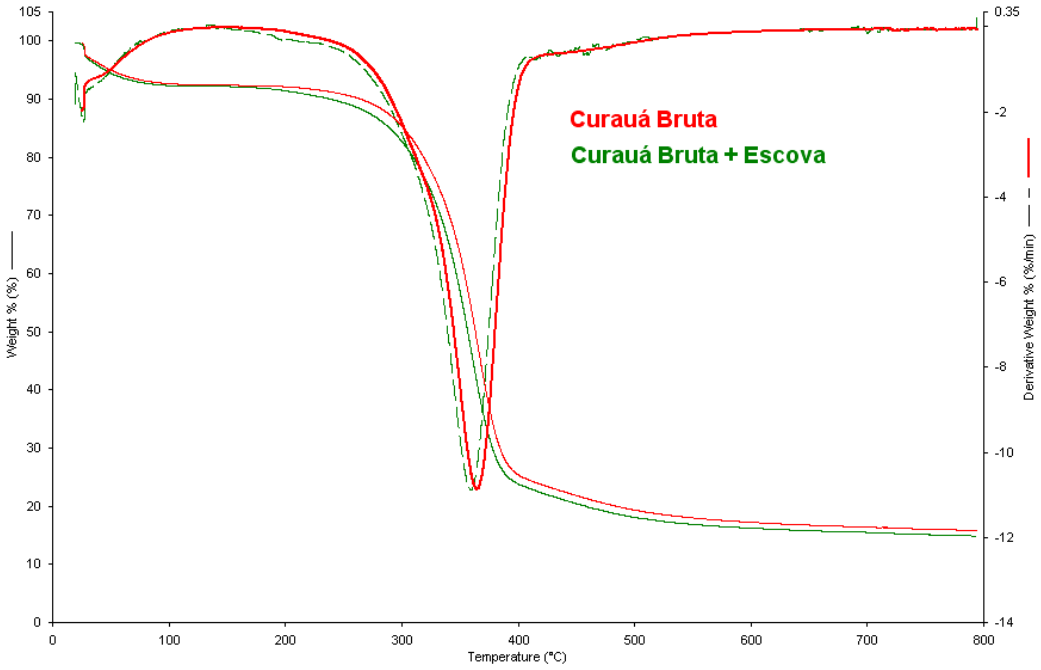


Figura 4.69 - Curvas TG e DTG das fibras de curauá brutas com e sem escovação.

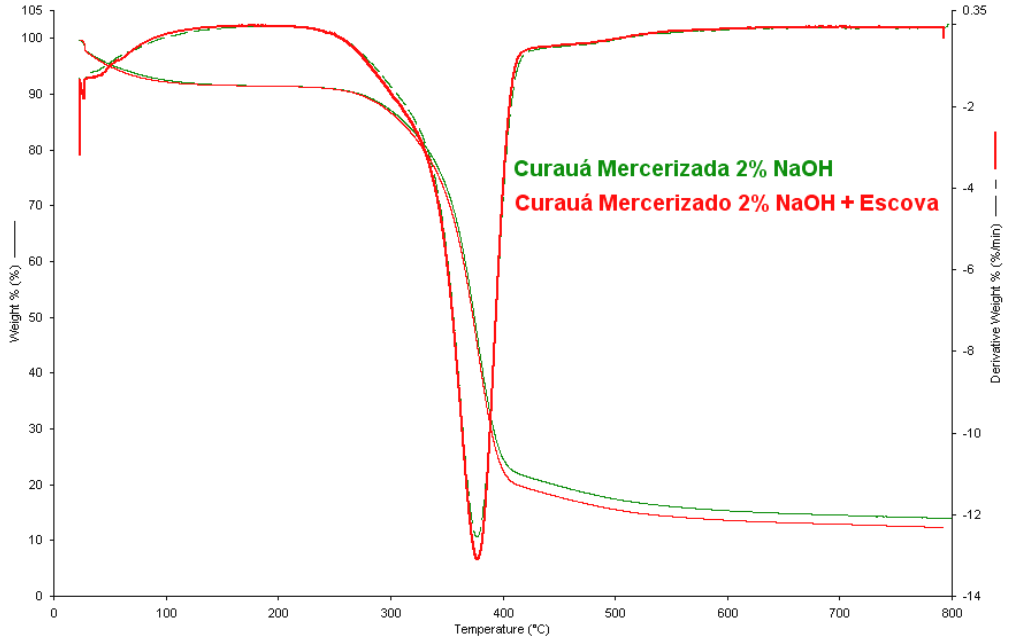


Figura 4.70 -Curvas TG e DTG para as fibras de curauá mercerizadas com 2% NaOH com e sem escovação.

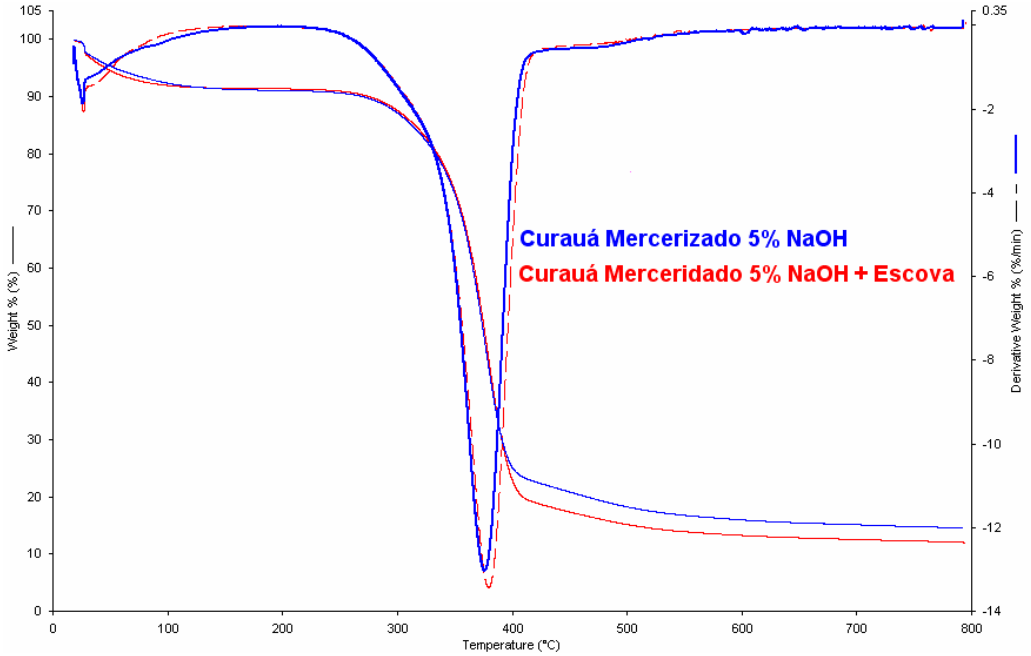


Figura 4.71 -Curvas TG e DTG para as fibras de curauá mercerizadas com 5% NaOH com e sem escovação.

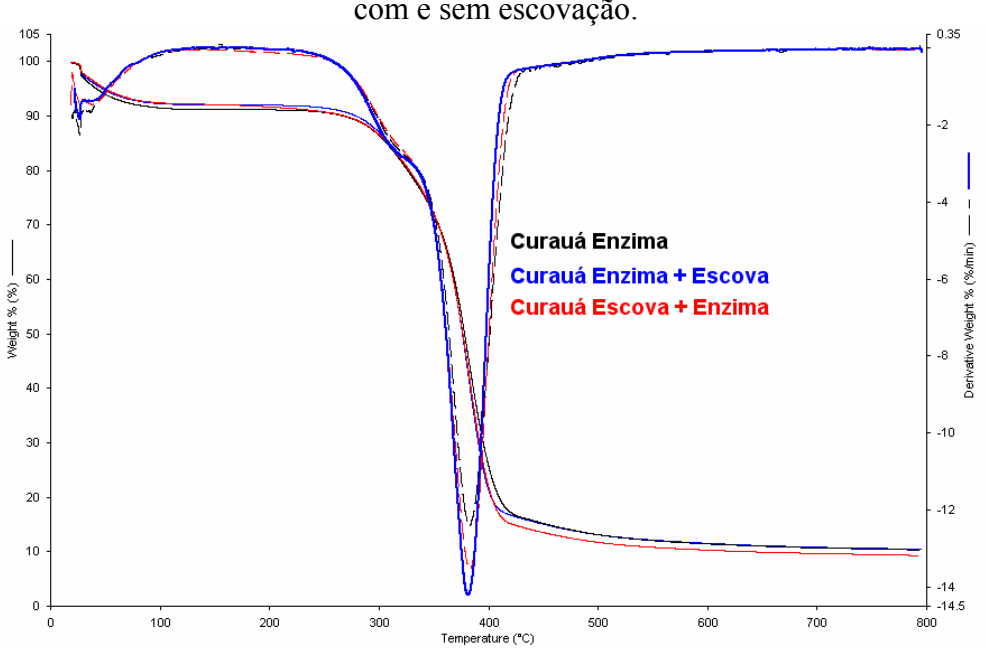


Figura 4.72 - Curvas TG e DTG para as fibras de curauá enzima com e sem escovação.

4.2.7 –Ensaio de Flexão ns Compósitos

Nesta seção, os resultados do ensaio de flexão estão apresentados separadamente, em dois sub-itens, para os compósitos de curauá/resina epóxi 331 e curauá/resina poliéster.

4.2.7.1- Ensaio de Flexão Para os Compósitos Cuaruá/Resina Epóxi 331

A Tabela 4.16 apresenta os resultados do ensaio de flexão para a resina epóxi 331 pura e para os compósitos fabricados com a resina 331 e reforçados por fibras de curauá brutas e tratadas com e sem escovação. A Figura 4.73 apresenta o gráfico com os valores das tensões de flexão máximas para cada compósito fabricado.

Nota-se que a introdução das fibras aumentou os valores da resistência à flexão e o módulo de elasticidade do material. Assim sendo, as fibras de curauá aumentaram a rigidez do material. O aumento da resistência à flexão foi estatisticamente significativo, conforme pode ser observado no Anexo 2 (Tabela A2.1).

Todos os compósitos reforçados por fibras de curauá apresentaram excelentes propriedades mecânicas.

Tabela 4.16- Resultados do Ensaio de Flexão para a Resina Epóxi 331 e para os Compósitos Reforçados por Fibras de Curauá Brutas e Tratadas.

Amostra	**Resistência à Flexão (MPa) (CV%)**	**Deformação* (%) (CV%)**	**Módulo de Elasticidade (MPa) (CV%)**
Resina epóxi (sem reforço)	95 ± 14,48 (15,24)	3,47±1,61 (46,40)	3277 ± 59,86 (1,83)
CurauáEp Bruta+escova	122 ± 13,74 (12,16)	3,84 ± 0,32 (8,33)	-------
CurauáEp Me2%+escova	118 ± 10,65 (8,33)	3,63 ± 0,46 (12,67)	5690 ± 735,83 (12,93)
CurauáEp Escova+Me2%	113 ± 3,94 (3,49)	3,85 ± 0,156 (4,05)	5088 ± 87,48 (1,72)
CurauáEp Me5%+escova	117 ± 6,22 (5,32)	3,21 ± 0,32 (9,97)	6036 ± 610,73 (10,12)
CurauáEp Escova+Me5%	120 ± 4,26 (3,55)	4,05 ± 0,17 (3,55)	5502 ± 463,2 (8,42)
CurauáEp Enzima+Escova	125 ±11,66 (9,32)	3,43 ± 0,30 (8,77)	5626 ± 528,01 (9,39)
CurauáEp Escova+Enzima	115 ± 6,13 (5,33)	3,37 ± 0,18 (5,34)	5349 ± 317,58 (5,94)

*deformação a 40% da carga máxima

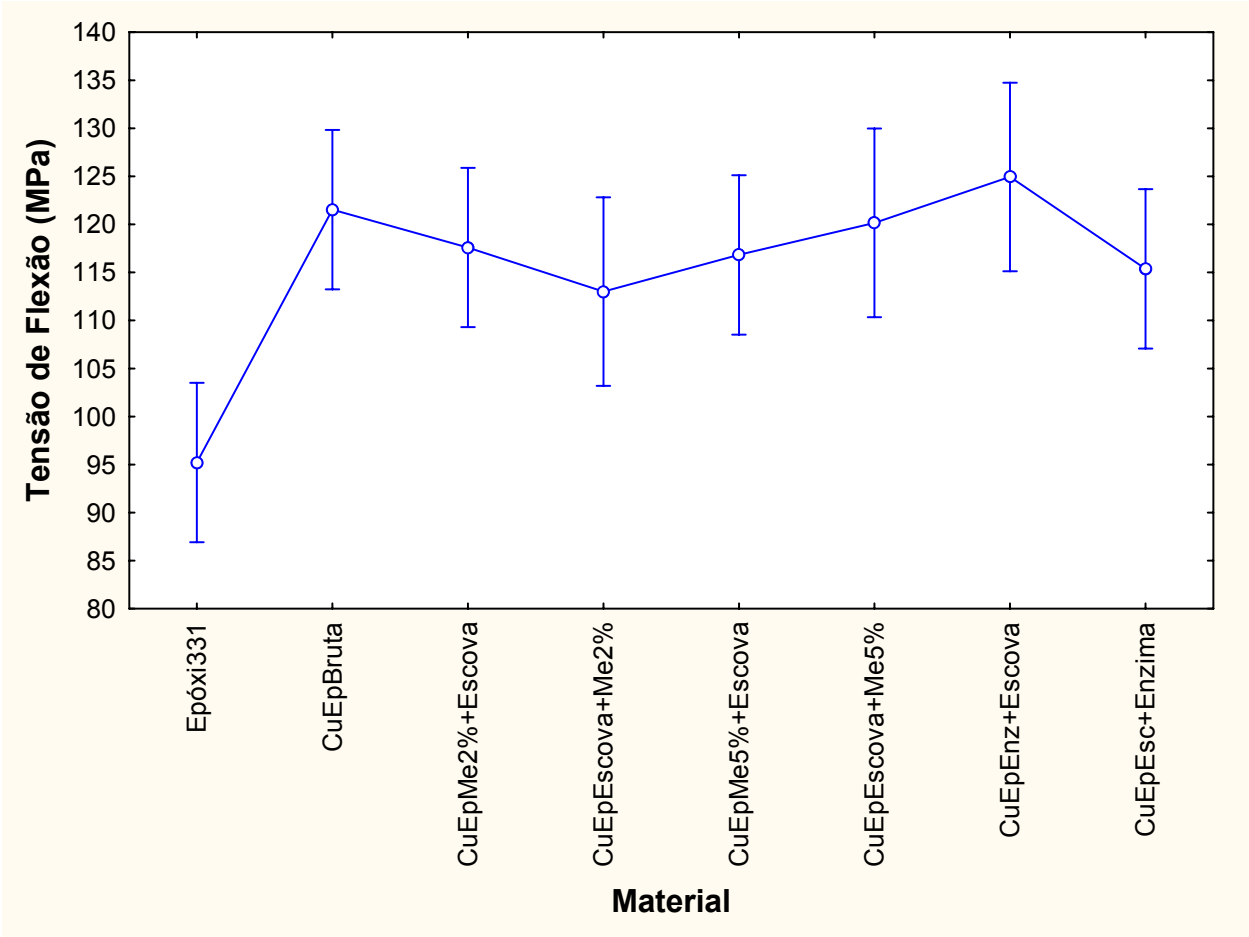


Figura 4.73- Tensão máxima de flexão x material (compósito curauá/epóxi).

Os valores de resistência à flexão e módulo para a resina epóxi estão de acordo com aqueles observados na literatura. Bisanda e Ansell (1991), por exemplo, obtiveram valores de 95 MPa e de 3,1 GPa para a resistência à flexão e para o módulo da resina epóxi sem reforço, respectivamente. Para os compósitos fabricados com resina epóxi/fibras de sisal, os valores encontrados foram de 266,5 MPa (fibras de sisal brutas e secas), 221,7 MPa (fibras de sisal úmidas), 262,1 MPa (fibras de sisal mercerizadas e secas) e de 200,7 MPa (fibras mercerizadas e úmidas). Deve-se ressaltar que Bisanda e Ansell utilizaram uma fração volumétrica de 40% de fibra, valor acima dos 22% utilizados no presente trabalho.

Leão *et al.* (2000) obtiveram valores de resistência à flexão igual a 33,1 MPa e módulo de flexão igual a 2,51 GPa para compósitos polipropileno/curauá com 50% de curauá.

Sapuan et al. (2005) encontraram valores de resistência à flexão de 26,18 MPa e módulo de 2,69 GPa para compósitos de matriz epóxi/ fibras de banana.

De Paula (1996) verificou que a resistência à flexão de compósitos de matriz epóxi/fibras de sisal tratadas com 5% de NaOH foi de 86,5± 8,8 MPa e encontrou um valor de módulo igual a 6,7 ± 0,7 GPa. De Paula utilizou cerca de 53% de fibras no compósito.

Deve-se ressaltar que os resultados acima expostos foram colocados somente para mostrar valores de ensaio de flexão de compósitos reforçados por fibras lignocelulósicas. Na realidade, cada sistema (fibra/matriz) comporta-se de maneira particular. Os valores de resistência à flexão em compósitos reforçados por fibras lignocelulósicas encontrados na literatura variam 33,0MP a 266,5 MPa, em função da fração volumétrica, matriz e fibras utilizadas e tratamentos empregados (De Paula, 1996; Sapuan *et al*., 2005; Ray *et al*., 2001; Ray *et al*., 2000; Leão *et al*., 2000, Bisanda e Ansell, 1991)

No presente trabalho, dentre todos os compósitos epóxi/curauá, o que apresentou maior valor de resistência à flexão foi aquele reforçado por fibras de curauá primeiramente tratadas com enzima e posteriormente escovadas. Na realidade, conforme pode ser observado na Tabela (A2.1) do Anexo 2 o aumento observado pelo tratamento com enzima não foi estatisticamente significativo. A diferença entre os valores de deformação dos compósitos não foi estatisticamente significativa (Tabela A2.2-Anexo 2). A Figura 4.74 apresenta o gráfico da deformação em função de cada tipo de compósito.

As Figuras 4.75 e 4.76 apresentam as curvas tensão x deslocamento para a resina epóxi pura e para o compósito reforçado com fibras de curauá brutas. Nota-se que a introdução das fibras de curauá na resina epóxi 331 mudou totalmente o modo de fratura do compósito. A resina epóxi sem reforço fraturou de maneira bastante frágil e de maneira catastrófica. A introdução das fibras fez com que a fratura ocorresse de maneira mais gradual e controlada.

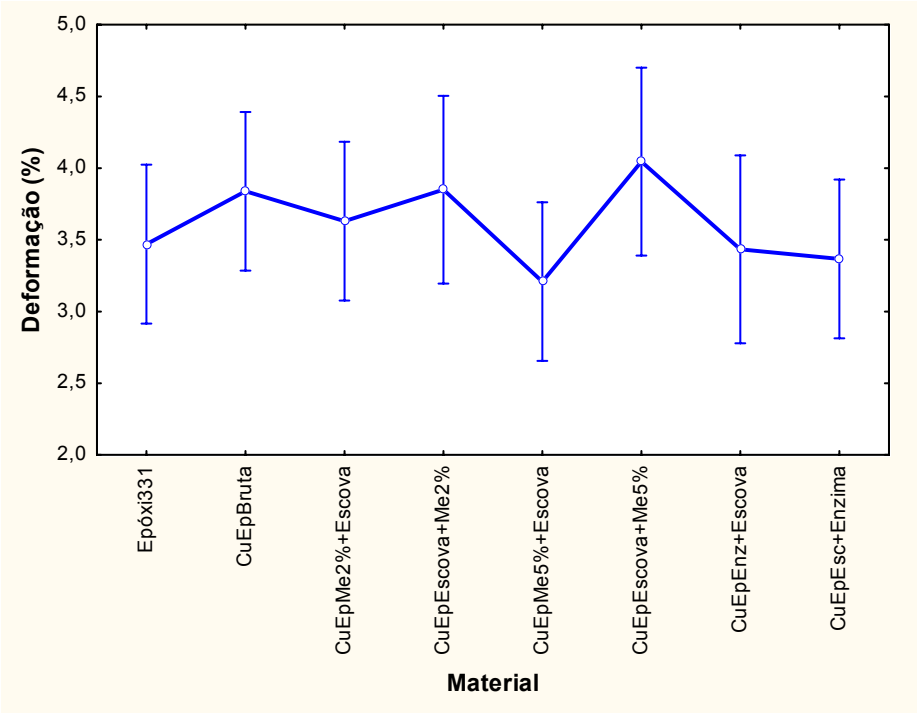


Figura 4.74 – Deformação em função do tipo de compósitos.

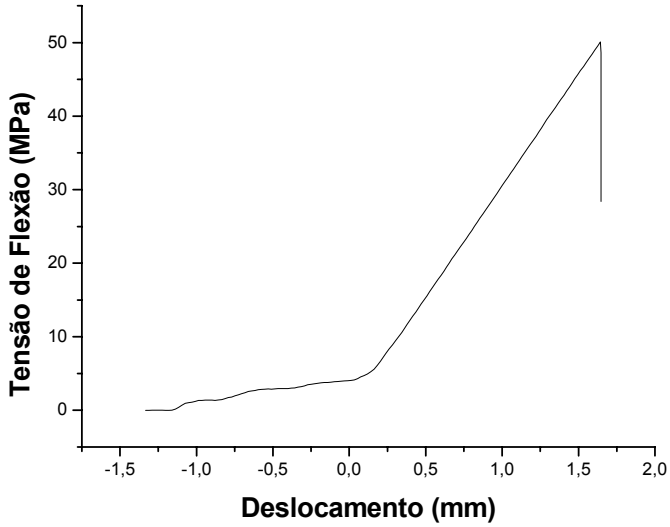


Figura 4.75- Curva tensão de flexão x deslocamento para a resina epóxi sem reforço.

Os compósitos reforçados por fibras de curauá tratadas apresentaram curvas tensão de flexão x deslocamento semelhantes à curva apresentada na Figura 4.76.

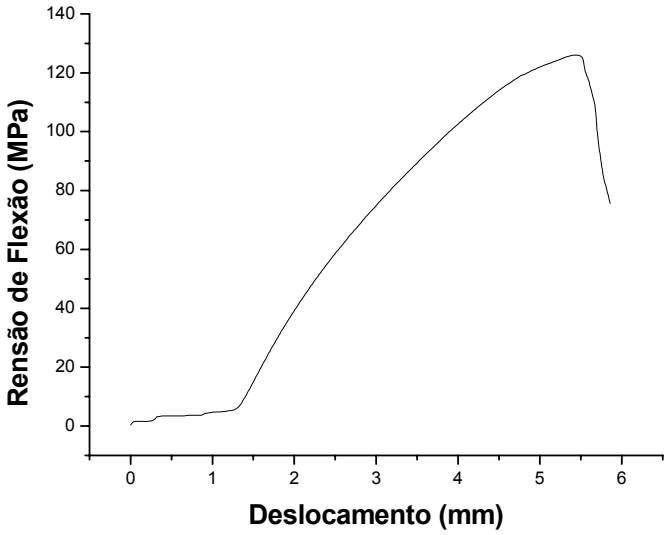


Figura 4.76- Curva tensão de flexão x deslocamento para o compósito epóxi / curauá bruta.

Pode-se concluir que a introdução das fibras de curauá aumentou de forma significativa os valores do módulo de elasticidade e tensão de flexão do material e que os tratamentos não mudaram significativamente os valores de tensão máxima de flexão dos compósitos.

4.2.7.2- Ensaio de Flexão para os Compósitos Curauá/Resina Poliéster

A Tabela 4.17 mostra os resultados do ensaio de flexão para a resina poliéster 1015 pura e para os compósitos reforçados por fibras de curauá brutas e tratadas. Nessa tabela, também estão apresentado os valores observados para o compósito fabricado com resina 1005 e reforçado com fibras de curauá brutas. Deve-se ressaltar que a resina 1005 foi à mesma utilizada na fabricação dos compósitos reforçados por bucha vegetal. Esses valores foram introduzidos na tabela apenas para verificar se existia uma diferença muito acentuada entre as resinas 1005 e 1015. O gráfico relacionando as tensões de flexão máximas com os respectivos compósitos está apresentado na Figura 4.77.

Tabela 4.17 - Dados do Ensaio de Flexão para Compósitos Curauá/Poliéster 1015 e para o Compósito Poliéster 1005/Curauá bruta.

Amostra	**Resistência à Flexão (MPa) (CV%)**	**Deformação* (%) (CV%)**	**Módulo de Elasticidade (MPa) (CV%)**
CurauáIso1005 Bruta	90 ± 4,2 (4,67)	4,57 ± 0,72 (15,76)	4624 ± 265,35 (5,74)
Resina Isoftálica 1015	84 ± 6,21 (7,39)	3,03 ± 0,24 (7,92)	2984 ± 217,84 (7,29)
CurauáIso1015 Bruta	114 ± 9,54 (8,37)	4,22 ± 0,39 (9,24)	5333 ± 360,62 (6,76)
Curauá Iso 1015 Me2%+escova	120 ± 5,56 (4,63)	3,46 ± 0,15 (4,34)	5708 ± 286,54 (5,01)
Curauá Iso 1015 Me2%+escova	121 ± 7,94 (6,56)	3,72 ± 0,15 (4,03)	5831 ± 534,49 (9,17)
Curauá Isso 1015 Me5%+escova	119 ± 9,84 (8,27)	3,72 ± 0,23 (6,18)	5726 ± 224,05 (3,91)
Curauá Iso 1015 Enzima+Escova	109 ± 9,32 (8,55)	3,70 ± 0,36 (8,55)	5548 ± 403,49 (7,27)
Curauá Iso1015 Escova+enzima	111 ± 7,14 (6,43)	3,50 ± 0,17 (4,86)	5347 ± 181,29 (3,39)

*Deformação a 40% da carga máxima.

De acordo com a Tabela 4.17, a introdução das fibras de curauá brutas na resina 1015 aumentou o valor da resistência à flexão em 26,3% e o valor do módulo em 44,05%. Na realidade, o aumento desses valores foi estatisticamente significativo para todos os compósitos curauá/resina 1015 (fibras brutas e tratadas), conforme pode ser observado na Tabela do Anexo 2.

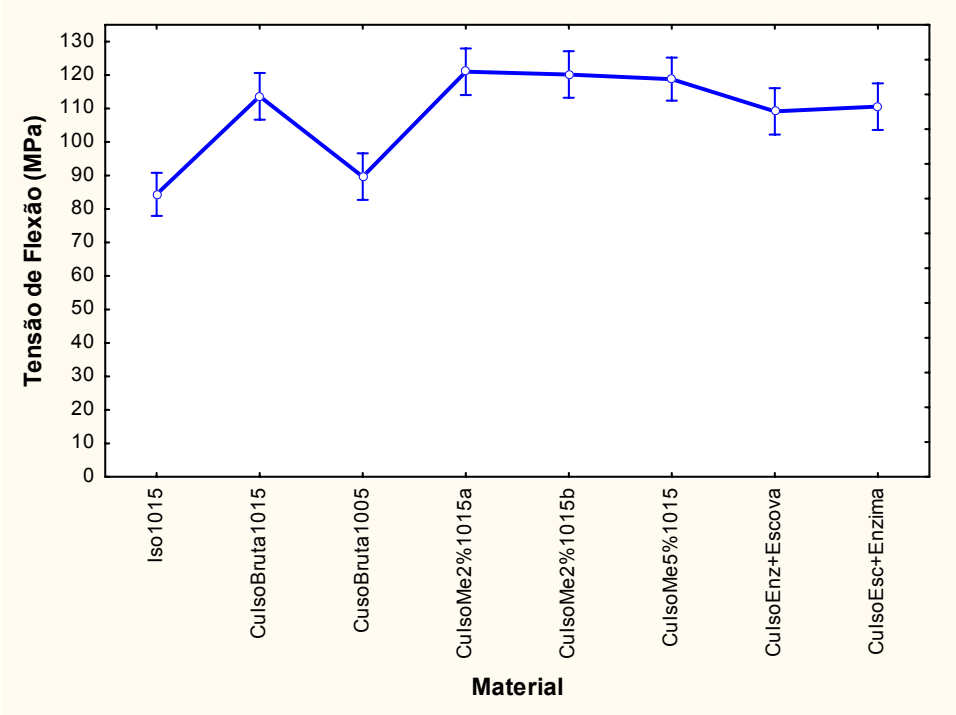


Figura 4.77 – Valores de tensões de flexão máximas (MPa) em função dos tipos de compósitos fabricados com curauá/resina poliéster isoftálica.

Pode-se notar que os compósitos reforçados por fibras de curauá tratadas com 2 e 5% de NaOH apresentaram os maiores valores de resistência à flexão. Os valores de resistência à flexão dos compósitos tratados com enzima ficaram um pouco abaixo do observado para a fibra bruta. Pode-se observar que o fato da amostra ter sido escovada antes ou depois do tratamento com enzima praticamente não afetou esses valores. Na realidade, conforme pode ser visto na Tabela A 2.3 do Anexo 2 não ocorreu uma diferença estatisticamente significativa entre os valores de tensão máxima de flexão do compósito reforçado por fibras de curauá brutas/resina poliéster 1015 e dos compósitos fabricados com fibras de curauá tratadas.

Com relação à deformação (Figura 4.78), percebe-se que ocorreu uma diferença estatisticamente significativa (Tabela A 2.4 do Anexo 2) entre o compósito reforçado por fibras brutas de curauá e aqueles reforçados por fibras tratadas. Isso provavelmente é uma indicação de que existe uma maior adesão na interface fibra/matriz dos compósitos reforçados pelas fibras tratadas. Quando há uma maior adesão na interface fibra/matriz, o material absorve menos energia e se deforma menos durante o processo de fratura.

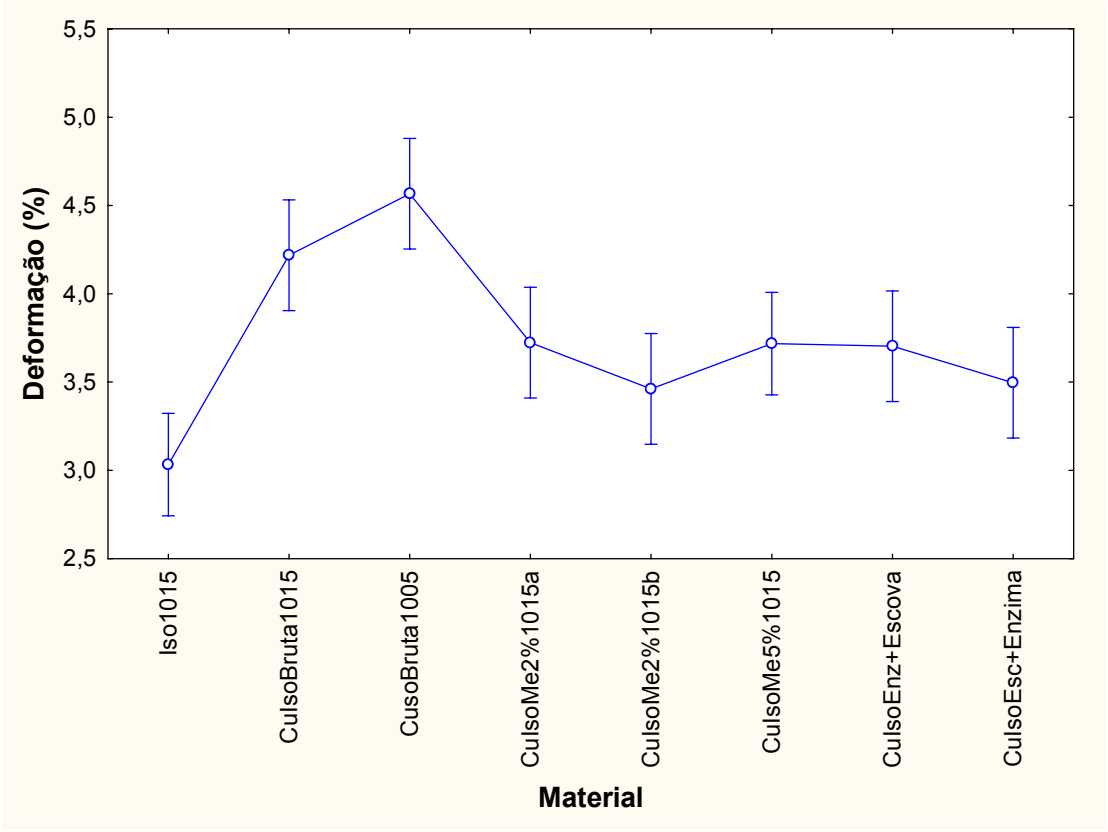


Figura 4.78 - Valores de deformação (%) máximas em função dos tipos de compósitos fabricados com curauá/resina poliéster isoftálica.

Quanto ao módulo de elasticidade, percebe-se que houve uma diferença estatisticamente significativa (Tabela A 2.5-Anexo2) entre o compósito reforçado por fibras brutas e aquele reforçado por fibras tratadas com 2% de NaOH, o que pode indicar um aumento na rigidez do material, devido ao tratamento. A Figura 4.79 mostra o gráfico do módulo de elasticidade em função do tipo de compósito.

Deve-se ressaltar que o compósito fabricado com a resina poliéster 1005 e reforçado por curauá bruta possui valores de módulo e resistência à flexão abaixo do compósito fabricado com a resina 1015. O compósito fabricado com a resina 1005 apresentou um valor de resistência à flexão 22% menor que o valor apresentado pelo compósito bucha bruta/resina 1015. A Tabela A 2.3 do Anexo 1 revela que essa diferença foi estatisticamente significativa. Ou seja, as resinas 1005 e 1015 se comportaram de maneira diferente.

Os valores de resistência à flexão obtidos no presente trabalho para os compósitos poliéster/curauá estão de acordo com aqueles observados na literatura para compósitos fabricados com resina poliéster e reforçados por fibras lignocelulósicas.

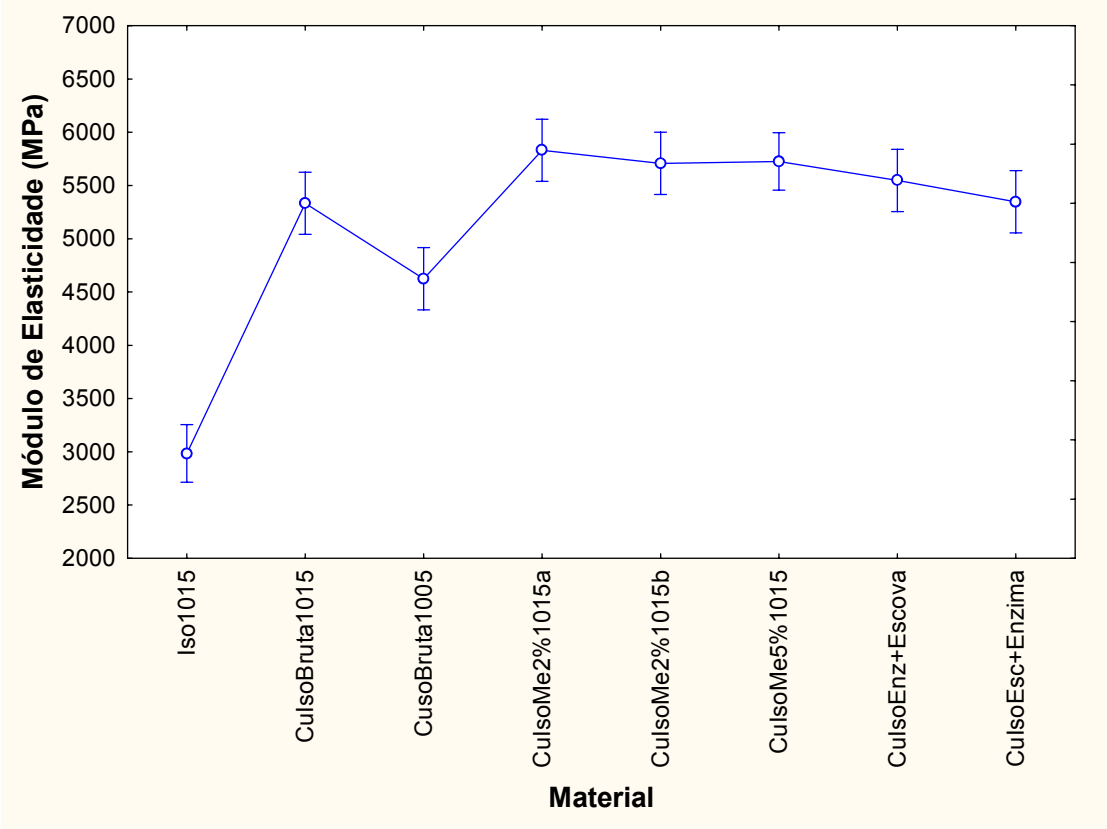


Figura 4.79 - Valores de deformação (%) máximas em função dos tipos de compósitos fabricados com curauá/resina poliéster isoftálica.

Singh *et al*. (1996), por exemplo, estudaram o efeito de diversos tratamentos (silano, titanato e zirconato) nas propriedades mecânicas de compósitos com matriz de poliéster/fibras de sisal (50% em volume). Os autores encontraram valores de resistência à flexão iguais a 59,57 MPa, 96,88 MPa, 75,59 Mpa e 72,15 MPa para os compósitos reforçados por fibras brutas, tratadas com silano, com titanato e com zirconato, respectivamente. Os valores do módulo foram de 11,94 GPa, 19,42 GPa, 15,13 GPa e 14,46 GPa .

Albuquerque et. al. (2000) obtiveram valores de resistência à flexão iguais a 104,7 e 115,0 MPa para compósitos poliéster reforçados com 20 e 30% de fibras de juta, respectivamente. Os valores de módulo de flexão foram de 3,98 e 4,25 GPa para 20 e 30% de fibras, respectivamente.

Com relação à curva tensão x deslocamento, a resina poliéster 1015 apresentou fratura totalmente frágil, conforme pode ser observado na Figura 4.80.

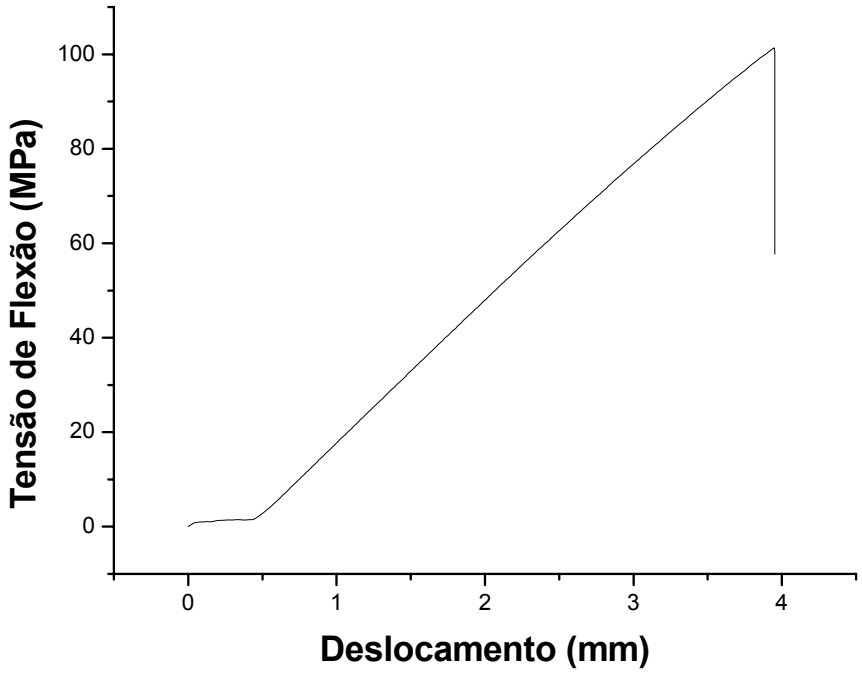


Figura 4.80- Curva de tensão de flexão x deslocamento para a resina 1015 sem reforço.

Assim como ocorreu com os compósitos fabricados com piaçava e bucha, a introdução das fibras de curauá na resina poliéster modificou totalmente o modo de fratura do material. Houve uma certa diferença entre os modos de fratura dos compósitos fabricados com resina poliéster 1005/bucha bruta e com resina poliéster 1015/bucha bruta. O compósito resina poliéster 1005/curauá bruta apresentou um patamar com serrilhados e a queda foi contínua, porém controlada (Figura 4.81). Já o compósito resina 1015/curauá bruta apresentou certa não linearidade desde valores mais baixos de tensões, sendo que a queda também foi contínua mas controlada (Figura 4.82). Aparentemente o compósito poiléster 1015/curauá bruta apresentou uma fratura um pouco mais frágil que o compósito poliéster 1005/curauá bruta.

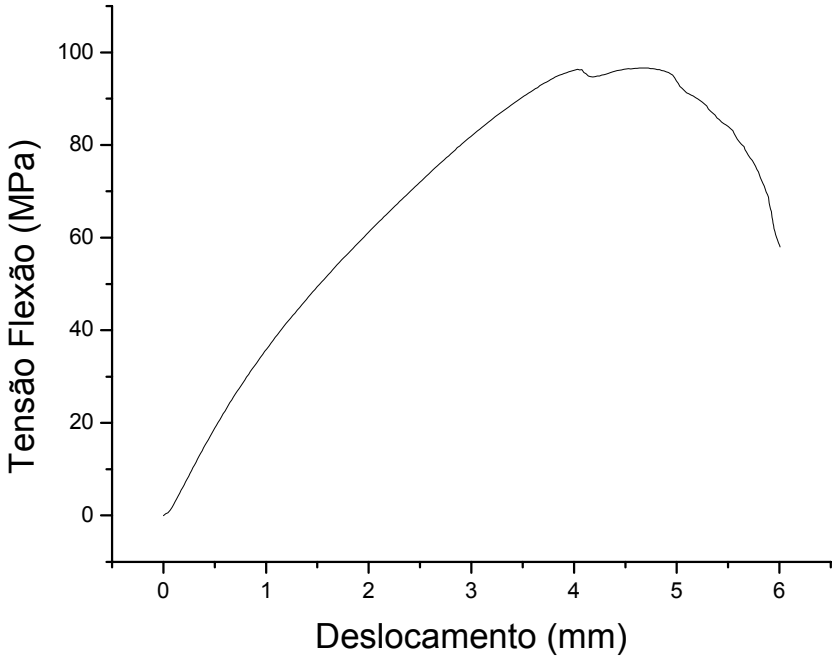


Figura 4.81– Curva tensão de flexão x deslocamento típica do compósito poliéster 1005/curauá bruta.

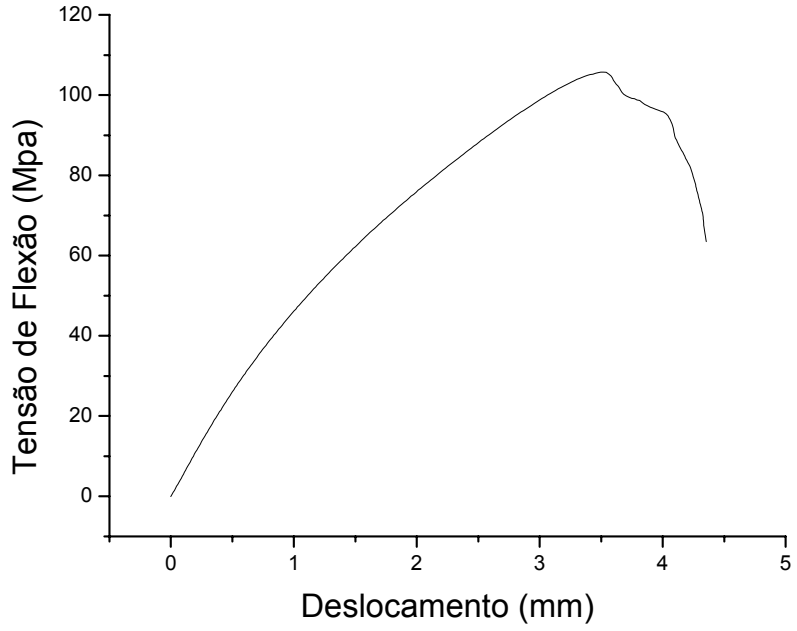


Figura 4.82– Curva tensão de flexão x deslocamento típica do compósito poliéster 1015/curauá bruta.

Por outro lado, os compósitos resina 1015/curauá tratada com NaOH apresentaram uma queda mais brusca (Figura 4.83), o que pode significar uma fratura mais frágil em relação aos compósitos reforçados por fibras brutas. Dessa forma, esse comportamento seria um indicativo de que os tratamentos com NaOH aumentaram a adesão na interface fibra-matriz, acarretando conseqüentemente em uma interface mais forte. O compósito reforçado por fibras de curauá tratadas com enzima + escovação teve um modo de fratura parecido com o da bucha bruta. Já o compósito reforçado por fibras escovadas antes do tratamento com enzima apresentou um modo de falha misto entre queda brusca e queda contínua, porém controlada (comportamento misto entre compósito reforçado por fibras brutas e fibras mercerizadas).

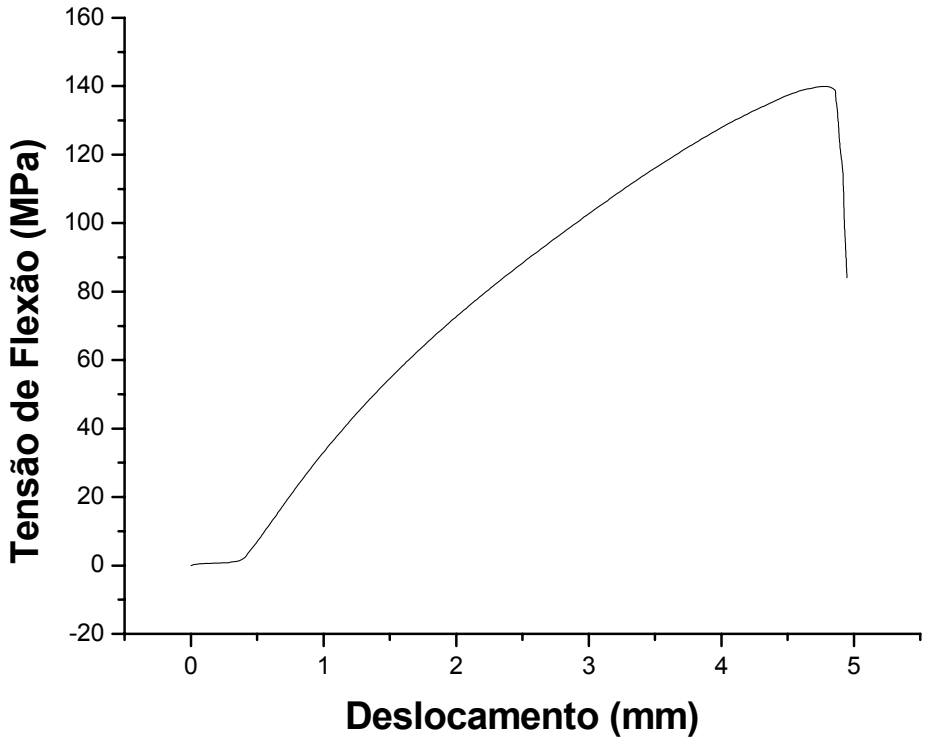


Figura 4.83– Curva tensão de flexão x deslocamento típica do compósito poliéster 1015/curauá tratada com 5% de NaOH.

4.3- Fibras de Bucha Vegetal (*Luffa cylindrica*)

Nesta seção, estão apresentados os resultados e discussões dos ensaios realizados nas fibras de bucha brutas e tratadas bem como dos compósitos por elas reforçados.

4.3.1 - Dosagem de Material Extraído após Tratamentos

A Tabela 4.18 apresenta a dosagem de material extraído pelo processo de mercerização da fibra de bucha vegetal. Nota-se que o desvio-padrão para as fibras tratadas com 10 e 15 % de NaOH foi grande. Assim como para as fibras de curauá (seção 4.3.2), a diferença na quantidade de material extraído com água pura e 2% de NaOH foi significativa.

Tabela 4.18- Material Extraído da Bucha Mercerizada

NaOH (conc. %)	**Material Extraído (%)**
0	2,14 ± 0,71
2	11,29 ± 0,68
5	14,54 ± 1,35
10	16,56 ± 3,41
15	17,51 ± 4,88

A Figura 4.84 apresenta a curva de absorbância x tempo para a bucha tratada com enzima Viscozyme. Para levantar essa curva, foi utilizado padrão de glicose igual a 1 g/L. O coeficiente de determinação (R^2) da curva de ajuste foi de 0,98.

De acordo com a curva de absorbância x tempo, após cerca de 8 horas de tratamento, a curva torna-se constante demonstrando que não há aumento na concentração de açúcares na solução e a reação de hidrólise enzimática terminou.. Esse foi o tempo escolhido para tratar a bucha com enzima. Os compósitos então foram fabricados com bucha tratada com enzima durante 8 horas.

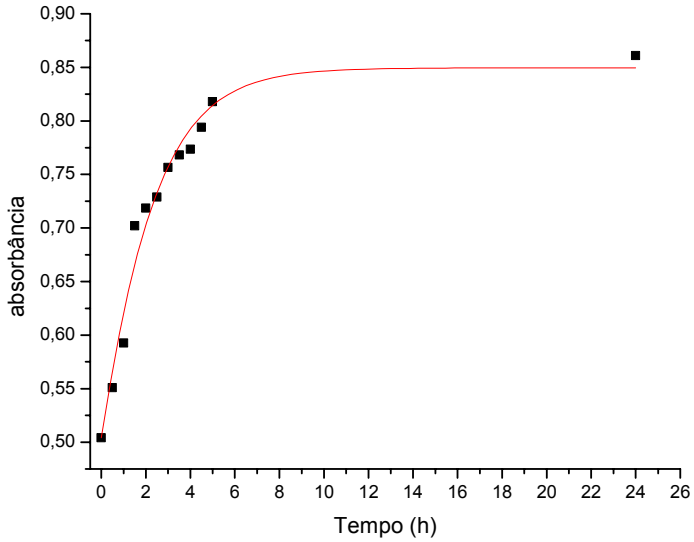


Figura 4.84-Curva absorbância x tempo para fibras de bucha tratadas com enzima Viscozyme.

4.3.2 -Análise Química

A Tabela 4.19 apresenta a composição química das fibras de bucha brutas e acetiladas.

Tabela 4.19 - Composição Química das Fibras de Bucha Brutas e Acetiladas

Material	% Hemicelulose	% Celulose	% Lignina	% Umidade
Bruta	19,9	59,1	8,2	9,2
Acetilado	8,8	72,4	5,9	5,0

Os valores obtidos são compatíveis com os dados relatados na literatura para as fibras de bucha bruta (Tanobe *et al*., 2003). A análise realizada permitiu também determinar o teor de umidade nas fibras. Observa-se que o tratamento de acetilação removeu lignina e hemicelulose.

A comparação entre a umidade na fibra tratada em relação à fibra bruta mostrando a redução da umidade na fibra tratada é uma indicação de que a polaridade

da fibra está sendo reduzida pelo tratamento. Para a fibra bruta, o valor determinado concorda com o valor de 8,0% reportado na literatura (Tanobe *et al.,* 2003).

4.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.85 mostra a morfologia da superfície da bucha sem tratamento. Pode-se observar a ramificação natural dessas fibras, que produz entrelaçamento das fibras em forma de manta. A estrutura superficial da bucha é semelhante à de outras fibras lignocelulósicas, sendo formada por um arranjo regular de células parenquimáticas .

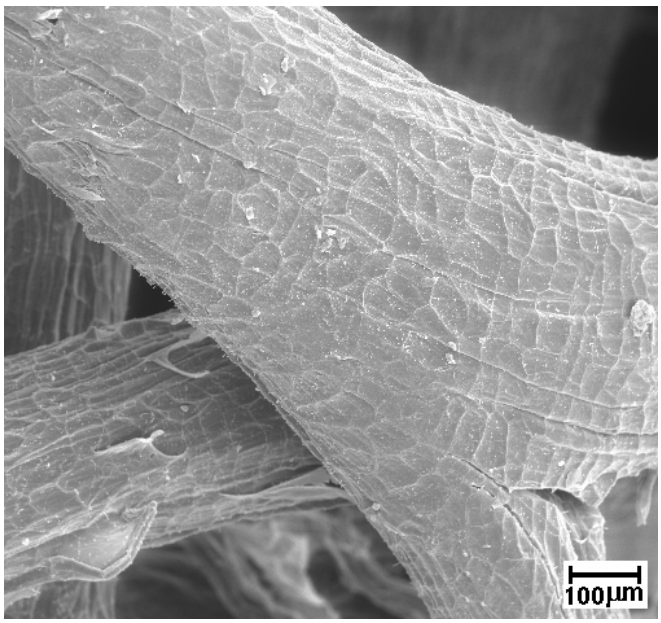


Figura 4.85 - Aspecto geral da bucha vegetal bruta mostrando a ramificação natural das fibras.

Na Figura 4.86, observa-se a presença, sobre a superfície da fibra, de partículas ricas em cálcio e potássio regularmente espaçadas, o que está de acordo com o observado por Boynard (Boynard *et al.,* 2003). A presença de partículas semelhantes, porém ricas em silício, chamadas de *tyloses*, também foi observada em fibras de coco (Calado *et al*., 2000, Prasad et al., 1983).

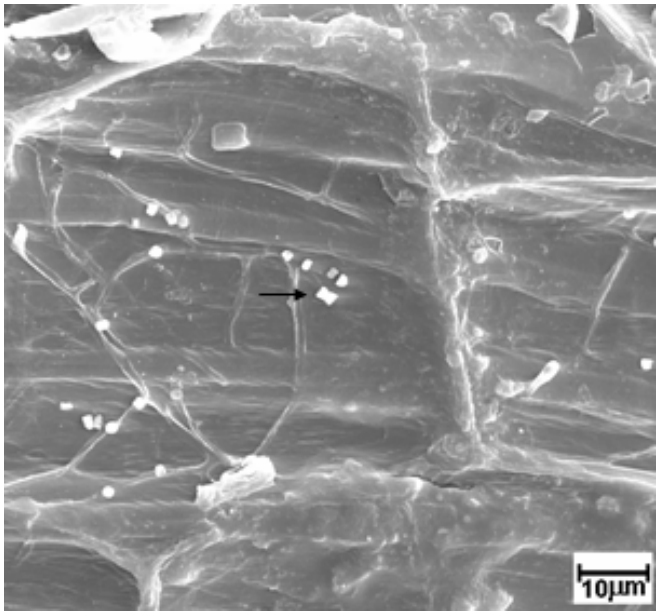


Figura 4.86 - Aspecto de fibras de bucha mostrando partículas brancas características ao longo de toda superfície.

O aspecto da bucha submetida ao tratamento de acetilação é apresentado nas Figuras 4.87 a 4.89. A Figura 4.87 revela o aspecto geral de uma bifurcação, mostrando ataque uniforme. Na Figura 4.88, a superfície apresenta-se sem qualquer marca das células superficiais. O mesmo aspecto pode ser observado na Figura 4.89. Essas micrografias mostram a eficiência do tratamento de acetilação na remoção das células da parede primária da fibra.

As Figuras 4.90 a 4.98 apresentam o aspecto da bucha tratada com diferentes concentrações de NaOH. A bucha tratada com 2% de NaOH apresenta células parenquimáticas (Figura 4.90). Ao que parece, o tratamento deixou a superfície da fibra mais limpa. A Figura 4.92 mostra uma região bifurcada da bucha tratada com 5% de NaOH. Nota-se que para as fibras tratadas com concentrações iguais ou maiores que 5% de NaOH, a fibra foi bastante atacada e houve remoção da camada externa. As fibras tratadas com 15% de NaOH (Figuras 4.97 e 4.98) não apresentam mais as células parenquimáticas.

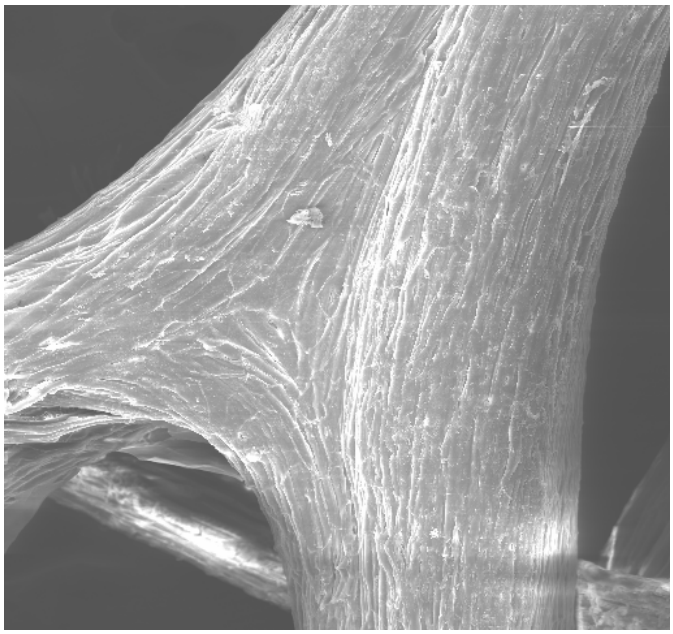


Figura 4.87 – Bucha vegetal acetilada – Aspecto geral de uma bifurcação – 100X

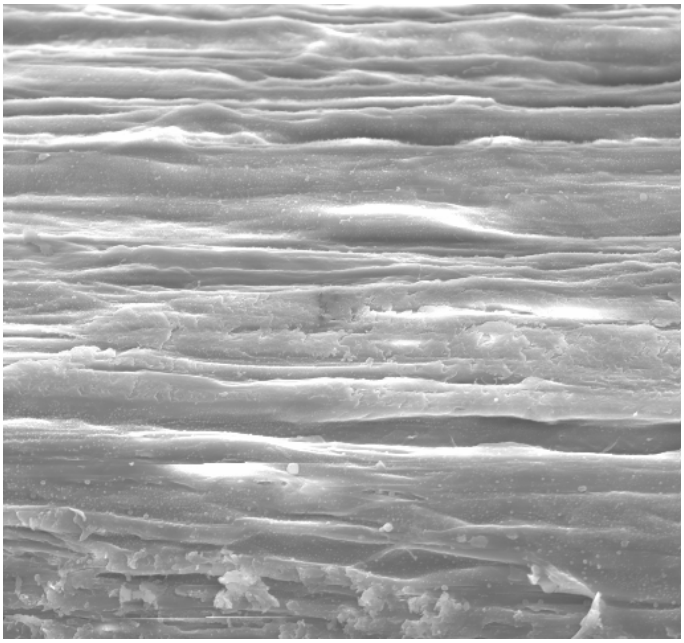


Figura 4.88- Bucha vegetal acetilada -Superfície totalmente atacada sem a presença de células parenquimáticas - 500X.

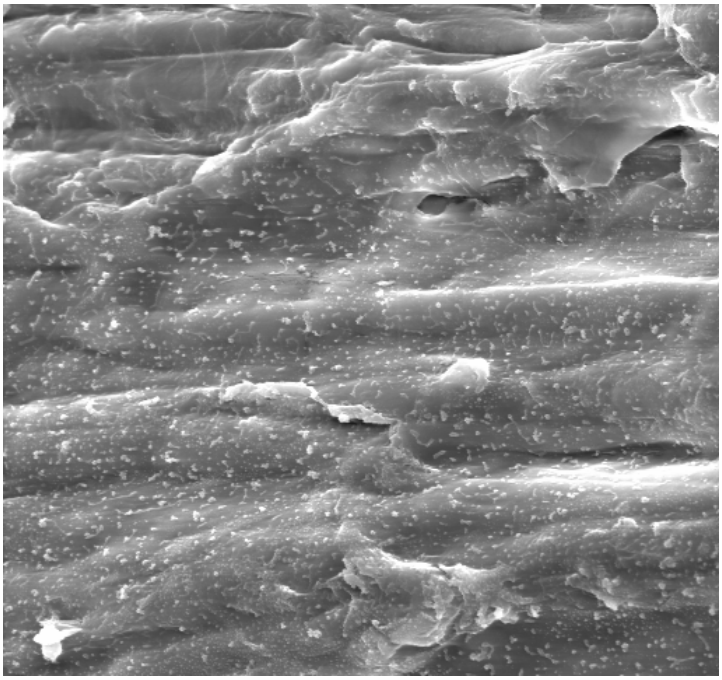


Figura 4.89 - Bucha vegetal acetilada (1000X).

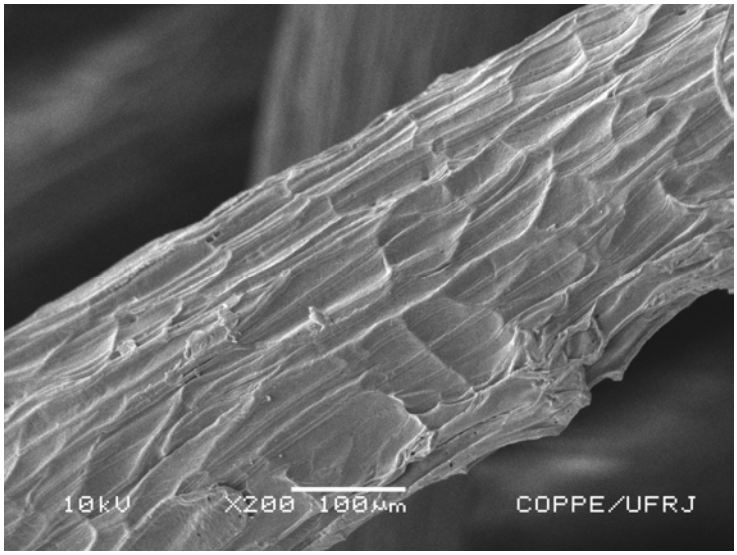


Figura 4.90 - Bucha tratada com 2% NaOH (100X).

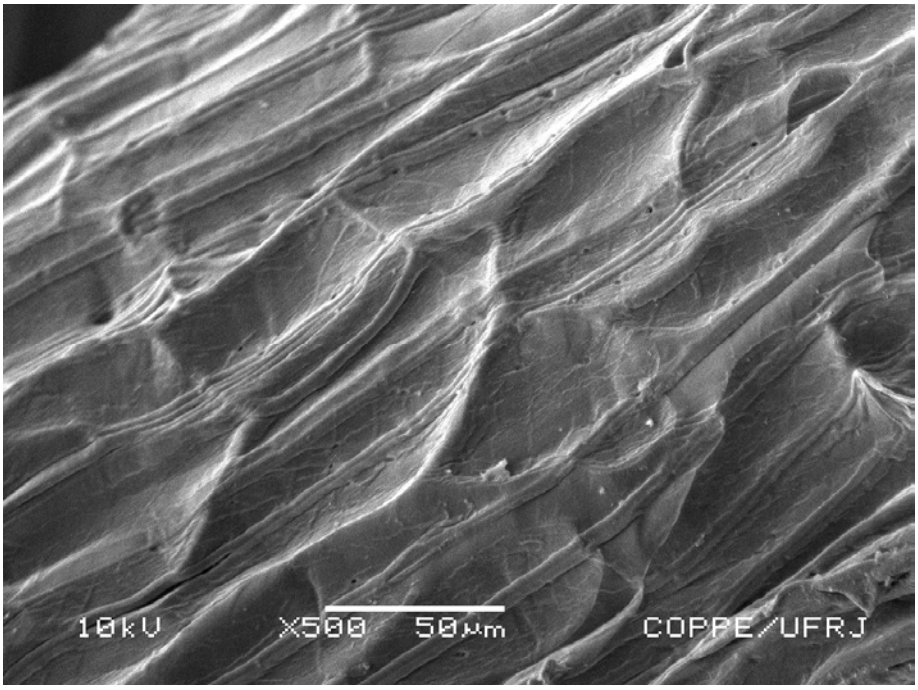


Figura 4.91- Bucha tratada com 2% de NaOH, detalhe da região anterior (500X).

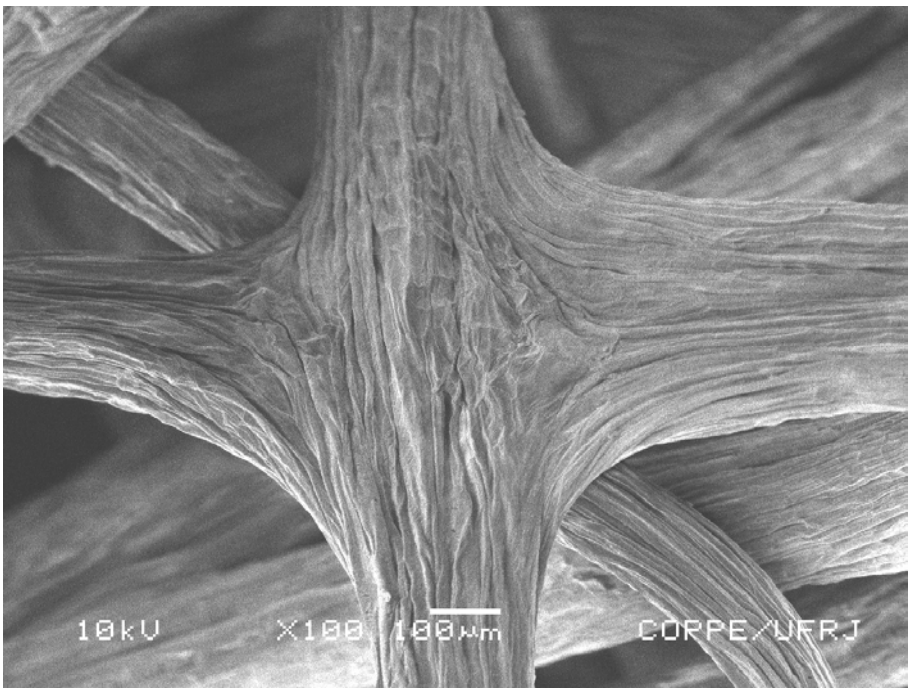


Figura 4.92 - Bucha tratada com 5% de NaOH (100X).

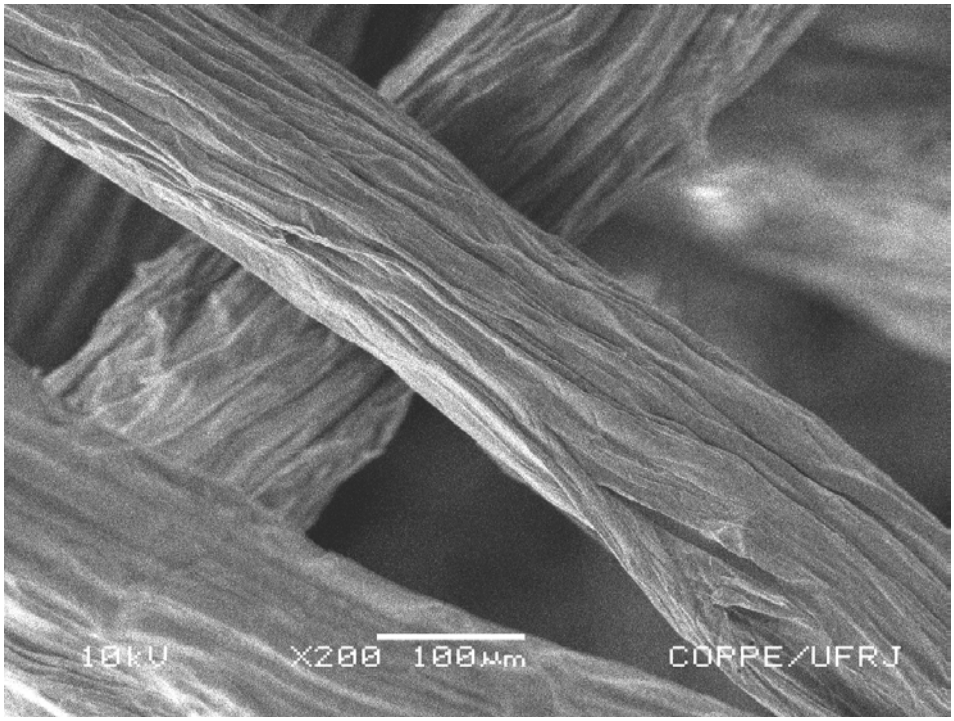


Figura 4.93 - Bucha tratada com 5% de NaOH (100X).

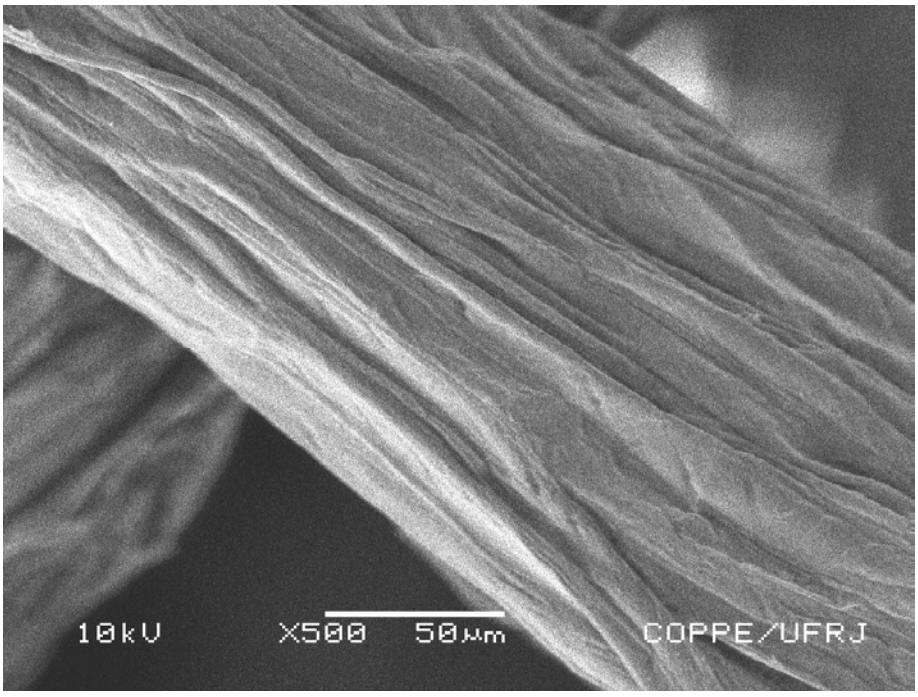


Figura 4.94 - Bucha tratada com 5% de NaOH (500X).

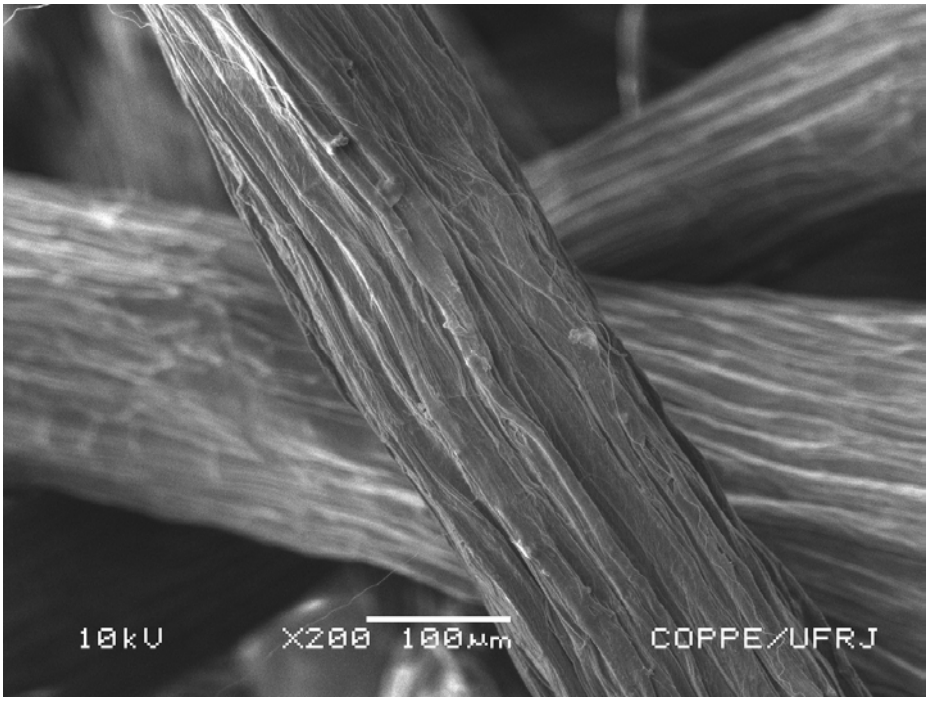


Figura 4.95- Bucha tratada com 10% de NaOH (100X).

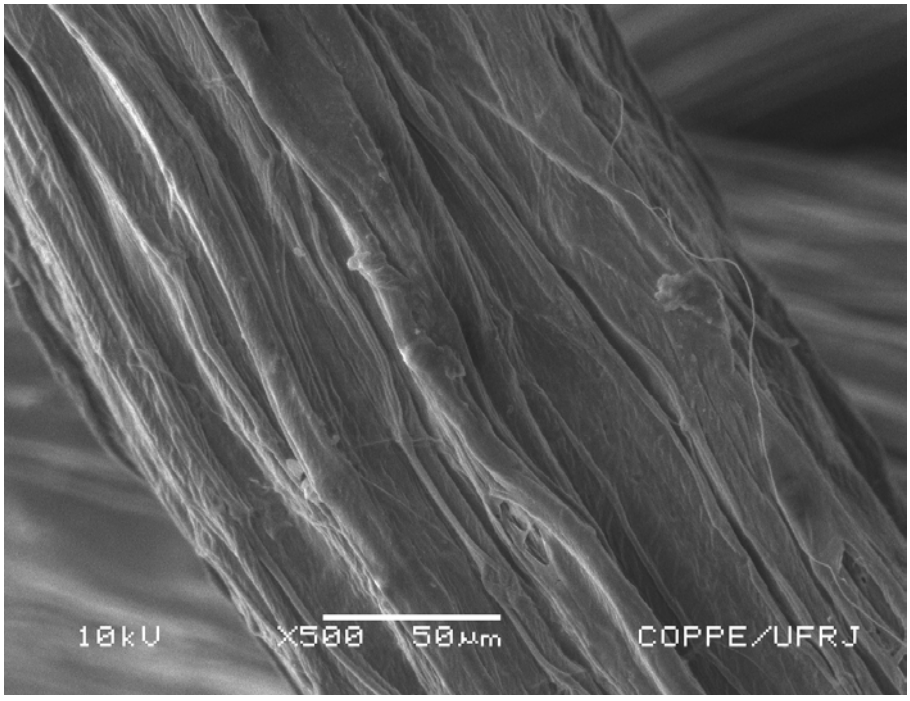


Figura 4.96 - Bucha tratada com 10% de NaOH- Detalhe da região anterior (500X).

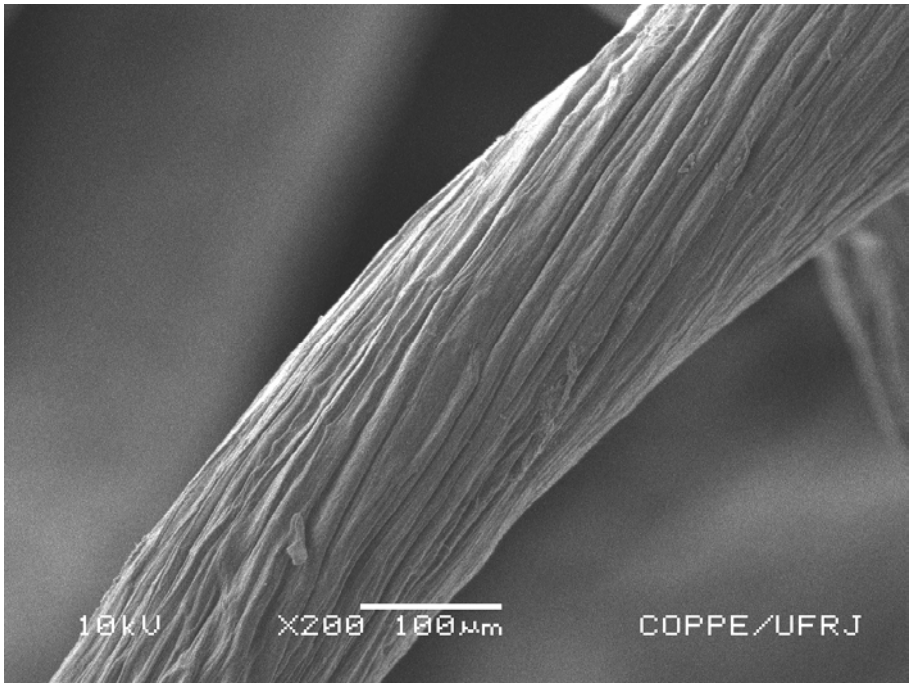


Figura 4.97 - Bucha tratada com 15% de NaOH (200X).

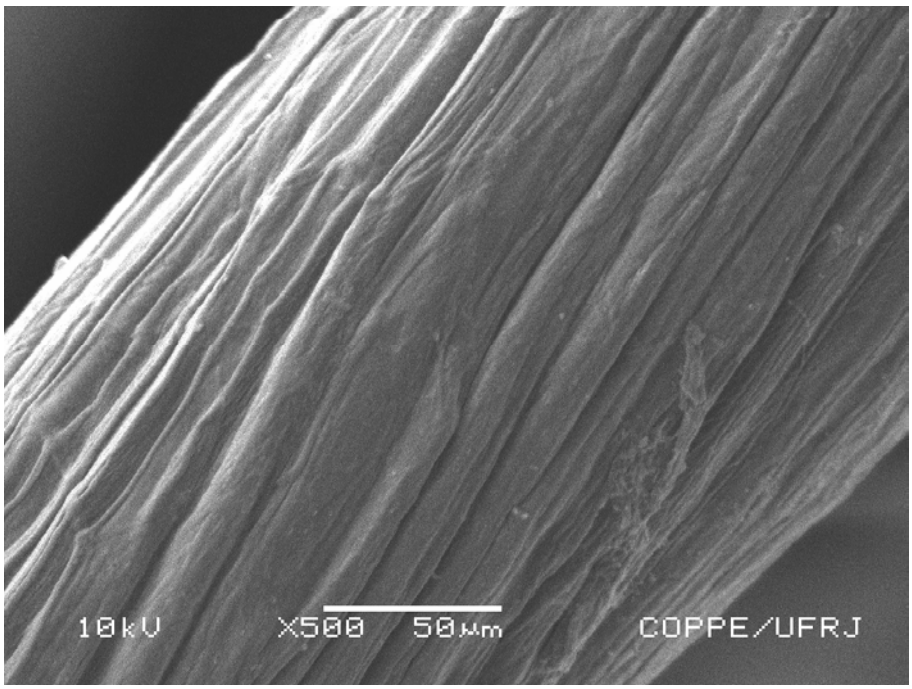


Figura 4.98 - Bucha tratada com 15% de NaOH- Detalhe da região anterior (500X).

O aspecto característico da bucha tratada com enzima está mostrado nas Figuras 4.99 a 4.101. A bucha tratada com enzima foi atacada pelo tratamento. Nessa fibra, as

fibrilas aparecem mais expostas que na fibra bruta e na fibra tratada com 2% de NaOH. Ou seja, aparentemente o tratamento com enzimas removeu uma quantidade maior de material que o tratamento com 2% de NaOH.

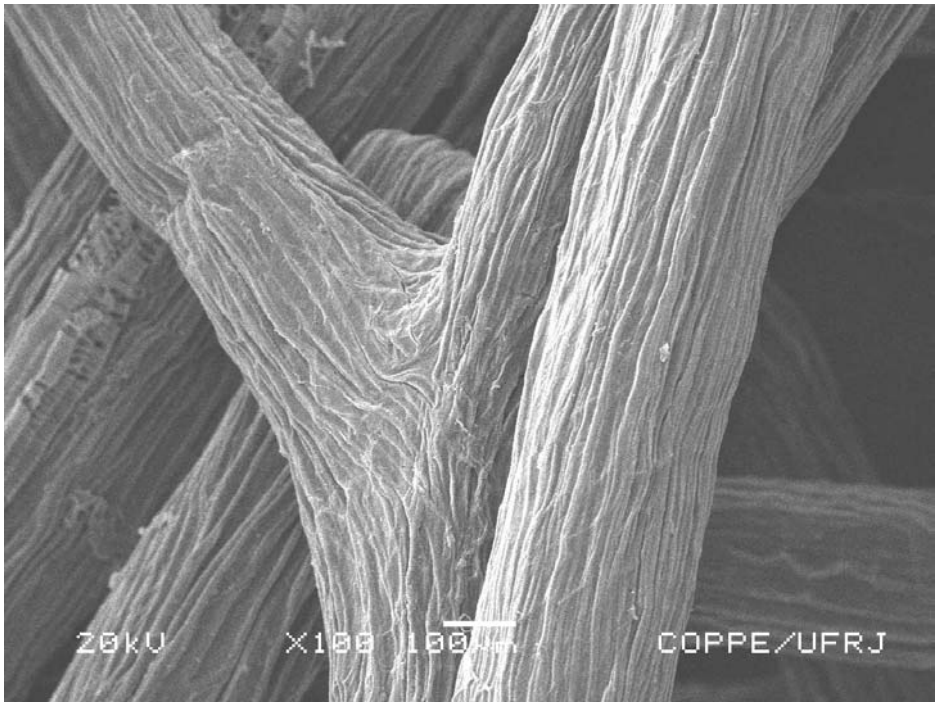


Figura 4.99 - Bucha tratada com enzima Viscozyme por 8 horas (100X).

As Figuras 4.102 e 4.103 apresentam o aspecto da bucha submetida ao tratamento com NaOH e acetilada em seguida. Observa-se que o tratamento deteriorou completamente a bucha.

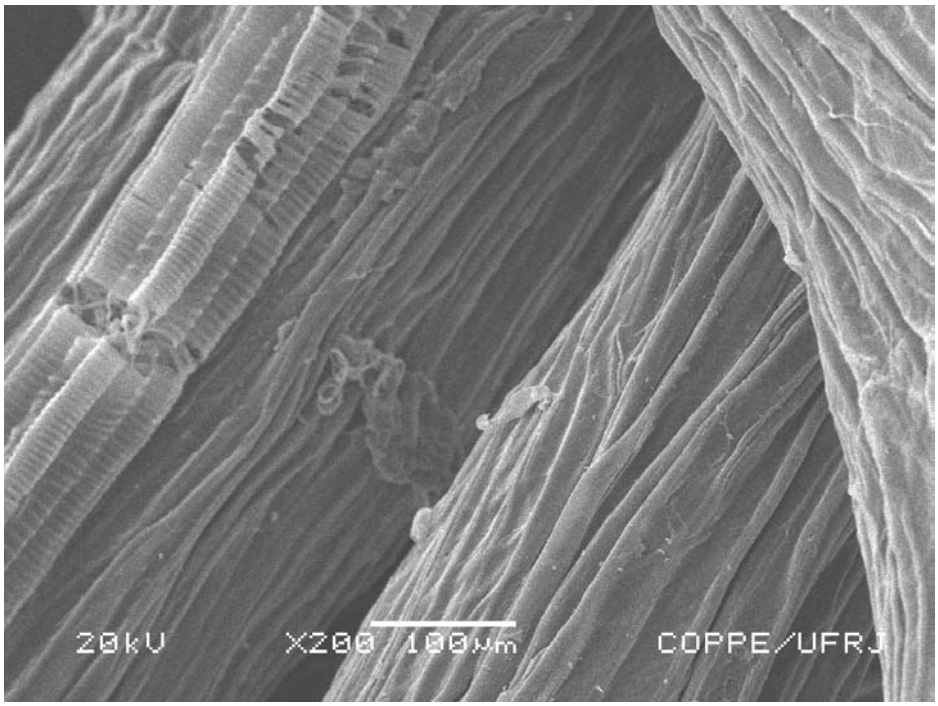


Figura 4.100 - Bucha tratada com enzima Viscozyme por 8 horas (100X).

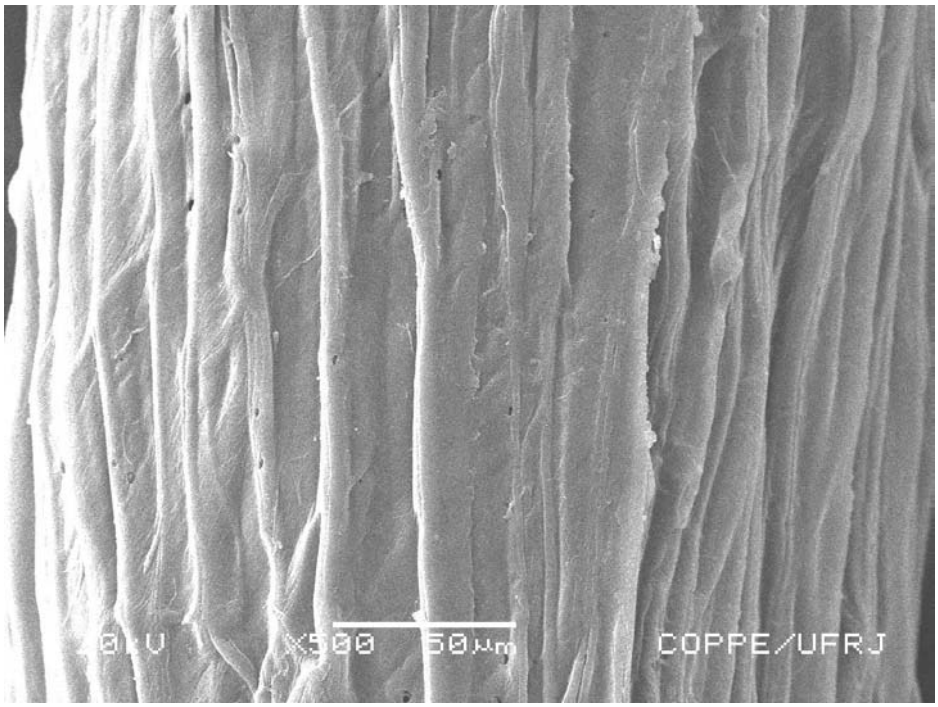


Figura 4.101 - Bucha tratada com enzima Viscozyme por 8 horas. Detalhe da região anterior (500X).

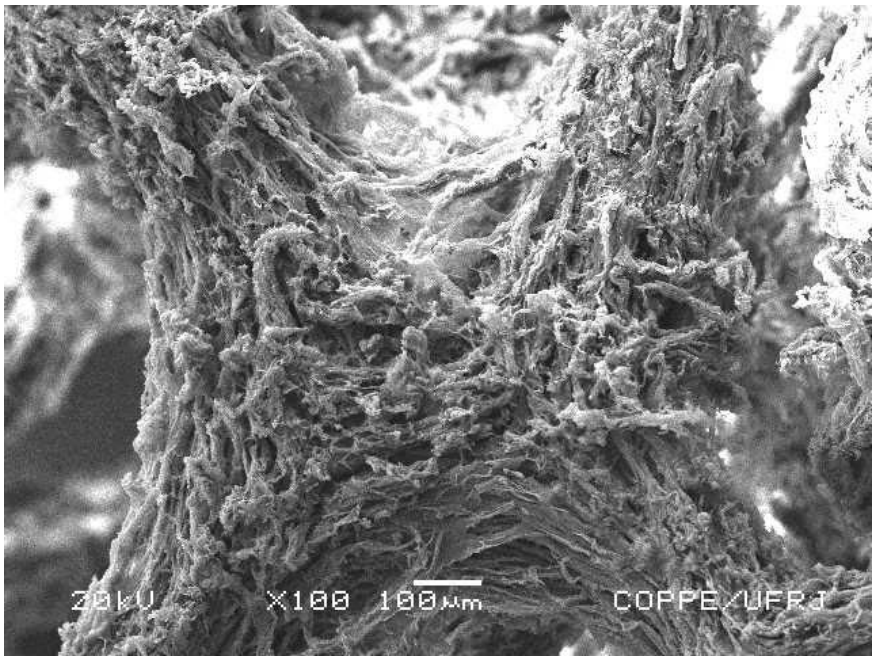


Figura 4.102 - Aspecto geral da bucha mercerizada com 5% de NaOH e acetilada em seguida (100X).

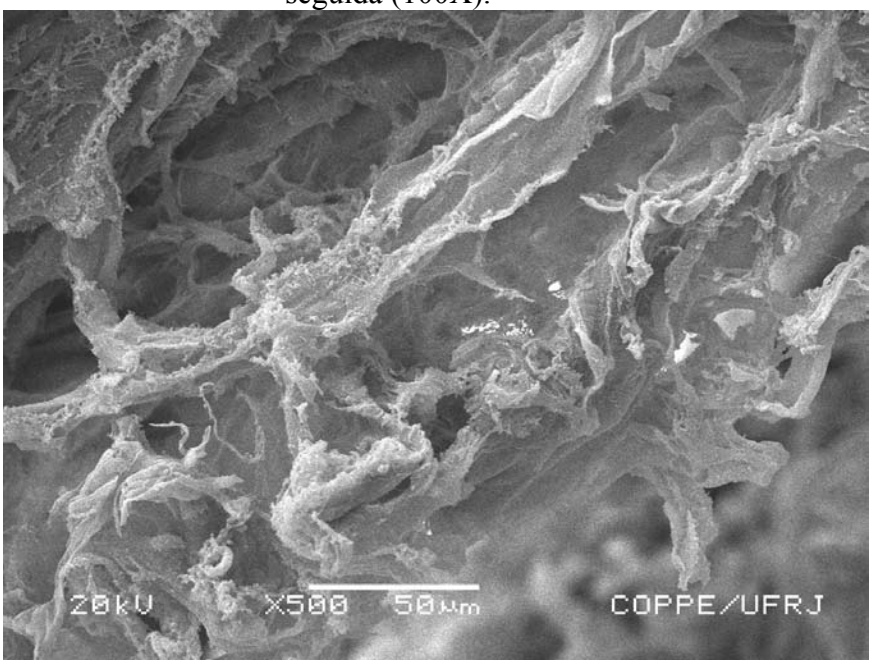


Figura 4.103 - Bucha mercerizada com 5% de NaOH e acetilada em seguida (500X).

4.3.4-Espectroscopia no Infravermelho

As Figuras 4.104 a 4.106 apresentam o espectro no infravermelho para as fibras de bucha brutas, mercerizadas com 15% de NaOH e tratadas com enzima. O tratamento da bucha com NaOH provocou modificações semelhantes nas fibras de piaçava.

Na região com sinal característico de 3400 cm $^{-1}$(O-H) do espectro da fibra mercerizada com 15% de NaOH , houve um aumento desse sinal, com relação à fibra bruta. Nota-se uma redução do sinal característico da vibração do C-H da celulose e da hemicelulose em 2900 cm^{-1}, sugerindo uma possível remoção de parte da hemicelulose. Por outro lado, o sinal associado ao C=O (ácido carboxílico ou éster) em 1735 cm^{-1} praticamente desapareceu na amostra mercerizada, o que corrobora com a hipótese de remoção da hemicelulose (Liu *et al.,* 2004). O sinal referente ao pico em 1240 cm^{-1} , associado ao estiramento do grupo acetila de um componente da lignina (Liu *et al.,* 2004) também foi bastante reduzido pelo tratamento com solução alcalina, o que sugere que esse procedimento provavelmente removeu alguma lignina. Observa-se também, que o sinal presente em 1642 cm $^{-1}$ praticamente não aparece no espectro da bucha mercerizada. Isso sugere remoção tanto de hemicelulose (C-O) quanto de lignina (C-C do anel aromático), pois ambas apresentam sinais de absorção nessa área. As fibras de bucha tratadas com 2, 5 e 10% de NaOH apresentaram comportamento semelhante.

A bucha tratada com enzima também apresentou sinal referente ao pico em 3400 cm^{-1} (vibração axial característica das hidroxilas da celulose) maior. Isso pode ser uma indicação de que houve remoção de hemicelulose e/ou outros polissacarídeos. É possível que a remoção desses polissacarídeos tenha deixado a estrutura mais desprotegida (mais "aberta"), o que teria levado a um aumento da água livre e combinada. Paul *et al.* (1997) atribuíram o aumento do sinal nessa região (para fibras tratadas com NaOH) à formação de mais grupos O-H como resultado da quebra de ligações cruzadas da lignina e da hemicelulose durante o tratamento com NaOH.

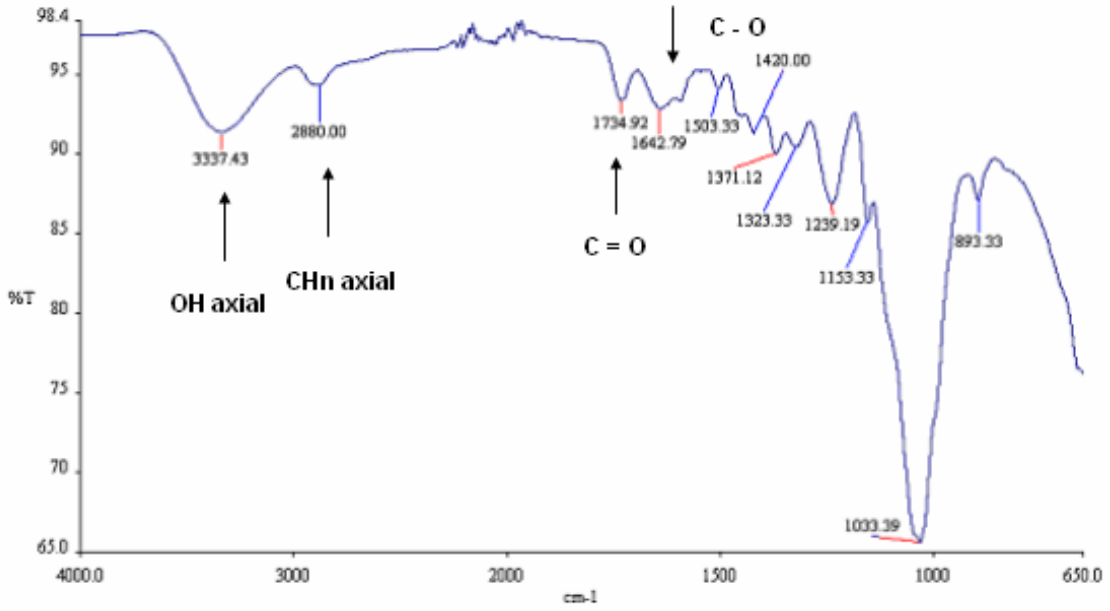


Figura 4.104-Espectro IV- Bucha Bruta.

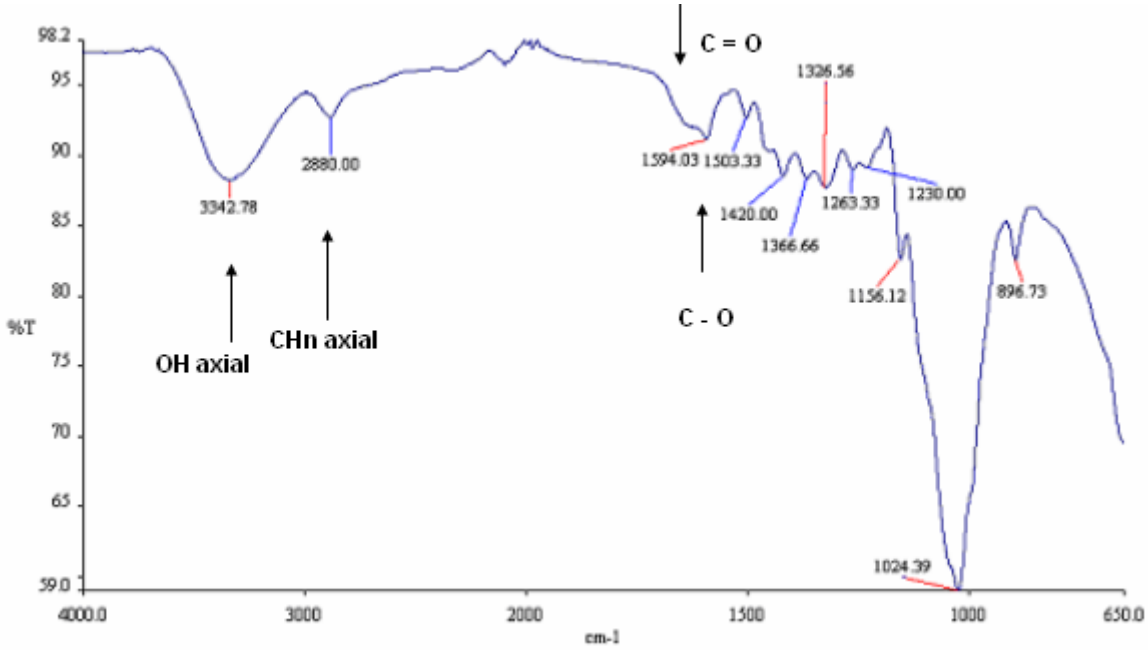


Figura 4.105 -Espectro IV-Bucha Tratada com 15% de NaOH.

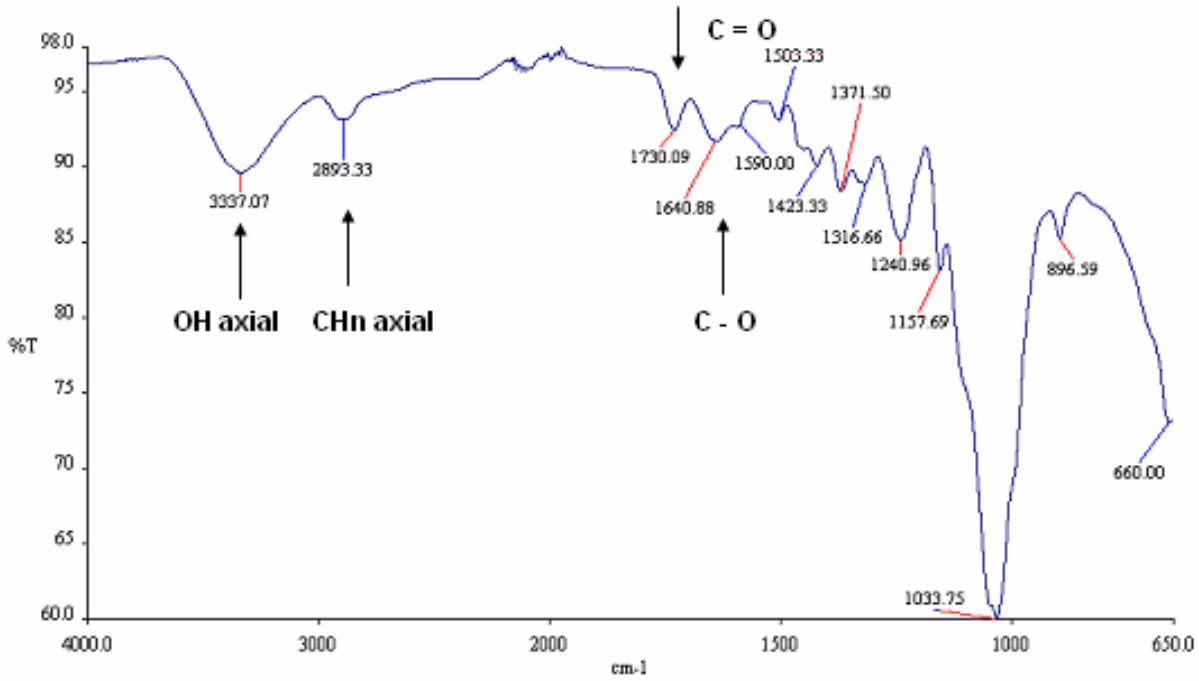


Figura 4.106 -Espectro no IV- Bucha Tratada com Enzima.

A comprovação de que o tratamento de acetilação foi efetivo pode ser verificada na Figura 4.107, onde estão mostrados os espectros da análise por infravermelho para as fibras bucha acetiladas. Pode-se observar, no espectro de infravermelho da fibra bruta a presença de sinal em 3337 cm^{-1}, característico da vibração axial das hidroxilas da celulose (hidroxilas dos carbonos 2, 3, e 6 da glicose). Nesse mesmo espectro, nota-se um sinal em 1735 cm^{-1} atribuído à carbonila (C=O) das aldoses. No espectro de infravermelho da fibra acetilada, verifica-se a redução da banda da hidroxila (com o aparecimento do sinal correspondente à água adsorvida na fibra a 3467 cm^{-1}). A presença de grupamentos hidroxila remanescentes na fibra tratada é observada através do sinal em 3467 cm^{-1}, o que indica que a acetilação não foi completa. O sinal em 1740 cm^{-1} correspondente à carbonila de um éster (acetato) aumentou significativamente com o tratamento de acetilação, confirmando a ocorrência da reação de acetilação da fibra de bucha vegetal. Khail *et al.* (2001) e Paul *et al*. (1997) também observaram um aumento desse sinal em fibras de coco e sisal acetiladas, respectivamente. O tratamento de acetilação também aumentou a intensidade dos picos a 1369 cm^{-1} e a 1218 cm^{-1} (vibrações axiais e angulares do C-O, respectivamente, típicas dos ésteres (Silverstein, 1994)). Khail *et al*. (2001) também observaram um aumento no sinal em 1369 cm^{-1} e

no sinal em 1217 cm $^{-1}$ de fibras de coco acetiladas. Khail *et al.(*2001) e Jahan *et al.* (2007) relacionaram o sinal em 1365-1370 cm^{-1} com o estiramento de C-H alifático..

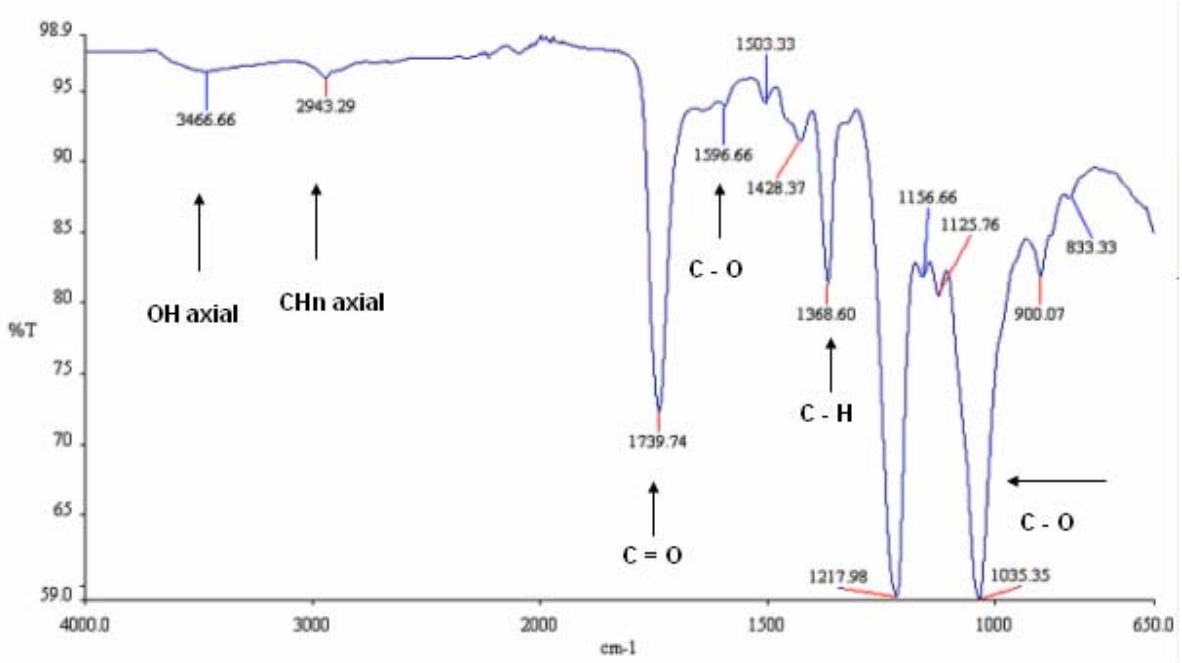


Figura 4.107 - Espectro IV- Bucha acetilada.

Para melhor visualização do efeito dos tratamentos, a Figura 4.108 apresenta os espectros IV para as fibras de bucha brutas, mercerizadas com 15% de NaOH, tratadas com enzima e acetiladas.

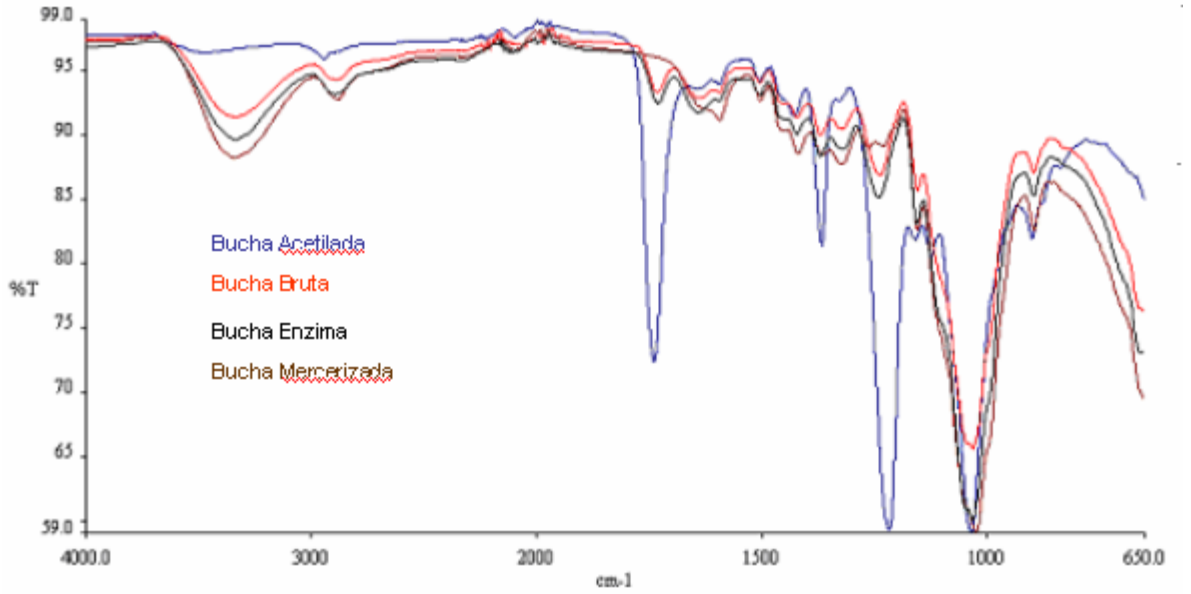


Figura 4.108 - Espectro IV- Fibras de bucha brutas, mercerizadas com 15% de NaOH, tratadas com enzima e acetiladas.

4.3.5 - Ensaio de Tração

Devido à geometria em forma de manta da bucha natural, esse ensaio não foi realizado.

4.3.6 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 4.109 apresenta as curvas TG e DTG para a bucha bruta. O valor da perda de peso abaixo de 100^{o}C para a bucha bruta (7,7±0,3%) está de acordo com os valores encontrados na literatura para outras fibras lignocelulósicas, conforme foi reportado no item 4.1.6 para as fibras de piaçava. Nota-se a presença de um ombro ("pico tipo shouder") em cerca de 303 ºC.

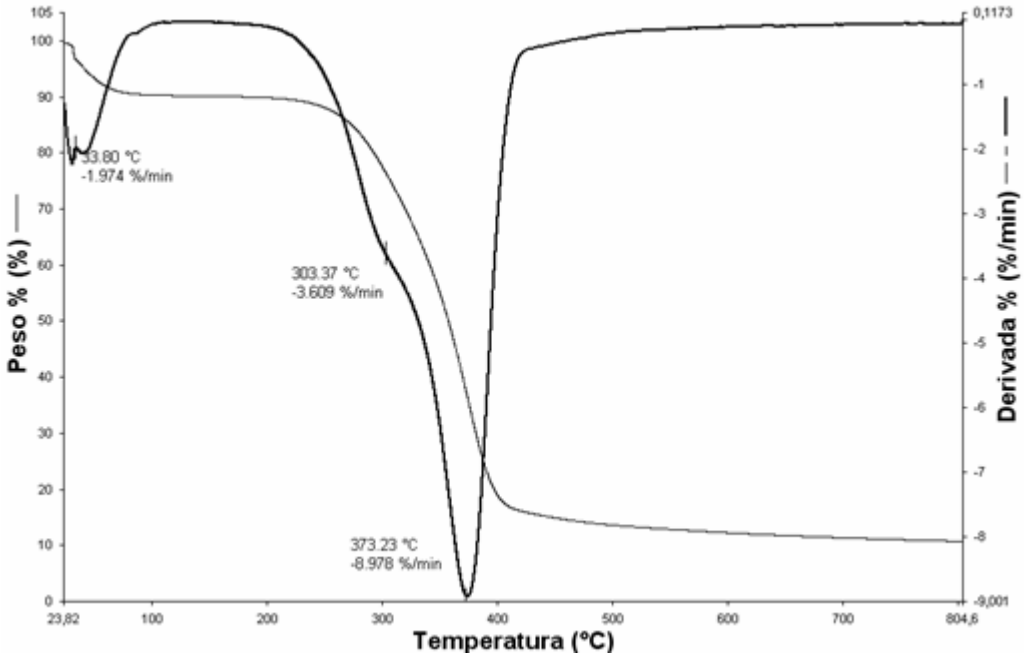


Figura 4.109-Curvas TG e DTG da bucha vegetal bruta.

A perda de massa observada entre 250 e 315ºC na fibra bruta é devido à decomposição térmica da hemicelulose e à quebra da ligação glicosídica da celulose, recebendo ainda contribuições das reações de quebra das ligações α e β aril –alquil- éter originárias das reações de degradação térmica da lignina, conforme foi relatado no item 4.1.6 para a piaçava. Valor semelhante já havia sido encontrado anteriormente

(Boynard e d`Almeida, 2000). A perda de massa entre as temperaturas de 315 e 430ºC envolve a decomposição dos oligômeros da celulose, resultando na produção de levoglucosanas e de compostos voláteis menores, tais como cetonas, aldeídos, furanos e piranos (conforme dito no item 4.1.6).

A complexidade da composição da fibra de bucha vegetal bruta, determinada pelas análises químicas, explica e justifica a grande diversidade de reações de decomposição que ocorrem nessa ampla faixa de temperatura.

A Tabela 4.20 apresenta os valores de perda de massa (cumulativa) para as fibras de bucha brutas e submetidas aos diferentes tratamentos.

Tabela 4.20 - Perdas de Massa (cumulativas) em % para as Fibras de Bucha Brutas e Tratadas.

Material	100^0C	200^0C	300^0C	400^0C	500^0C	740^0C
Bucha bruta	7,7±0,3	8,0±0,24	14,5±1,0	68,8±2,9	86,0±0,1	88,9±0,2
Bucha Me2%	7,9±0,5	8,3±0,34	14,3±0,2	73,7±0,2	80,1±0,9	83,7±0,1
Bucha Me5%	7,7±0,2	8,3±0,15	14,0±0,5	71,9±1,21	80,2±0,4	84,8±1,1
Bucha Me10%	7,6±0,6	8,5±0,6	16,0±1,8	69,27±0,5	73,3±3,2	80,9±0,3
Bucha Me15%	8,3±0,3	9,0±0,1	14,9±0,3	73,5±0,7	83,3±0,2	86,5±0,2
Bucha Enzima	7,4±0,2	7,8±0,4	13,1±0,3	65,6±2,4	87,2±0,2	89,8±0,2
Bucha Acetilada	4,1±0,3	6,25±0,5	19,3±1,0	66,6±2,7	82,0±0,7	85,8±0,6

Nas Figuras 4.10 e 4.111, estão apresentadas as curvas TG e DTG, respectivamente, para as fibras de bucha brutas e tratadas com 2, 5, 10 e 15% de NaOH.

Nota-se que a perda de massa devido à água livre e/ou combinada que ocorre até 200^oC é ligeiramente maior para a bucha tratada com 15% de NaOH, o que está de acordo com o aumento do sinal a 3400 cm^{-1} observado no espectro no infravermelho (item 4.3.5).

O tratamento com NaOH diminuiu a temperatura de pico na qual a taxa de degradação é máxima (para todas as concentrações). Comparando-se as curvas DTG das

fibras tratadas com DTG da fibra bruta nota-se que o ombro em 303 ºC desapareceu completamente, possivelmente devido à remoção de hemicelulose.

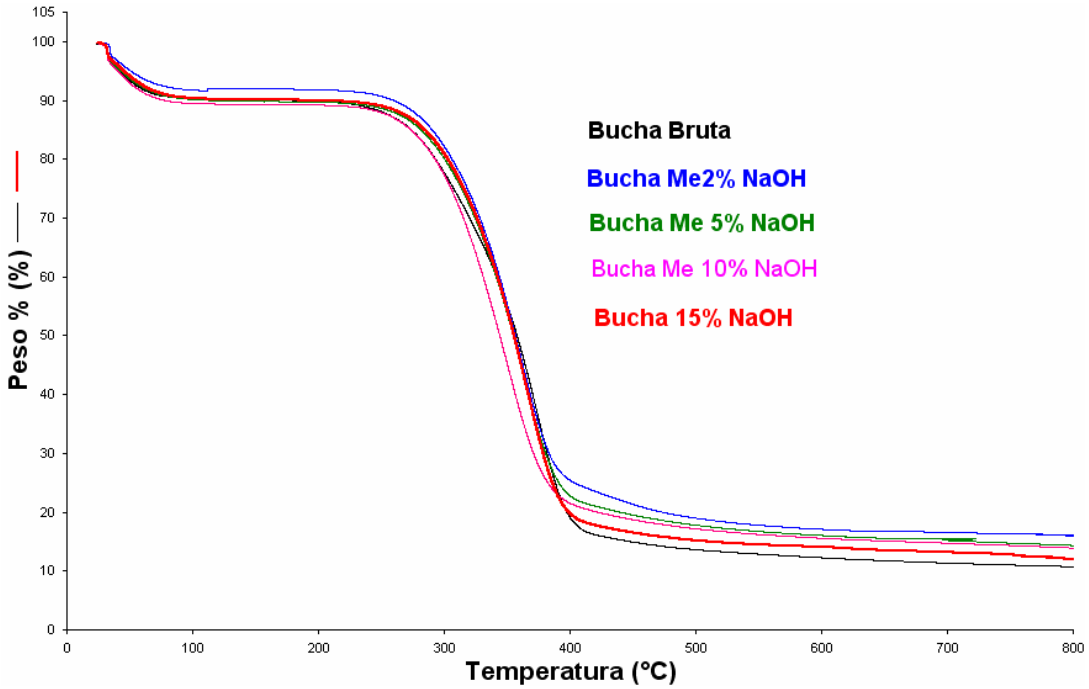


Figura 4.110-Curvas TG para a bucha bruta e para as fibras tratadas com 2, 5, 10 e 15% de NaOH.

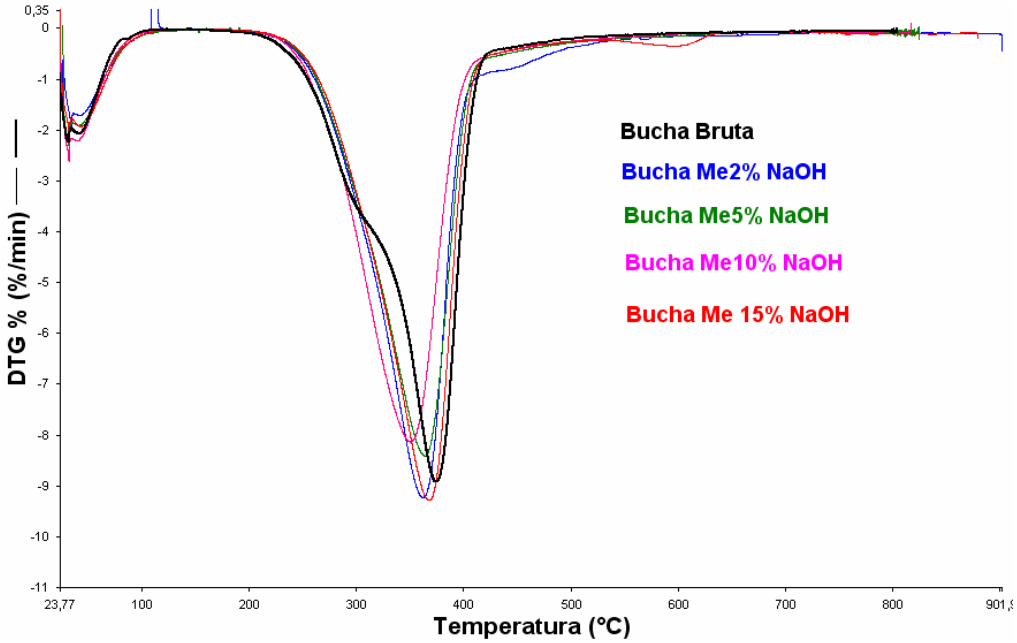


Figura 4.111-Curvas DTG para as fibras de bucha brutas e tratadas com 2, 5, 10 e 15% de NaOH.

Até cerca de 303 ºC (Figura 4.111), a taxa de degradação das fibras tratadas com NaOH é mais rápida que a taxa de degradação observada para fibra bruta. Entretanto, a

partir dessa temperatura, o comportamento térmico muda e a taxa de degradação torna-se mais baixa do que aquela observada para a fibra bruta. Comportamento semelhante foi observado por Martins *et al.* (2004) para fibras de sisal e para fibras de coco tratadas quimicamente (Varma *et al.,* 1986).

As curvas TG e DTG para a bucha bruta e tratada com enzima estão mostradas nas Figuras 4.112 e 4.113.

Pode-se observar que o tratamento com enzima deslocou a curva TG para a direita, ou seja, aumentou a estabilidade térmica da bucha. Pela Figura 4.113, nota-se que Tp (temperatura na qual a taxa de degradação é máxima), é maior para a bucha tratada com enzima. O "ombro" em 303^{o}C presente na fibra bruta praticamente sumiu com o tratamento com enzima, o que possivelmente ocorreu devido à remoção de hemicelulose.

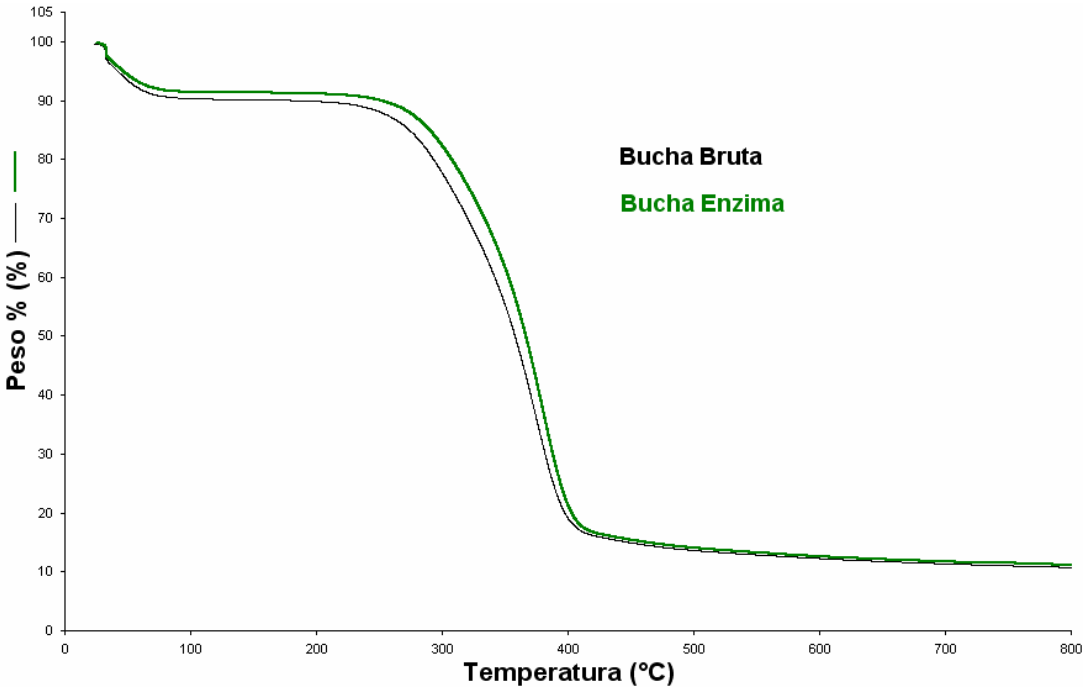


Figura 4.112-Curvas TG para a bucha bruta e tratada com enzima.

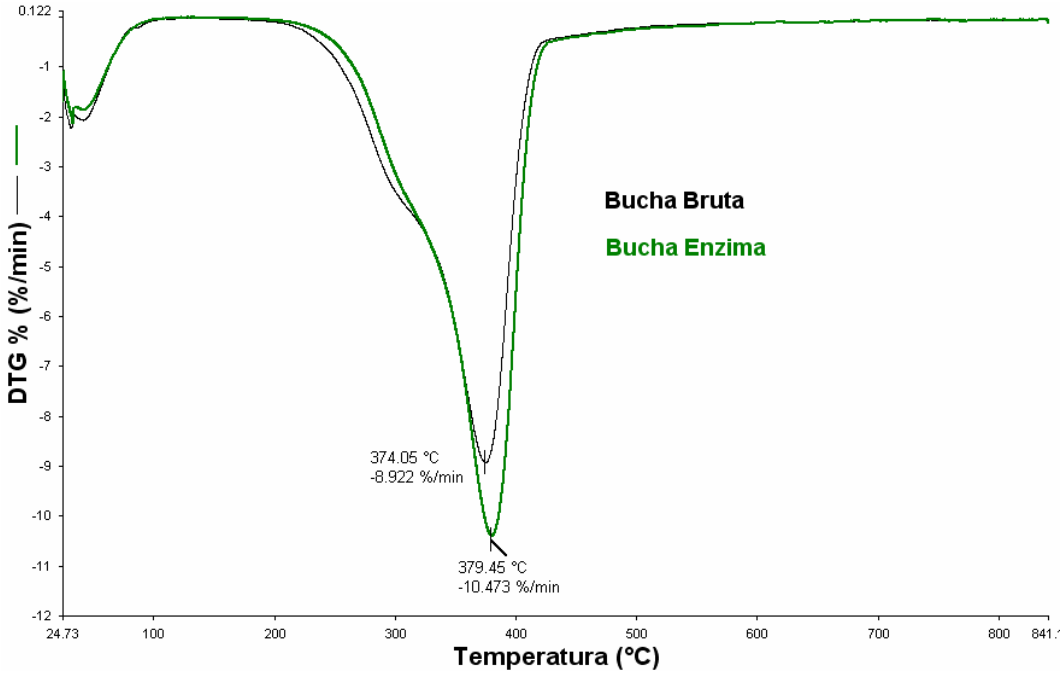


Figura 4.113-Curvas DTG para a bucha bruta e tratada com enzima.

As Figuras 4.114 e 4.115 apresentam as curvas termogravimétricas para a bucha sem tratamento e acetilada. Em ambas, observa-se uma perda de massa abaixo de 100ºC, que pode ser atribuída à perda de umidade. Pode-se observar que a perda de massa foi superior para a fibra bruta em relação à acetilada (7,7±0,3% vs. 4,1±0,30%). Esse resultado está de acordo com a Tabela 4.4 (item 4.2) e indica que o tratamento químico de acetilação tornou a fibra de bucha menos polar e conseqüentemente mais hidrofóbica.

A perda de massa observada em cerca de 215ºC na curva de DTG da fibra acetilada (Figura 4.115) não ocorre no termograma da fibra bruta e provavelmente corresponde à eliminação dos grupamentos acetila.

A temperatura na qual a taxa de degradação é máxima foi maior para as fibras de bucha acetiladas do que para as fibras brutas, o que indica que o tratamento de acetilação aparentemente aumentou a estabilidade térmica das fibras (Figura 4.114).

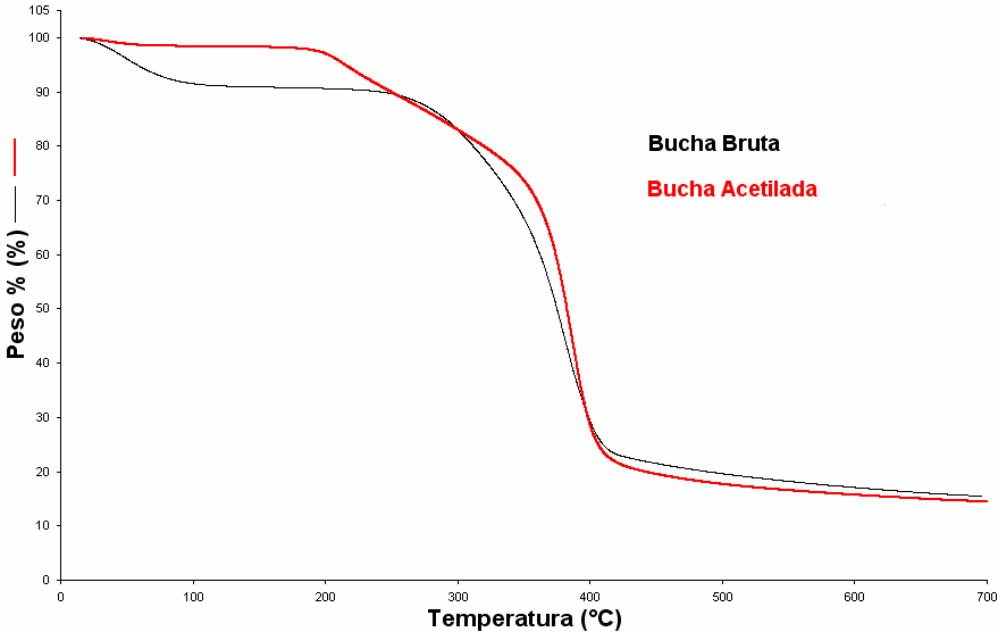


Figura 4.114- Curvas TG para a bucha vegetal bruta e acetilada.

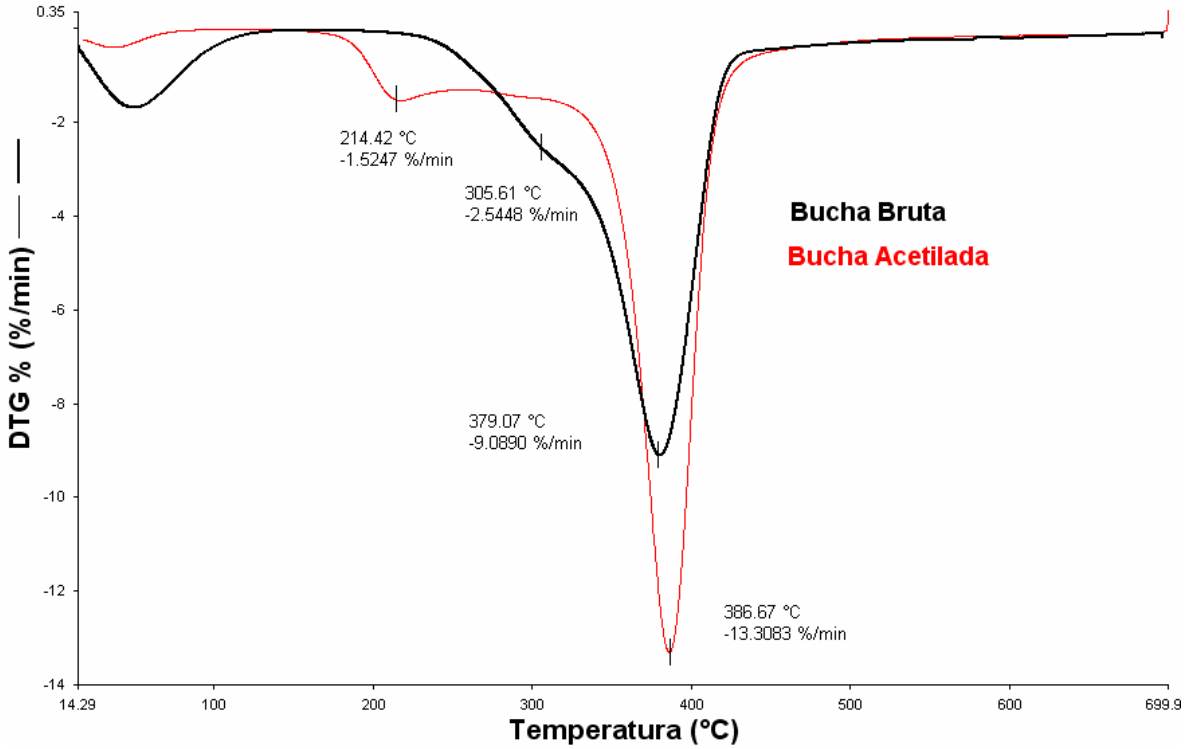


Figura 4.115-Curvas DTG da bucha vegetal bruta e acetilada.

Além disso, o tratamento de acetilação reduz significativamente o teor de hemicelulose e de lignina na fibra (Tabela 4.19, item 4.2), resultando em um material mais homogêneo. Como conseqüência, o termograma da bucha acetilada (Figura 4.115)

registra a perda de massa em uma faixa mais estreita de temperatura e não se observa a perda de massa na faixa de temperatura correspondente à decomposição de hemicelulose (presente em quantidades menores na fibra tratada). As reações predominantes referem-se à quebra das ligações glicosídicas e à decomposição dos oligômeros de celulose (Nair *et al*., 2001; Wilage *et al*.; Schniewind, 1989).

Valores de temperaturas de decomposição ligeiramente mais baixos têm sido reportados na literatura para a decomposição da α-celulose em fibras de juta (Das *et al*., 2000) e de piaçava (Aquino *et al*., 2004). Porém, esse valor é influenciado pela interação entre os diversos constituintes em cada fibra, bem como pela porcentagem relativa dos constituintes da fibra.

A taxa de decomposição da fibra acetilada foi maior que a taxa observada para a fibra bruta, o que pode ser atribuído à presença de menor quantidade de lignina e hemicelulose na fibra acetilada em relação à fibra bruta. Esse resultado está de acordo com àquele observado por Zárate *et al.* (2002) para fibras de celulose, sisal, algodão e bagaço de cana-de-açúcar.

4.3.6.1 –Energia de Ativação

A energia de ativação foi levantada para as fibras brutas. A Figura 4.116 apresenta as curvas Tg para a bucha, levantadas para diversas taxas de aquecimento. Nota-se que quanto maior é a taxa de aquecimento, mais deslocada para a direita fica a curva. Ou seja, a amostra começa a se degradar em temperaturas maiores. A temperatura Tp (ou Tmáx) na qual a taxa de degradação é máxima aumenta com o aumento da taxa de aquecimento.

Os valores para a energia de ativação (E) do processo de decomposição térmica das fibras brutas estão listados na Tabela 4.21, juntamente com os coeficientes de determinação (r), que mostram que o ajuste dos pontos experimentais ao modelo pode ser considerado satisfatório. A Figura 4.117 mostra a regressão obtida para os pontos experimentais da bucha. As regressões obtidas para as fibras de piaçava e curauá estão apresentadas no Anexo 5 (Figuras A5.1 a A5.3).

O processo de degradação térmica das fibras analisadas pode ser modelado usando um modelo cinético simples, de primeira ordem, pois $n \approx 1$.

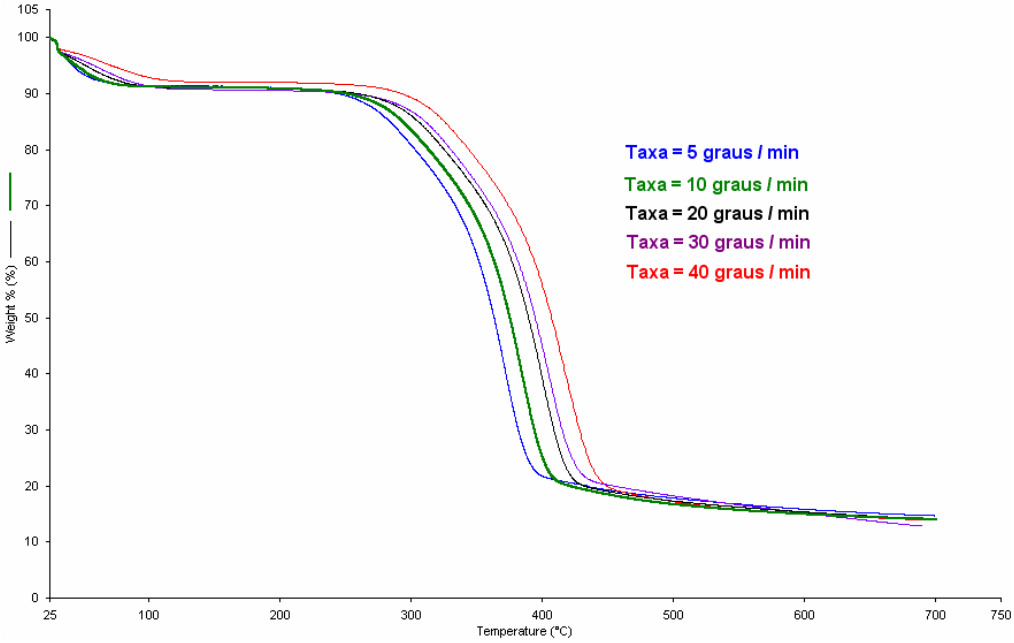


Figura 4.116-Curvas TG levantadas com diferentes taxas de aquecimento para a bucha bruta.

Tabela 4.21- Energia de Ativação para as Fibras de Bucha, Curauá e Piaçava Brutas e Para Algumas Fibras Retiradas da Literatura.

Material	E, KJ/mol	r
Bucha Bruta	166	0,986
Curauá Bruta	199	0,998
Piaçava Bruta Tp1*	135	0,990
Piaçava Bruta Tp2*	186	0,994
Linho Bruto**	189	-----
Bambu***	166-185	------

*Tp1 ≈ 303,0ºC ; Tp2 ≈ 377,0ºC
** Valores retirados da literatura (Wielage *et al.,* 1999)
***Valores obtidos na literatura (d' Almeida *et al.,* 2006).

Os valores de energia de ativação obtidos neste trabalho são compatíveis com aqueles encontrados na literatura para outras fibras lignocelulósicas (Wielage, 1999; d' Almeida, 2006). A Tabela 4.21.mostra que, entre as fibras utilizadas neste trabalho, o curauá é a termicamente mais estável, pois possui a maior energia de ativação dentre as fibras comparadas. Por outro lado, a bucha a é fibra menos estável visto que, possui

energia de ativação significativamente menor que àquelas obtida para a piaçava e para o curauá.

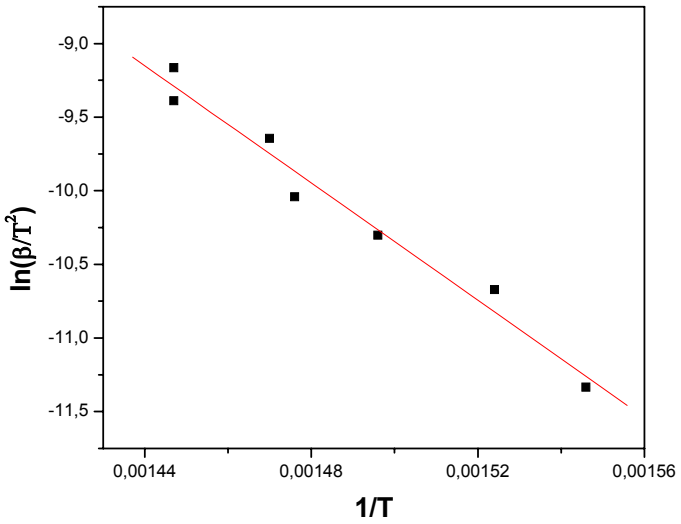


Figura 4.117.- Procedimento de determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger (1957)-Bucha.

4.3.7 –Ensaio de Flexão para os Compósitos Reforçados por Bucha Vegetal

Nesta seção, estão apresentados e discutidos os resultados obtidos com o ensaio de flexão dos compósitos reforçados por bucha vegetal. Os resultados estão colocados separadamente para os compósitos fabricados com resina epóxi 331 e com resina poliéster 1005.

4.3.7.1- Compósitos Bucha/Resina Epóxi 331

Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 4.22 O grande efeito causado pela incorporação da fibra de bucha na resina epóxi ocorreu no modo de fratura do material. A introdução das fibras de bucha mudou totalmente o modo de fratura. Por causa de sua forma de manta natural (trançado natural de fibras), a bucha possui grande capacidade de absorver deformações, fazendo com que os compósitos por ela reforçados absorvam uma grande quantidade de energia durante o ensaio de flexão. O ensaio foi interrompido quando a carga caiu a 40% da carga máxima. Enquanto a resina epóxi

pura rompeu catastroficamente durante o ensaio de flexão (Figura 4.118), os compósitos não chegaram a romper totalmente (separar em dois ou mais pedaços). A incorporação das fibras fez com que a fratura ocorresse de maneira controlada e suave.

Tabela 4.22 – Resultados do Ensaio de Flexão para Compósitos Bucha/Resina Epóxi

Amostra	**Resistência à Flexão (MPa) (CV%)**	**Deformação* (%) (CV%)**	**Módulo de Elasticidade (MPa) (CV%)**
Resina Epóxi (sem reforço)	95 ± 14,48 (15,24)	3,47 ± 1,61 (46,40)	3277 ± 59,86 (1,83)
Bucha Epóxi Bruta	48 ± 7,65 (15,93)	4,97 ± 1,39 (27,97)	2801 ± 326,57 (11,66)
Bucha Epóxi Me2%	46 ± 4,79 (10,41)	2,64 ± 0,96 (36,36)	2800 ± 144,54 (5,16)
Bucha Epóxi Me5%	55 ± 6,82 (12,40)	2,55± 0,69 (27,06)	3345 ± 96,50 (2,89)
Bucha Epóxi Me10%	49 ± 5,05 (10,31)	3,67 ± 1,26 (34,33)	3272 ± 239,17 (7,31)
Bucha Epóxi Me15%	60 ± 9,67 (16,12)	2,56 ± 0,55 (21,48)	3641 ± 107,31 (2,95)
Bucha Epóxi Enzima	47 ± 5,89 (12,53)	3,30 ± 0,89 (27,00)	2760 ± 95,5 (3,46)
Bucha Epóxi Ac3h	44 ± 8,02 (18,23)	1,80 ± 0,37 (22,56)	2904 ± 94,41 (3,25)

*Deformação a 40% da carga máxima

Os compósitos reforçados pela bucha bruta apresentaram uma curva tensão x deformação típica de um material tenaz, com fratura controlada, conforme observado na Figura 4.119. Para o compósito reforçado pela bucha bruta, à medida que a trinca se propaga, as fibras de bucha desviam as trincas, fazendo com que a fratura ocorra de maneira mais suave e gradativa, em relação à placa de resina epóxi pura.

Por outro lado, o compósito reforçado pela bucha acetilada (Figura 4.120) apresentou um comportamento frágil, o que provavelmente indica uma maior adesão na interface fibra/matriz desse compósito, em comparação ao compósito epóxi /bucha bruta .

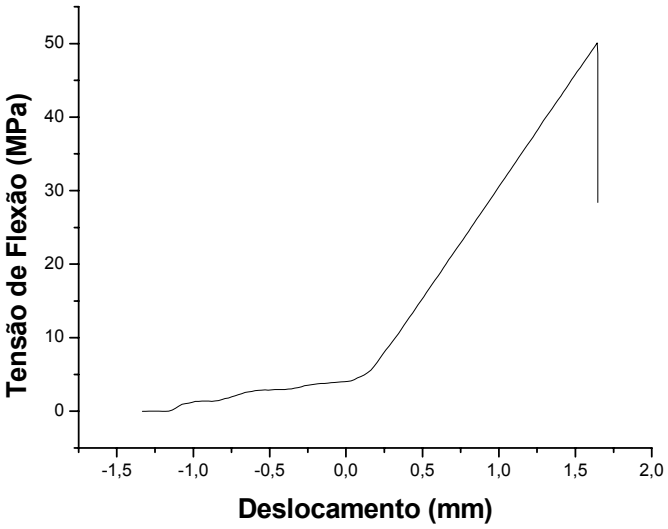


Figura 4.118-Curva tensão de flexão (MPa) x deslocamento (mm) para a resina epóxi sem reforço.

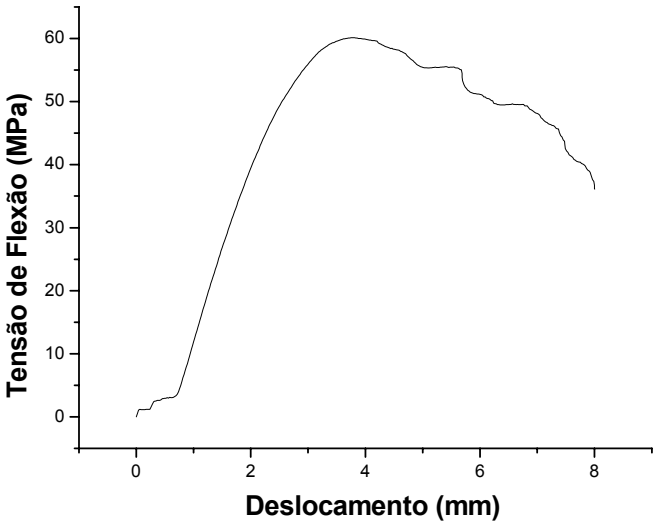


Figura 4.119 - Curva tensão de flexão (MPa) x deslocamento (mm) típica dos compósitos epóxi reforçados por bucha bruta, mercerizada 10% de NaOH e tratada com enzima.

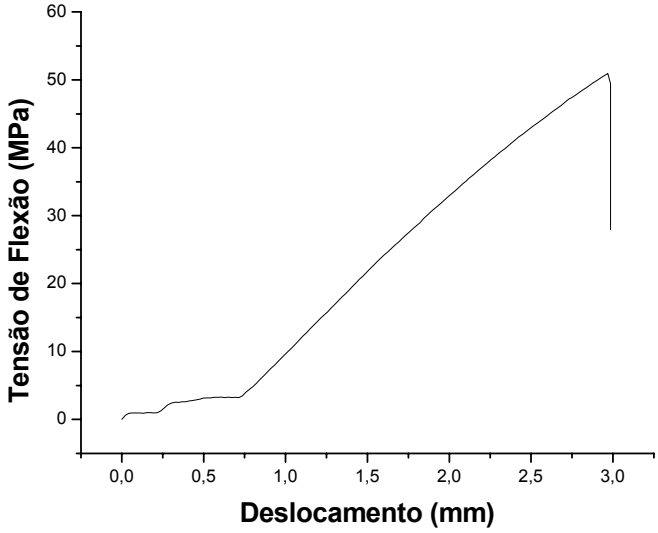


Figura 4.120-Curva tensão de flexão x deslocamento para o compósito epóxi / bucha acetilada.

O modo de fratura para os compósitos tratados com enzima e com 10% de NaOH foi bastante semelhante, embora ligeiramente mais frágil, quando comparado ao compósito reforçado pela bucha bruta. Assim sendo, Figura 4.119 também representa a curva tensão x deformação para esses compósitos. Já os compósitos reforçados por bucha mercerizada com 2, 5 e 15% de NaOH apresentaram um modo misto de fratura, entre fratura controlada e frágil, sendo que esse efeito foi mais pronunciado no compósito reforçado com 15% bucha tratada com 15% de NaOH. A curva tensão x deslocamento típica para esses compósitos foi uma mistura entre curvas das Figuras 4.119 e 4.120.

De certa forma, todos os tratamentos afetaram a curva tensão x deslocamento dos compósitos. Isso pode ser melhor visualizado observando-se os resultados do ensaio de flexão na Tabela 4.22 Esses resultados mostram que a tensão de flexão máxima dos compósitos é inferior ao da matriz sem reforço, o que poderia indicar que não houve uma boa adesão na interface fibra/matriz, que a fração volumétrica de fibras empregada foi menor do que a fração crítica ou que os tratamentos fragilizaram a fibra.

Os altos desvios-padrão encontrados estão de acordo com os valores observados na literatura para compósitos reforçados por fibras lignocelulósicos ((Boynard, 2000-compósito poliéster ortoftálico/bucha); Aquino, 2003 (compósito resina poliéster

ortoftálica/piaçava bruta); Paiva, 2001 (compósito matriz fenólica/sisal ou bagaço-de-cana).

Através do método LSD de Fisher verificou-se que houve uma diferença estatisticamente significativa entre a deformação apresentada pelos compósitos reforçados por bucha tratada (todos os tratamentos) em relação ao compósito reforçado pela bucha bruta (Tabela A3.1-Anexo 3). O gráfico que mostra os valores de deformação em função do tipo de material está apresentado no Anexo 3 (Figura A3.1). Os menores valores de deformação apresentados pelos compósitos reforçados pelas fibras tratadas em relação ao compósito reforçado por bucha bruta sugere que todos os tratamentos melhoraram a adesão na interface na interface fibra/matriz dos compósitos. A explicação para esse fato já foi descrida para os compósitos reforçados por fibras de curauá.

Pela Tabela 4.22, nota-se que o valor da deformação para o compósito epóxi/ bucha bruta foi de 4,97% ± 1,39%, enquanto para o compósito reforçado pela bucha acetilada, o valor de deformação foi igual a 1,80% ± 0,37%. Observando-se as curvas do ensaio tensão de flexão x deslocamento e a redução da deformação, temos a indicação de que o tratamento de acetilação resultou em uma melhora da adesão na interface fibra/matriz. Entretanto, o valor máximo de resistência à flexão apresentado pelo compósito resina epóxi/bucha bruta foi maior (48 ± 7,65MPa) do que o observado para o compósito resina epóxi /bucha acetilada (44 ± 8,02MPa), embora não haja uma diferença estatisticamente significativa (Tabela A3.2-Anexo 3). Isso sugere que o tratamento de acetilação pode ter deteriorado ligeiramente as fibras de bucha. Dessa forma, seria interessante ajustar os parâmetros no procedimento de acetilação de maneira que se possa, ao mesmo tempo, beneficiar-se da melhora da adesão na interface fibra / matriz, sem comprometer a estrutura da fibra. Os resultados observados no ensaio de flexão estão consistentes com aqueles obtidos pelo ensaio no infravermelho (seção 4.3.4) e pelo TGA (seção 4.3.6), que mostram que o tratamento de acetilação aparentemente atingiu o objetivo de tornar as fibras mais hidrofóbicas, aumentando conseqüentemente a adesão na interface fibra matriz.

Normalmente, o tratamento com NaOH remove hemicelulose e lignina deixando as microfibrilas de celulose mais expostas, contribuindo assim para uma maior adesão mecânica na interface fibra / matriz (Bisanda e Ansell, 1991; Valadez-Gonzalez, 1999).

De uma maneira geral, nota-se que no presente trabalho os tratamentos de mercerização tendem a aumentar a tensão de flexão dos compósitos, em relação à fibra bruta. Nota-se que o maior valor de tensão de flexão foi observado para o compósito tratado com 15% de NaOH (60 ±9,67). A Figura A3.2 (Anexo 3) mostra o gráfico com os valores de tensões de flexão máximas em função do tipo de compósito fabricado.

De acordo com o método LSD de Fisher, ocorreu uma diferença estatisticamente significativa apenas entre os valores de tensão máxima de flexão dos compósitos reforçados por bucha bruta e por bucha tratada com 15% de NaOH (Tabela A3.2-Anexo 3). Pode-se dizer que o tratamento com 2% de NaOH não alterou significativamente a tensão máxima do compósito em relação à fibra bruta. Para 5% de NaOH, esse valor aumentou, provavelmente por causa de uma maior interação mecânica na interface fibra-matriz. O comportamento apresentado pelo compósito reforçado pela bucha tratada com 10% de NaOH não está de acordo com o esperado. É possível que seja por causa de uma diferença na composição química da bucha, na fração volumétrica do compósito ou algum problema (não detectado) ocorrido durante o tratamento da fibra ou da fabricação do compósito.

Boynard (2000) verificou comportamento semelhante em compósitos resina poliéster ortoftálica / bucha tratada com NaOH.

O gráfico que relaciona o módulo de elasticidade com os diversos tipos de compósitos está apresentado no Anexo 3 (Figura A3.3). O aumento do módulo de elasticidade foi estatisticamente significativo para os compósitos reforçados por bucha mercerizada com 5, 10 e 15% de NaOH (Tabela A3.3-Anexo2). Isso sugere que esses tratamentos aumentaram a rigidez do material.

Embora o compósito reforçado por bucha tratada com enzima tenha apresentado praticamente os mesmos valores que o compósito reforçado por bucha bruta, o modo de ruptura foi ligeiramente diferente no compósito reforçado com bucha tratada, a fratura ocorreu com menor deformação, de maneira um pouco mais frágil. Aparentemente, o tratamento com enzima aumentou a adesão na interface fibra-matriz. É possível que esse tratamento seja promissor. De todos os tratamentos, esse é o mais suave e natural, pois, não consome energia, não gera resíduos químicos poluentes (NaOH) e não requer equipamento de segurança. Seria interessante variar parâmetros como tempo e

temperatura de tratamento, assim como concentração de enzima, de maneira a otimizar o processo. Para futuros trabalhos, outras enzimas também poderiam ser testadas.

A vantagem na utilização da bucha, em relação a outras fibras naturais é que ela já vem praticamente pronta para ser introduzida no compósito, dispensando assim, determinadas etapas como, por exemplo, escovar as fibras, no processo de fabricação.

4.3.7.2-Compósitos Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Os resultados do ensaio de flexão para as fibras de bucha estão apresentados na Tabela 4.23. Observa-se que todos os tratamentos, exceto o de acetilação, aumentaram a resistência à flexão dos compósitos poliéster/bucha, em relação à fibra bruta. Os gráficos com os valores de resistência máxima à flexão, deformação e módulo de elascidade, em função do tipo de compósito estão apresentados nas Figuras A4.1 a A4.3 (Anexo 4).

Tabela 4.23 Resultados do Ensaio de Flexão para Compósitos Bucha/Resina Poliéster

Amostra	**Resistência à Flexão (MPa) (CV%)**	**Deformação* (%) (CV%)**	**Módulo de Elasticidade (MPa) (CV%)**
Resina Poliéster Iso 1005 (sem reforço)	81 ± 20,28 (25,04)	2,73 ± 0,77 (28,21)	3097 ± 24,58 (0,79)
Bucha Iso 1005 Bruta	26 ± 4,17 (16,04)	5,63 ± 0,49 (8,70)	2446 ± 205,02 (8,38)
Bucha Iso 1005 Me2%	35 ± 2,02 (5,77)	3,74 ± 0,79 (21,12)	2793 ± 473,82 (16,97)
Bucha Iso 1005 Me5%	35 ± 6,15 (17,57)	2,43 ± 0,18 (7,41)	3365 ± 81,15 (2,41)
Bucha Iso 1005 Me10%	33 ± 4,17 (12,64)	3,12 ± 0,76 (24,36)	3189 ±166,61 (5,23)
Bucha Iso 1005 Me15%	38 ± 6,01 (15,82)	3,65 ± 0,68 (18,63)	3143 ± 138,20 (4,40)
Bucha Iso 1005 Enzima	29 ± 5,16 (17,79)	4,09 ± 0,60 (14,67)	2669 ± 108,45 (4,06)
Bucha Iso 1005 Ac3h	24 ± 3,60 (15,00)	1,44 ± 0,16 (11,11)	2584 141,37 (5,47)

*Deformação a 40% da carga máxima.

Entre os compósitos reforçados por fibras mercerizadas, aquele tratado com 15% de NaOH foi o que apresentou o maior valor de resistência à flexão. De acordo com o método LSD de Fisher (Tabela A 4.1-Anexo 4), houve um aumento estatisticamente significativo dos compósitos reforçados por fibras mercerizadas com 2, 10 e 15% de NaOH, em relação ao compósito fabricado com bucha bruta.

O tratamento com 15% de NaOH aumentou significativamente (cerca de 35,5%) o valor da tensão máxima de flexão (38 ± 6,01 MPa) em relação ao compósito reforçado por bucha bruta (26 ± 4,17 MPa).

O tratamento da bucha com enzima promoveu um ligeiro aumento na tensão máxima de flexão (29 ± 5,16 MPa). Já o compósito reforçado pela fibra acetilada foi o que apresentou o menor valor de resistência.

Os valores obtidos neste trabalho estão de acordo com aqueles encontrados na literatura (Boynard, 2000). Boynard verificou valores de (41,57 ±17,23) MPa para um compósito fabricado com resina poliéster / bucha bruta e (46,36 ± 10,30) MPa para um compósito poliéster / bucha tratada com 5% de NaOH. Considerando-se que Boynard utilizou a fração volumétrica de bucha igual a 30% em volume e no presente trabalho a fração volumétrica usada foi de 21%, os valores obtidos estão dentro do esperado.

As Figuras 4.121 e 4.122 mostram as curvas tensão de flexão x deslocamento apresentadas pela resina poliéster pura e pelo compósito reforçado por bucha bruta, respectivamente. Conforme visto no item 4.1.7 para a piaçava, a placa de poliéster sem reforço fraturou de maneira totalmente frágil. A introdução da bucha mudou totalmente o tipo de fratura. A curva tensão-deformação apresentou-se bastante serrilhada, pois as fibras desviaram a trinca. Por outro lado, as curvas obtidas para os compósitos reforçados por bucha tratada com NaOH e acetilada apresentaram-se menos "serrilhadas"; a fratura foi mais frágil em relação ao compósito reforçado pela fibra bruta. Pela Tabela 4.23, nota-se que a deformação para esse compósito é maior do que aquela observada para os compósitos reforçados pelas fibras tratadas. De fato, a Tabela A4.2 (Anexo 4) mostra que a queda no valor da deformação observada nos compósitos tratados foi estatisticamente significativa. O fato da fratura ser mais frágil e a deformação menor pode significar que a adesão na interface fibra- matriz dos compósitos tratados foi maior do que no reforçado pela bucha bruta. Como nesse compósito a adesão na interface é pobre, a energia de superfície é grande e a trinca é

desviada, havendo um grande gasto de energia para fraturar o material. Quando a interface é mais forte, o material apresenta um comportamento mais frágil, pois as fibras já não desviam tanto as trincas.

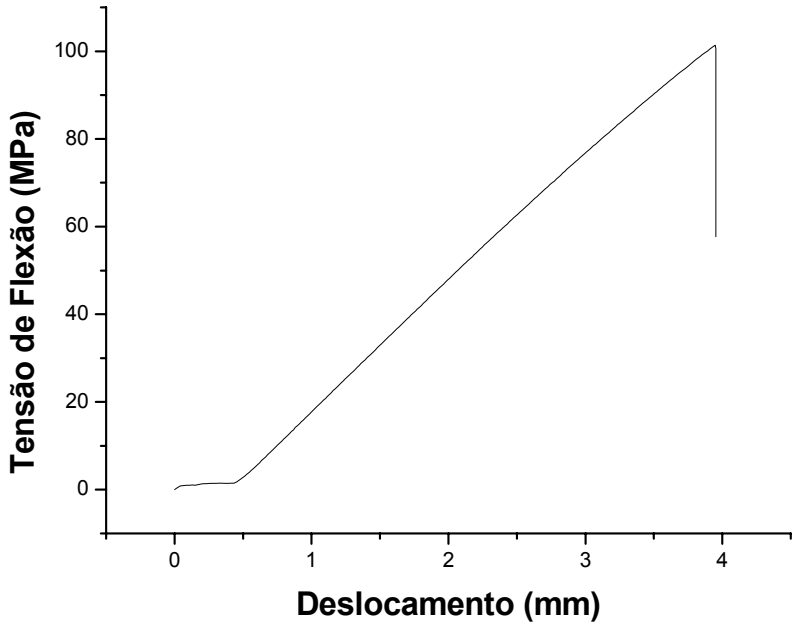


Figura 4.121 - Curva tensão de flexão x deslocamento para a resina poliéster sem reforço.

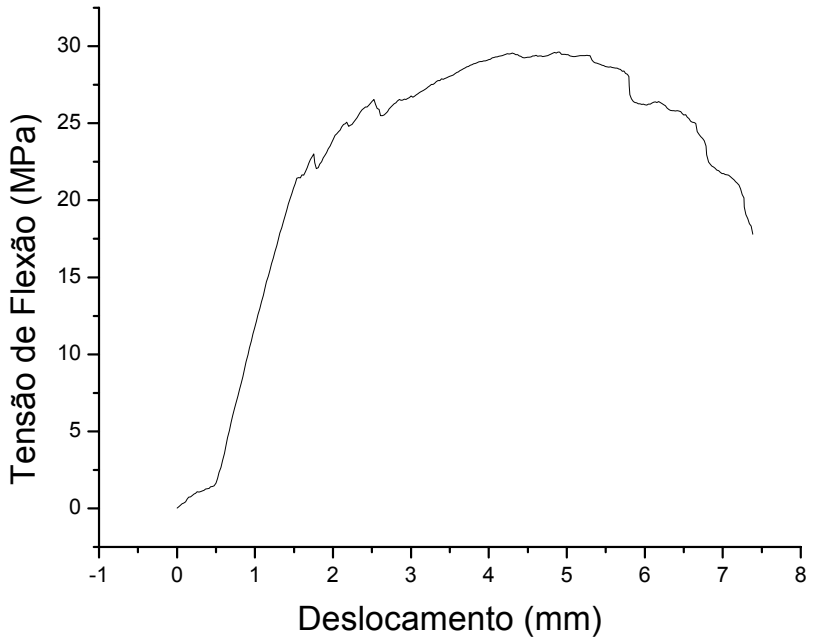


Figura 4.122- Curva tensão x deformação típica para o compósito poliéster/bucha bruta

O compósito reforçado pela fibra acetilada foi o que apresentou o comportamento mais frágil dentre todos os compósitos, indicando que possivelmente foi o que apresentou maior adesão na interface fibra-matriz. Esse compósito foi também o que apresentou a menor deformação. Sua curva tensão x deslocamento está apresentada na Figura 4.123.

O compósito reforçado por fibra tratada com enzima apresentou uma curva tensão x deformação de mais tenaz que a observada para os compósitos mercerizados, porém não tão serrilhada quanto a curva obtida para o compósito poliéster / bucha bruta.

Quanto ao módulo de elasticidade, observou-se um aumento nesse valor para todos os compósitos tratados, sendo que esse aumento foi estatisticamente significativo para os compósitos tratados com NaOH (Tabela A4.3-Anexo 4). Dessa forma, isso significa que esses tratamentos aumentaram a rigidez do compósito, o que corrobora com a hipótese de melhor adesão da interface fibra/matriz.

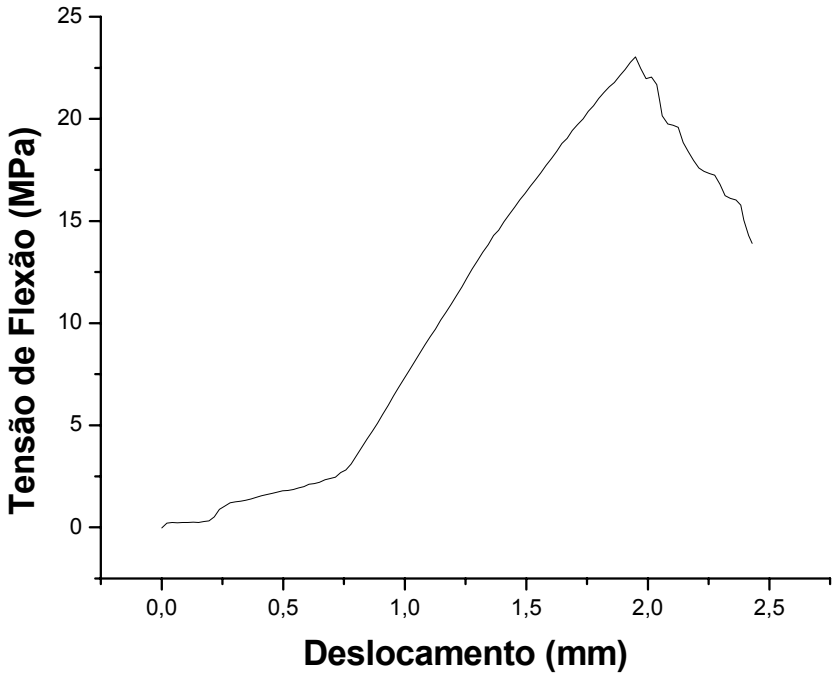


Figura 4.123 - Curva tensão x deformação típica para o compósito poliéster / bucha acetilada.

Pode-se assim concluir que todos os tratamentos melhoraram a adesão na interface fibra-matriz, sendo que os tratamentos com NaOH foram os que mais contribuíram para o aumento das propriedades mecânicas dos compósitos.

Provavelmente o tratamento de acetilação foi o que mais aumentou a adesão na interface fibra-matriz. Por outro lado, esse tratamento parece ter deteriorado a bucha, tendo em vista que o compósito reforçado pelas fibras acetiladas apresentou um valor de resistência inferior ao observado para o compósito reforçado pela bucha bruta. Assim, pode-se concluir que o tratamento de acetilação é promissor, pois aumentou a adesão na interface fibra-matriz. Em futuros trabalhos, deve-se procurar otimizar o tempo de tratamento e as concentrações dos reagentes utilizados, de maneira que o tratamento melhore a adesão sem, entretanto, prejudicar as propriedades mecânicas das fibras.

Com o objetivo de facilitar a visualização do efeito dos tratamentos superficiais das fibras (piaçava, curauá e bucha) nos valores da tensão máxima de flexão, da deformação e do módulo de elasticidade dos compósitos, as Tabelas A 6.1 e A 6.2 (Anexo 6), mostram se as alterações promovidas pelos tratamentos das fibras nas propriedades mecânicas de flexão dos compósitos foram estatisticamente significativas em relação aos compósitos reforçados por fibras brutas.

4.3.8 – Ensaio Dinâmico-Mecânico (DMA) dos Compósitos Reforçados por Bucha

Nesta seção, estão apresentados os resultados para o DMA dos compósitos bucha/epóxi e bucha/poliéster. Para facilitar, os resultados foram colocados em itens separados para cada compósito.

4.3.8.1- Compósitos Resina Epóxi/Bucha Vegetal

Os valores de tan δ e Tg para os compósitos fabricados com resina epóxi 331 e reforçados por fibras de bucha vegetal estão apresentados na Tabela 4.24. As Figuras A3.4 e A3.5 (Anexo 3) mostram os valores e da intensidade de tanδ e o valor da Tg em função do tipo de compósito.

Tabela 4.24 -Valores de tan δ e Tg para a Resina Epóxi Pura e para os Compósitos Resina Epóxi/Bucha

	tan δ	CV*	Tg (ºC)	CV*
Epóxi puro	0,875±0,042	4,80	88,0 ± 2,9	3,30
BuEpBruta	0,384±0,001	0,26	107,7 ± 0,8	0,74
BuEpMe2%	0,403±0,028	6,95	96,2 ± 2,5	2,60
BuEpMe5%	0,523±0,035	6,69	94,1 ± 2,5	2,66
BuEpMe10%	0,492±0,015	3,05	92,0 ± 0,6	0,65
BuEpMe15%	0,531±0,007	1,36	90,0 ± 2,5	2,78
BuEpAcetilada	0,514±0,033	6,42	90,6 ± 2,1	2,32
BuEpEnzima	0,430±0,004	0,93	101,8 ± 0,6	0,59

*Coeficiente de variação (CV%)

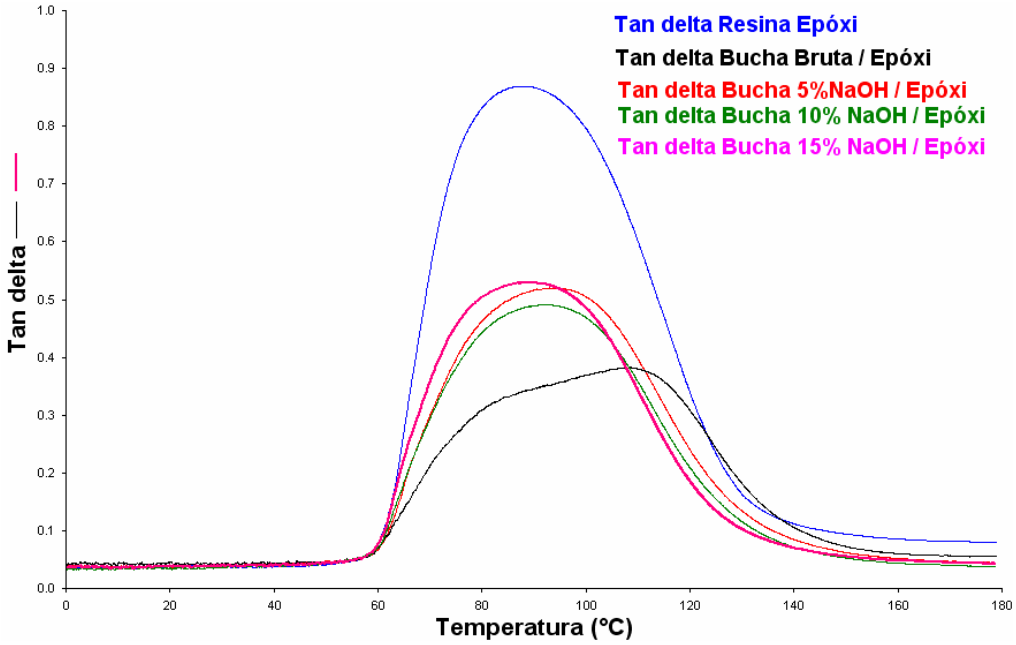
O comportamento da intensidade de tanδ observado para o compósito bucha/epóxi é bastante similar àquele observado para o sistema piaçava/resina poliéster isoftálica. Quando a fibra é introduzida na matriz, a altura de tanδ reduz significativamente (Tabela A3.4 –Anexo 3). Essa discussão está bastante detalhada na seção 4.1.8 para os compósitos poliéster isoftálico/piaçava.

A Tabela A 3.4 do Anexo 3 mostra que a intensidade de tanδ para o compósito reforçado por fibra bruta é significativamente menor que a intensidade de tanδ apresentada pelos compósitos tratados (exceto bucha tratada com enzima e com 2% de NaOH). Esse comportamento não era esperado, pois, conforme foi visto nos resultados do ensaio de flexão, a maioria dos tratamentos aumentou os valores de tensão de flexão máxima dos compósitos. Tendo em vista que as dimensões dos corpos de prova utilizados no ensaio de flexão são bem maiores que aquelas usadas no DMA, é possível que, nesse caso específico, os corpos de prova utilizados no DMA não tenham representado o ”todo” do compósito, ou seja, para compósitos fabricados manualmente e reforçados por fibras naturais, o ensaio de flexão parece ser mais representativo do material como um todo.

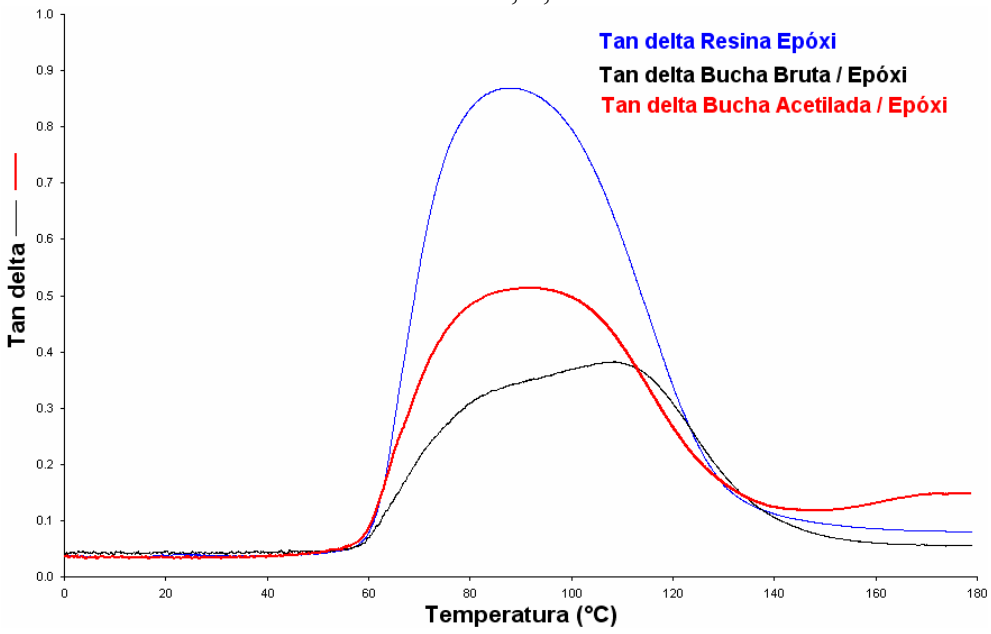
As Figuras 4.124 a 4.126 apresentam as curvas de tanδ para a resina pura e para os diversos compósitos. A Figura que mostra os valores da intensidade de tanδ em função do tipo de compósito fabricado está no Anexo 3 (Figura A3.4).

O aumento observado na Tg dos compósitos, em relação ao valor apresentado pela resina epóxi pura, é estatisticamente significativo para todos os compósitos, exceto para o tratado com 15% de NaOH (Tabela A3.5-Anexo 3) e está de acordo com o que foi observado por Pothan *et al*. (2003). O deslocamento da Tg para temperaturas mais altas pode ser associado com o decréscimo da mobilidade das cadeias com a adição das

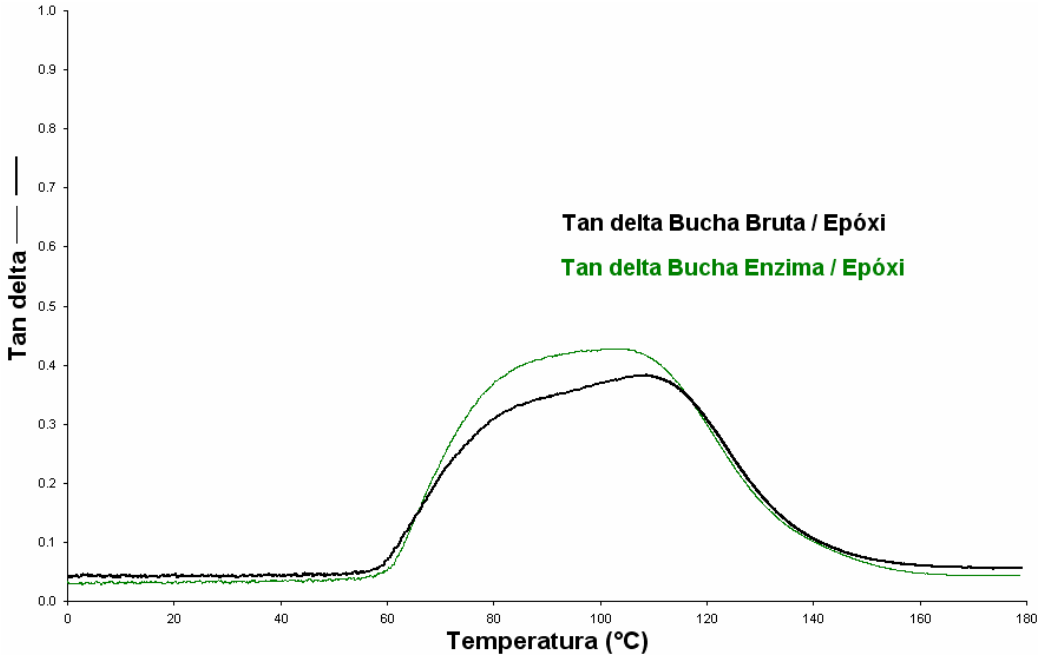
fibras. Além disso, o campo de tensões criado em volta das fibras induz o deslocamento da Tg (Pothan *et al*., 2003).



Figuras 4.124 - Curvas tanδ para a resina pura, compósito reforçado por fibras de bucha brutas e tratadas com 2, 5, 10 e 15% de NaOH.



Figuras 4.125 - Curvas tan δ para a resina pura, compósito reforçado por fibras de bucha brutas e acetiladas.



Figuras 4.126 - Curvas tan δ para a resina pura, compósito reforçado por fibras de bucha brutas e tratadas com enzima.

Os resultados do módulo de armazenamento para a resina epóxi e para os compósitos reforçados por bucha bruta e bucha submetida aos diversos tratamentos estão apresentados na Tabela 4.25 e nas Figuras 4.127 a 4.129. Deve-se ressaltar que os valores do módulo de armazenamento foram obtidos em 30 e 160^{o}C bem como nas temperaturas nas quais E'' e tanδ são máximos. As Figuras A3.6 a A3.9 (Anexo 3) apresentam os gráficos para E' nas diferentes temperaturas em função dos tipos de compósitos fabricados.

O valor de E' em E'' máximo para a resina epóxi pura está de acordo com o observado por Keuch et al. (1999).

Observa-se que, exceto para o compósito reforçado por bucha tratada com 10% de NaOH, todos os compósitos apresentaram valores de E' à temperatura ambiente, abaixo do valor do módulo de armazenamento da resina epóxi sem reforço. Isso pode ser uma indicação de que não está havendo uma boa adesão na interface fibra-matriz desses compósitos. Por outro lado, o maior valor encontrado para o compósito reforçado pelas fibras tratadas com 10% de NaOH (Figura 4.127), em relação ao epóxi puro, indica uma de uma boa interação na interface fibra-matriz desse material.

Tabela 4.25-Valores de E'(MPa), em Diferentes Temperaturas, para Resina Epóxi e Para os Compósitos Bucha/Epóxi

Material	E' (MPa)			
	30(°C)	160(°C)	E''máx(°C)	Tanδmáx (°C)
Resina Epóxi	1430±145,2 (10,15)	33±1,6 (4,85)	664±107,0 (16,12)	122±9,6 (7,67)
BuBruta	1033±54,8 (4,85)	175±13,5 (7,71)	609±25,1 (4,22)	346±8,2 (2,37)
BuEpMe2%	1138±118, (10,40)	154±6,5 (4,22)	621±75,1 (12,09)	387±19,7 (5,09)
BuEpMe5%	1229±125,6 (10,21)	122±20,2 (16,56)	652±39,6 (6,07)	304±21,5 (7,07)
BuEpMe10%	1642±43,4 (2,64)	165±14,6 (8,85)	843±40,5 (4,80)	269±34,5 (8,68)
BuEpMe15%	1346±109,8 (8,16)	133,9±2,1 (1,57)	730±27, (3,81)	325±28,2 (8,68)
BuEpAcetilada	1307±60,2 (4,60)	80±9,0 (11,25)	599±14,7 (2,45)	269±28,1 (10,45)
BuEpEnzima	1046±25,7 (2,46)	138±5,8 (4,20)	582±17,9 (3,08)	349±10,5 (3,01)

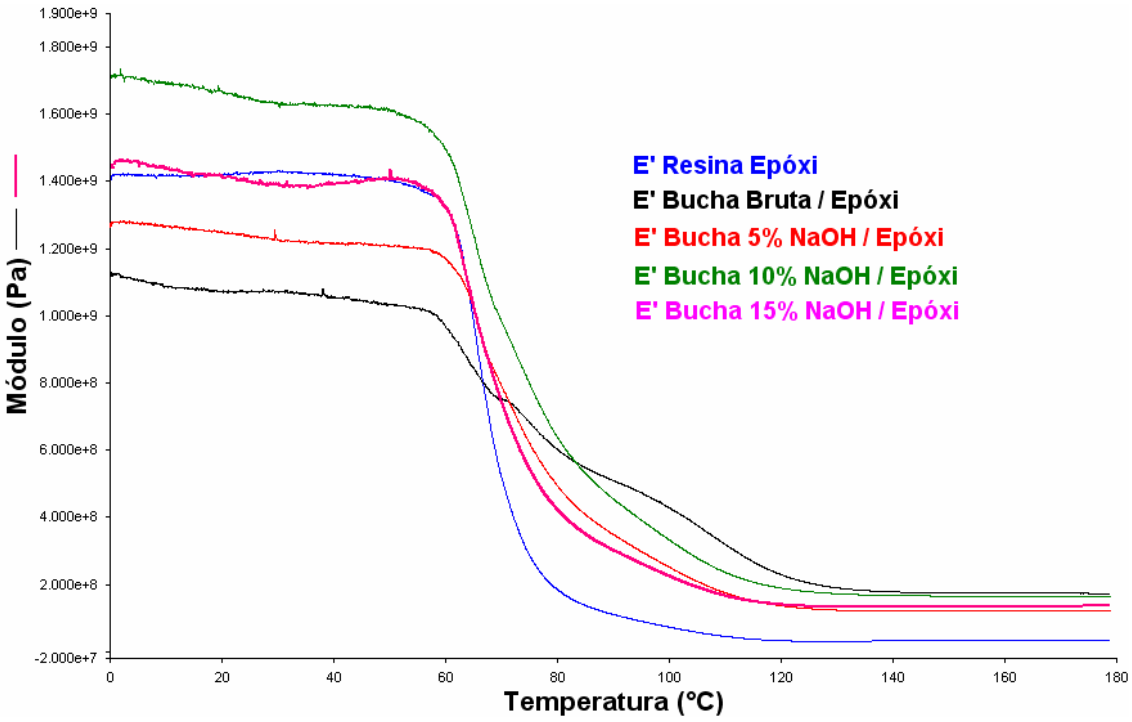


Figura 4.127 -Módulo de armazenamento para a resina epóxi pura e para os compósitos reforçados pelas fibras brutas e tratadas com NaOH.

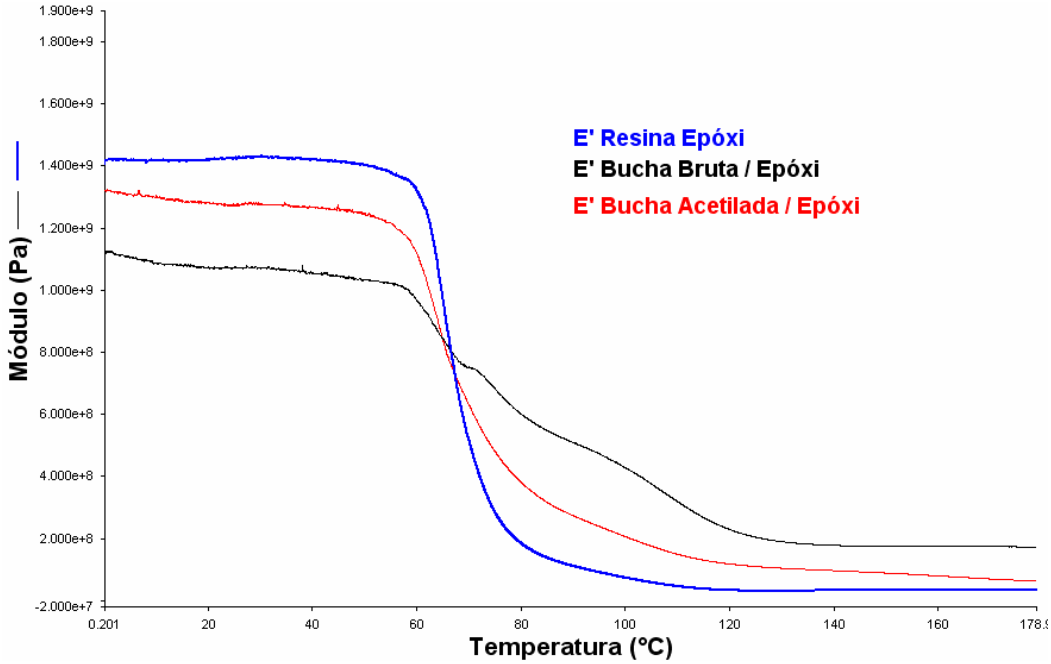


Figura 4.128-Módulo de armazenamento para a resina epóxi pura e para os compósitos reforçados por bucha bruta e acetilada.

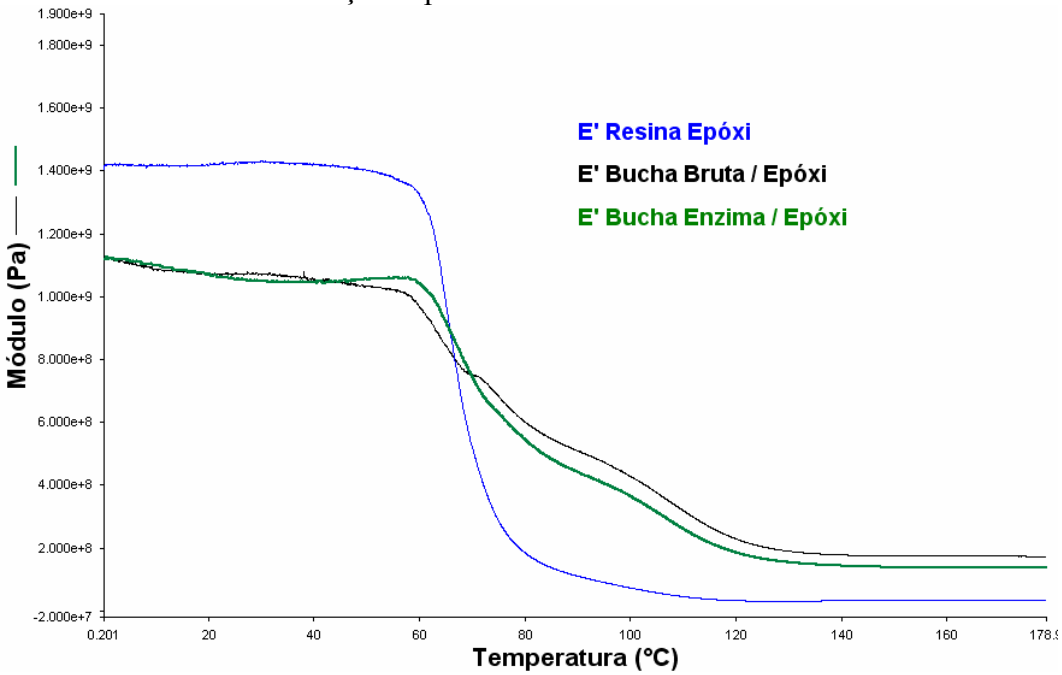


Figura 4.129 - Módulo de armazenamento para a resina epóxi pura e para os compósitos reforçados por bucha bruta e bucha tratada com enzima.

Comparando-se os valores de E' (em baixas temperaturas) dos compósitos, nota-se que todos os tratamentos, exceto o tratamento com enzima e com 2% de NaOH, aumentaram os valores de E', o que indica uma melhora da adesão na interface fibra-matriz. O método LSD de Fisher mostra que existe uma diferença estatisticamente significativa no valor de E' (30^{o}C) entre o compósito reforçado por bucha bruta e

aqueles mercerizados com 5, 10 e 15 % de NaOH e o acetilado (Tabela A3.6–Anexo 3). Nota-se também que existe uma diferença estatisticamente significativa entre os valore de E' (em E'' máx) para os compósitos mercerizados com 10 e 15% de NaOH, em relação ao compósito reforçado pela bucha não tratada (Tabela 3.7-Anexo 3). Para E' (em tanδ máx) ocorreu uma diferença estatisticamente significativa entre os compósitos tratados com 5 e 10% de NaOH e o acetilado em relação ao compósito fabricado com bucha sem tratamento (Tabela A3.8-Anexo 3). Aziz et al. (2004) relacionaram os maiores valores de E' encontrados em compósitos poliéster/kenaf tratados com NaOH, em relação ao compósito reforçado por fibras brutas, com a melhora da adesão na interface fibra matriz devido ao tratamento.

No caso das fibras submetidas ao tratamento alcalino, o NaOH removeu hemicelulose e lignina, mudando a morfologia da superfície das fibras, produzindo assim sítios adicionais para ancoragem mecânica. Isso promoveu uma maior interpenetração entre a resina e a fibra na superfície (Ray et al., 2001; Mohanty et al., 2000).

Conforme foi visto nos itens 4.3.5 e 4.3.6, o tratamento de acetilação deixou a bucha mais hidrofóbica tornando-a assim, mais compatível com a resina epóxi. Assim sendo, observou-se um ligeiro aumento nos valores de E' (em temperaturas abaixo da Tg) para o compósito acetilado, em relação ao compósito reforçado pela fibra bruta.

O tratamento com enzima não modificou significativamente os valores de E' em temperaturas abaixo da Tg do compósito.

A introdução da bucha aumentou significativamente os valores de E' a 160^{o}C, em relação à resina epóxi pura (Tabela A3.9–Anexo 3). Esse efeito provavelmente ocorreu porque nessa temperatura, a resina está mais viscosa e o esforço está todo em cima das fibras, ou seja, a deformação é controlada pelas fibras. Pothan et al. (2003), Joseph et al. (2002) e Mohanty et al. (2005) também observaram esse efeito em compósitos poliméricos reforçados por fibras lignocelulósicas.

O maior valor de E' a 160^{o}C foi, entretanto, obtido para os compósitos reforçados pela bucha bruta (175±19,08 MPa), sendo que o menor valor foi observado para o compósito reforçado pela fibra acetilada (80±11,0 MPa). È possível que o tratamento de acetlação tenha deteriorado as fibras.

A Tabela 4.26 e as Figuras 4.130 a 4.132 mostram os valores de E'' máximo e a temperatura nas quais esse máximo ocorre para os compósitos resina epóxi/bucha vegetal.

Tabela 4.26 - E'' máx e Temperatura na qual E''é máx.

	E''máx (MPa)	**CV***	**Temperatura E'' máx (ºC)**	**CV***
Epóxi puro	301± 15,6	5,18	68,1± 1,8	2,64
BuEpBruta	187 ± 6,8	3,64	79,5 ± 0,1	0,13
BuEpMe2%	208±34,7	16,68	75,3 ±1,1	1,46
BuEpMe5%	246 ±10,2	4,15	73,9 ±0,7	0,95
BuEpMe10%	308 ±6,0	1,95	73,9 ±0,4	0,54
BuEpMe15%	273±8,1	2,96	72,0±2,6	3,61
BuEpAcetilada	219 ±9,8	4,48	71,0 ± 0,8	1,13
BuEpEnzima	204 ±1,2	0,59	77,9 ± 0,1	0,13

*Coeficiente de variação (CV%)

Pelas Figuras 4.130 a 4.132, nota-se que, em relação à resina epóxi pura, somente o compósito reforçado com bucha tratada com 10% de NaOH apresentou um valor superior ao da resina epóxi para E'' máximo. A Figura A3.10 (Anexo 3) mostra os valores de E'' máximos em função do tipo de compósito fabricado.

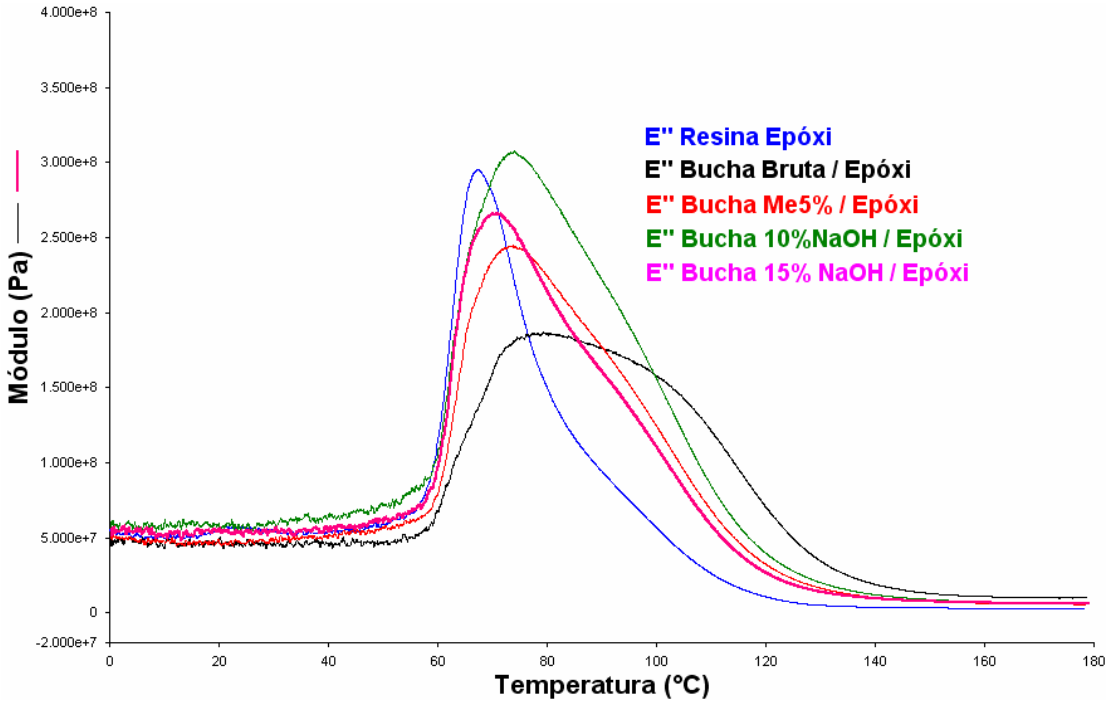


Figura 4.130 - E'' para a resina epóxi pura e para os compósitos reforçados por bucha bruta e tratada com diferentes concentrações de NaOH.

Observa-se que todos os tratamentos aumentaram os valores de E''máximo, em relação ao compósito com fibra bruta, o que, segundo Ray *et al.* pode indicar uma maior adesão na interface fibra-matriz dos compósitos reforçados pelas fibras tratadas, em relação ao compósito reforçado por bucha bruta. O maior aumento foi verificado para o compósito reforçado por bucha tratada com 10% de NaOH e o menor para o compósito reforçado por bucha tratada com enzima. Através do método LSD de Fisher verificou-se que, em relação ao compósito reforçado por bucha bruta, houve uma diferença estatisticamente significativa para os valores de E'' máximos para os compósitos tratados com 5, 10 e 15% de NaOH (Tabela A3.10 – Anexo 3)

Com relação à temperatura na qual E'' é máximo, a introdução das fibras na resina epóxi aumentou esse valor, sendo que o maior valor foi observado para o compósito fabricado com bucha bruta e o menor valor para a fibra acetilada. A diferença entre os valores de E'' máximo, em relação ao compósito reforçado pela bucha sem tratamento, foi estatisticamente significativa para todos os compósitos, exceto para o tratado com enzima (Tabela 3.11-Anexo 3). . A Figura A3.11 (Anexo 3) mostra os valores da temperatura em E'' máximo em função do tipo de compósito fabricado.

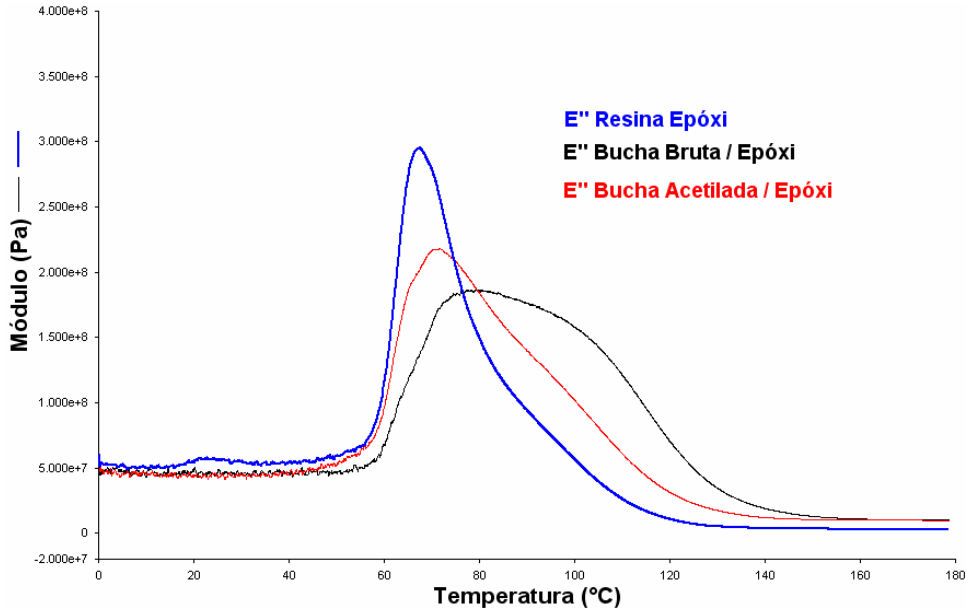


Figura 4.131 - E'' para a resina epóxi pura e para os compósitos reforçados por bucha bruta e bucha acetilada.

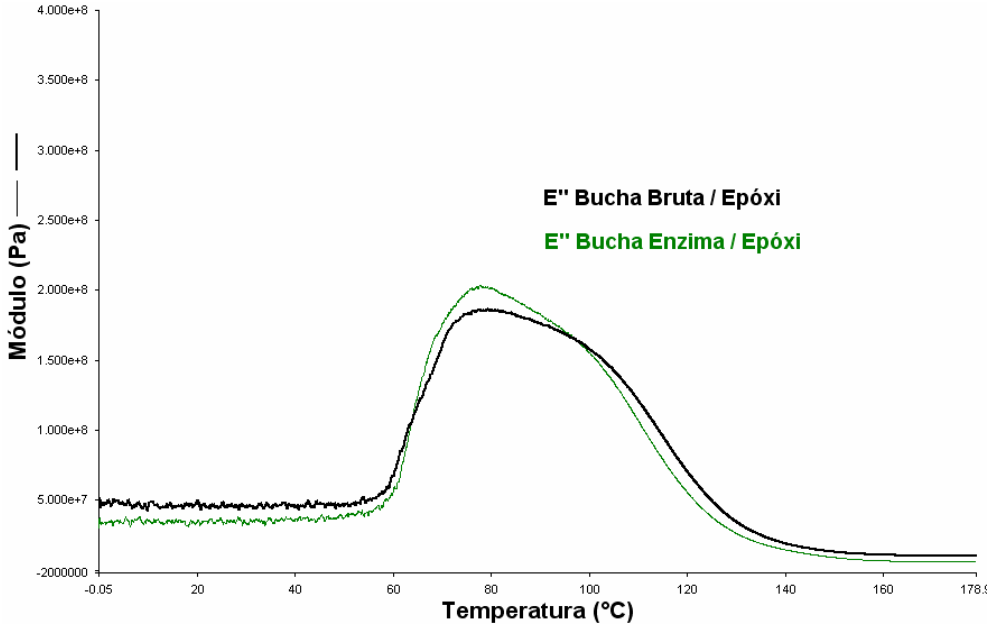


Figura 4.132 - E'' para os compósitos reforçados por bucha bruta e bucha tratada com enzima.

Nota-se que a introdução das fibras aumentou as temperaturas nas quais E'' é máximo, sendo que houve um achatamento e alargamento do pico referente a E''. Mohanty *et al*. (2005) observaram comportamento semelhante para compósitos reforçados por fibras de juta e atribuíram isso a uma inibição por parte das fibras, no processo de movimentação das cadeias moleculares da resina.

4.3.8.2- Compósitos Poliéster Isoftálica/ Bucha Vegetal

Os valores de E' (MPa) para a resina poliéster pura (sem reforço) e para os compósitos reforçados por fibras de bucha bruta e submetidas aos diversos tratamentos estão apresentados na Tabela 4.27. Nota-se que são apresentados os valores de E' em diferentes temperaturas, inclusive para aquelas nas quais os picos de E'' e tanδ são máximos. As Figuras geradas pelo programa Statística 7 para os valores de E' em diferentes temperaturas em função do tipo de compósito fabricado estão apresentadas no Anexo 4 (Figuras A4.4 a A4.8).

Tabela 4.27-Valores de E'(MPa), em Diferentes Temperaturas, para Resina Poliéster e seus Compósitos

Amostra	E' (MPa)					
	30°C (CV%)	45°C (CV%)	130°C (CV%)	160°C (CV%)	E''máx (CV%)	Tanδ máx (CV%)
Resina Iso1005	1398 ± 240 (17,17)	1319 ± 206 (15,62)	17±1,5 (8,82)	16 ± 1 (6,25)	674 ± 77 (11,42)	69 ± 6 (8,70)
BuIsoBruta	1104 ± 58 (5,25)	999 ± 33,1 (3,31)	49 ± 4,1 (8,37)	46±3,7 (6,25)	474±30,2 (6,37)	178±13,2 (7,42)
BuIsoMe2%	1267±106,4 (8,40)	1173 ± 80,7 (6,88)	68 ± 7,0 (10,29)	64±6,9 (10,78)	596±45,5 (7,63)	223±14,4 (6,46)
BuIsoMe5%	1506±75,2 (5,00)	1347 ± 71,8 (5,33)	73±14,7 (20,14)	68±12,7 (18,68)	719±33,8 (4,70)	248±45,7 (18,42)
BuIsoMe10%	1397±138,9 (9,94)	1281±141,3 (11,03)	67± 2,9 (4,33)	63 ± 3,6 (5,71)	639±60,9 (9,53)	237±44,5 (18,78)
BuIsoMe15%	1488±124 (8,33)	1333 ± 96,2 (7,22)	56 ± 7,4 (13,21)	53 ±6,1 (11,45)	663±46,7 (7,04)	195±17,9 (9,18)
BuIsoAcetilada	1235±51,1 (4,14)	1111± 52,4 (4,72)	59±10,8 (18,30)	43±6,2 (14,42)	522±17,3 (3,31)	194±29,9 (15,41)
BuIsoEnzima	1195±41,8 (3,50)	1079 ± 40,2 (3,73)	94 ± 7,4 (7,87)	86 ± 6,9 (7,99)	603±31,2 (5,17)	279±13,3 (4,76)

A Figura 4.133 apresenta as curvas do módulo de armazenamento (E') para a resina poliéster isoftálica 1005 sem reforço e para o compósito fabricado com essa resina e reforçado com bucha vegetal bruta.

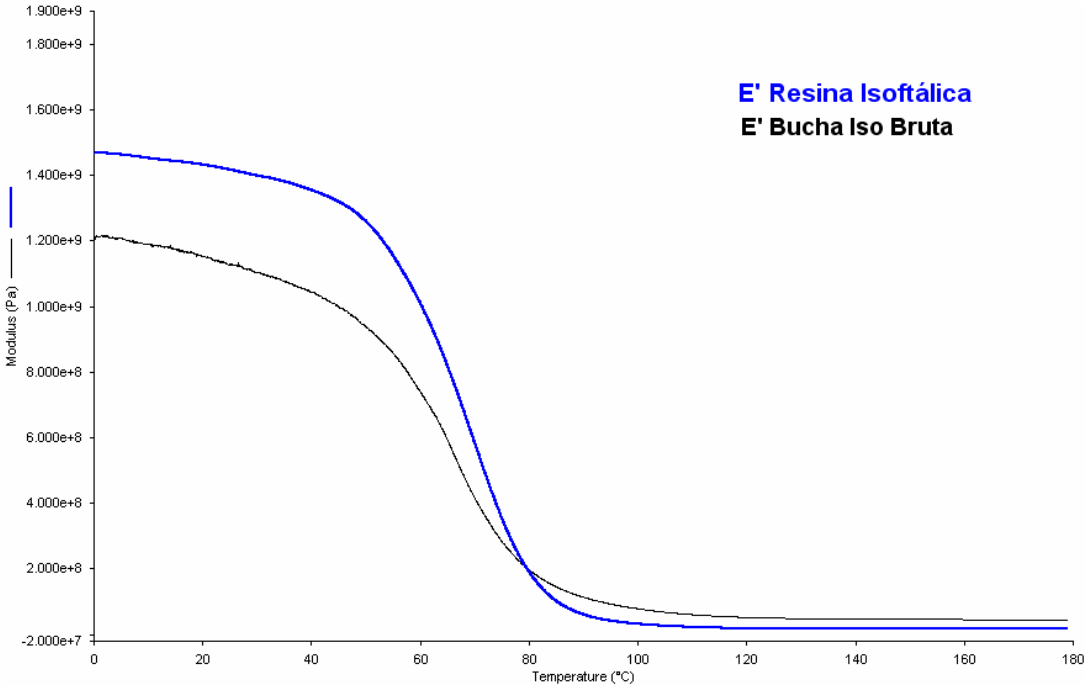


Figura 4.133- Curvas de E' para a resina poliéster isoftálica pura e para o compósito reforçado por bucha vegetal bruta.

Nota-se que a introdução da bucha reduziu os valores de E' desde a temperatura ambiente até a temperatura de cerca de 80^{o}C. Ou seja, na região elástica a resina poliéster pura apresentou maiores valores para o módulo de armazenamento em relação ao compósito. De acordo com Pothan et al. (2003), a diminuição dos valores de E'com a introdução das fibras ocorre devido à redução da quantidade de polímero no compósito. Por outro lado, em temperaturas acima de 80^{o}C, ou seja, na região viscosa (acima da temperatura de transição vítrea), os valores de E' observados para o compósito foram superiores ao da resina poliéster pura. Provavelmente isso ocorre porque acima da temperatura de transição vítrea a resina está mais viscosa e são as fibras que suportam a deformação elástica. Nota-se que na região de transição vítrea (próximo à Tg), a queda nos valores de E' para a resina pura é mais pronunciada que para o compósito. A diferença entre os valores de E' da região vítrea e da região borrachosa (viscosa) é menor para o compósito do que para a resina pura. Isso pode ser atribuído a uma combinação de efeitos hidrodinâmicos da fibra embebida em um meio viscoelástico e à restrição mecânica introduzida pelas fibras (em altas concentrações), as quais reduzem a mobilidade e a capacidade de deformação da matriz. Resultados semelhantes foram observados por Joseph *et al.* (2003); Pothan et al. (2003) e Marcoviich *et al.,* (1999). Pothan *et al.* (2003), verificaram que o efeito da introdução das fibras nos valores de E' é mais significativo em temperaturas acima da Tg.

As Figuras 4.134 e 4.135 apresentam as curvas para o módulo de armazenamento dos compósitos reforçados por bucha bruta e bucha tratada.

Comparando-se os valores de E' (Tabela 4.27), em baixas temperaturas, nota-se que os compósitos reforçados por fibras de bucha tratadas com 5, 10, e 15% de NaOH, apresentam maiores valores em relação à resina poliéster pura. Por sua vez, o valor de E' para a resina poliéster pura foi maior do que o observado para os compósitos reforçados por bucha bruta, acetilada, mercerizada com 2% de NaOH e tratada com enzima.

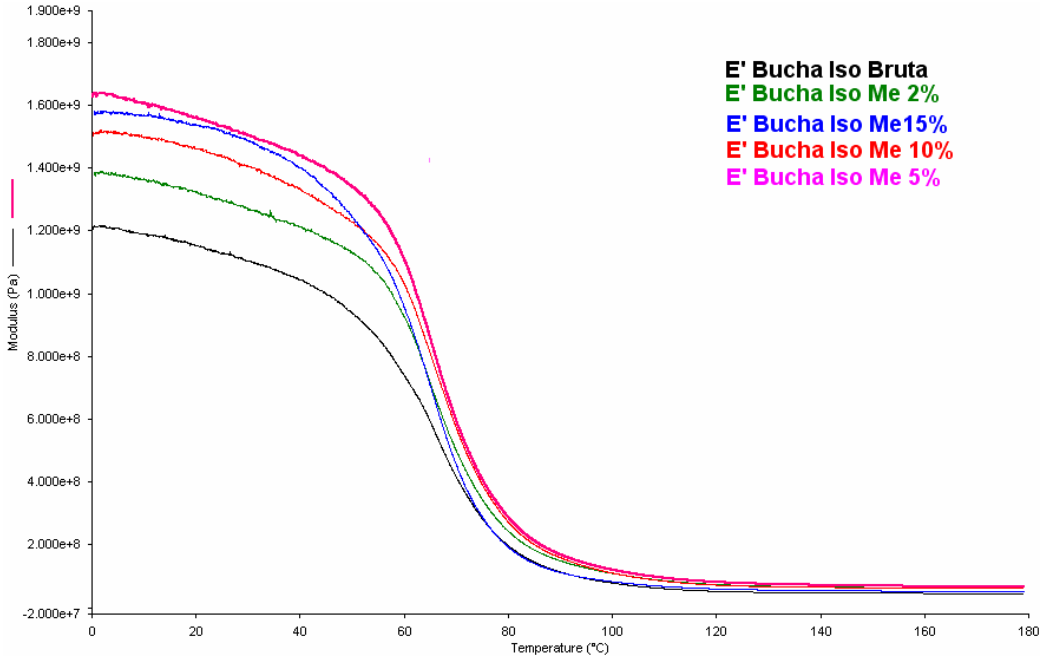


Figura 4.134 - Valores de E' para os compósitos reforçados por fibras de bucha vegetal bruta e mercerizadas com 2, 5, 10, e 15% de NaOH.

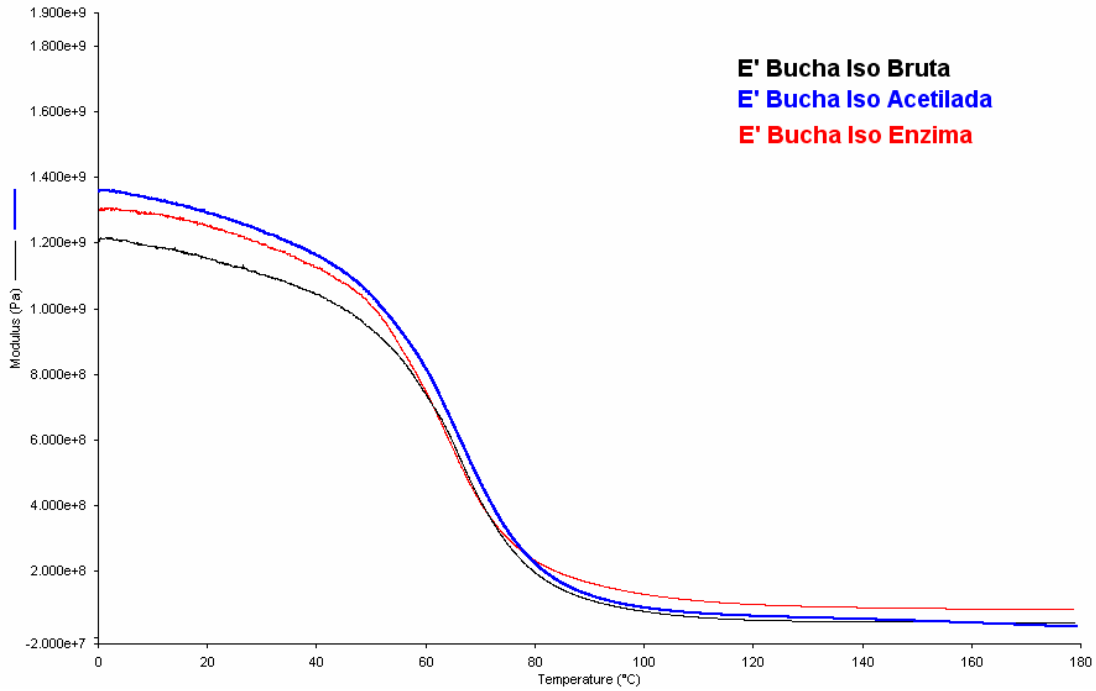


Figura 4.135-Curvas de E' para compósitos reforçados por fibras de bucha bruta, acetilada e sumetidas ao tratamento com enzima Viscozyme.

Analisando-se as Figuras 4.134 e 4.135 e as Tabelas 4.27 e A4.4 (Anexo 4), nota-se que todos os tratamentos aumentaram os valores de E' dos compósitos

reforçados por bucha. Ou seja, de certa forma os tratamentos aumentaram a adesão na interface fibra-matriz, em relação à fibra bruta.

O aumento no valor de E' a 30^{o}C e na temperatura na qual E'' é máximo foi estatisticamente significativo para os tratamentos com 5, 10 e 15% de NaOH (Tabelas A4.4 e A4.5 – Anexo 4), o que indica uma melhora da adesão na interface fibra-matriz desses compósitos. Nota-se que, para a temperatura de 30^{o}C, o compósito mercerizado com 5% de NaOH foi o que apresentou o maior valor de E' (1506±75,2 MPa) em relação ao compósito reforçado por bucha bruta (1104 ± 58 MPa).

Pode-se observar que os valores de E' obtidos na Tg (temperatura na qual tanδ é máxima), em 130^{o}C e em 160^{o}C são significativamente maiores para todos os compósitos, em relação à resina pura. Por outro lado, em relação ao compósito reforçado por bucha bruta, o aumento de E' (nessas temperaturas) foi estatisticamente significativo para as fibras tratadas com 2, 5 e 10% de NaOH e para a tratada com enzima (Tabelas A4.6 a A4.8 – Anexo 4).

Com relação ao E' a 160^{o}C, todos os valores aumentaram em relação ao compósito reforçado por bucha bruta (46 ± 3,7 MPa), exceto para o compósito reforçado pela bucha acetilada (43 ± 6,2 MPa). O valor do módulo de armazenamento para os compósitos mercerizados com 2, 5, e 10% de NaOH ficou em torno de 65 MPa. Já para o compósito reforçado por bucha tratada com 15% de NaOH, o valor foi ligeiramente mais baixo (53 MPa). É possível que tanto para o compósito reforçado por essa fibra quanto para o compósito reforçado pela bucha acetilada tenha ocorrido uma pequena degradação durante o tratamento da fibra, reduzindo sua resistência em altas temperaturas. Dentre todos os compósitos, o que apresentou maior valor de E' a 160^{o}C foi aquele reforçado por bucha tratada com enzima (E'= 86 ± 6,9 MPa). Conforme foi visto na seção 4.3.5 (TGA), o tratamento com enzima parece ter proporcionado certa estabilidade térmica à fibra, tornando-as mais resistentes em altas temperaturas, isso talvez possa explicar o aumento de E' a 160^{o}C.

É interessante ressaltar que esse resultado corrobora com o observado pelo ensaio de flexão. Na realidade, os maiores valores obtidos para resistência máxima à flexão e para o módulo de elasticidade ocorreram justamente nos compósitos mercerizados com 5, 10, e 15% de NaOH. Mohanty *et al.,* 2005 observaram uma correlação direta entre E' e E (módulo de elasticidade proveniente do ensaio de flexão)

para compósitos fabricados com polietileno de alta densidade reforçados por fibras de juta.

A Figura 4.136 apresenta as curvas de tanδ para a resina poliéster isoftálica pura e para o compósito reforçado por bucha bruta. Nota-se que, assim como para os compósitos de piaçava, a introdução das fibras reduziu o valor da intensidade de tanδ. A discussão desse fenômeno está descrita em detalhes na seção 4.1.8 para os compósitos de piaçava.

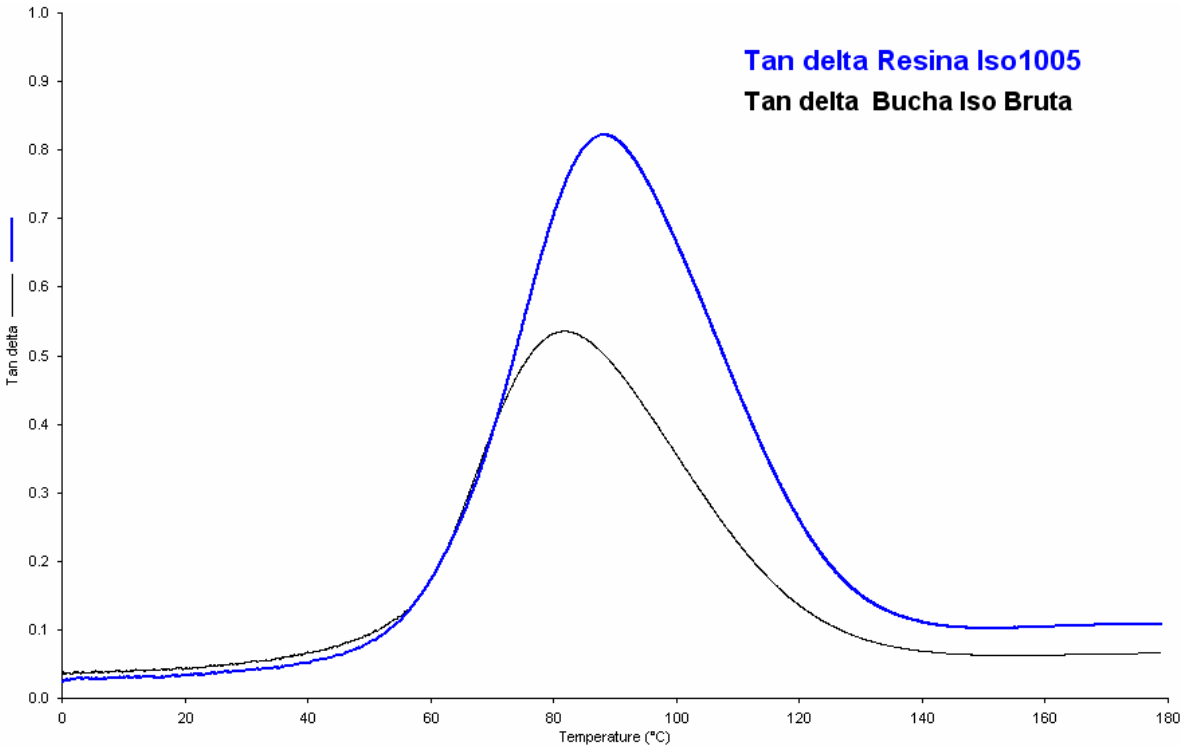
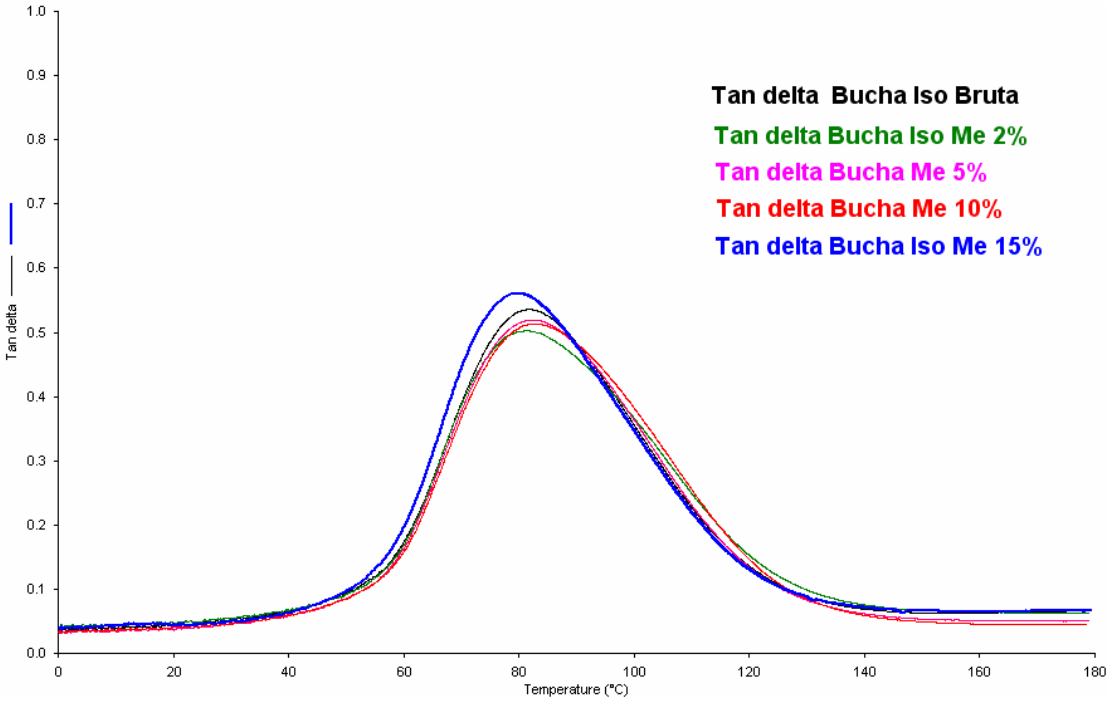
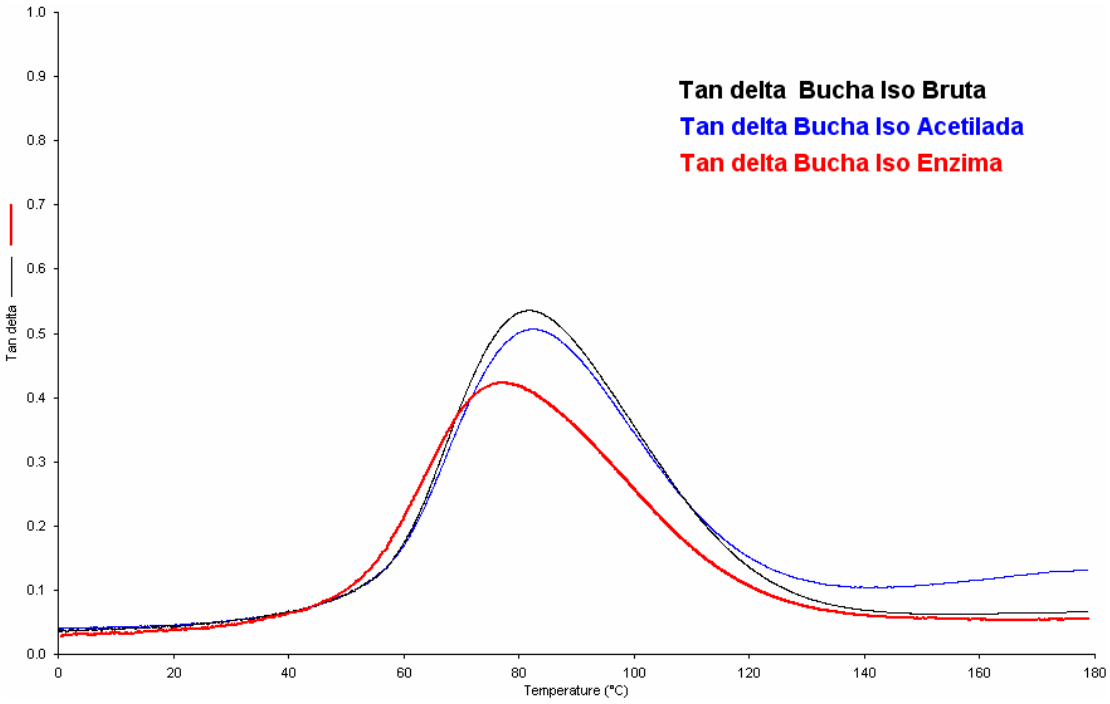


Figura 4.136 - Cuvas de tanδ para a resina poliéster isoftálica pura e para o compósito reforçado por bucha bruta.

Na Figura 4.137 estão mostradas as curvas de tanδ para os compósitos de bucha brutas e tratadas. Deve-se ressaltar que, todos os tratamentos contribuíram para uma diminuição da intensidade do pico de tanδ, com exceção do tratamento com 15% de NaOH. A intensidade do pico de tanδ pode ser relacionada às propriedades de impacto do compósito (Aziz *et al*. (2004)), quanto menor for a altura do pico de tanδ, menor será a energia absorvida durante o ensaio. De acordo com Pothan *et al*. (2003), Mohanty *et al.* (2005) e Aziz *et al*. (2004), quanto menor é a intensidade do pico de tanδ, maior é a adesão na interface fibra-matriz do compósito.



(a)



(b)

Figura 4.137 – Cuvas de tanδ para os compósitos reforçados por bucha. (a) bucha bruta e mercerizada com 2, 5, 10 e 15% de NaOH; (b) bucha bruta, acetilada e tratada com enzima.

No presente trabalho, não houve uma diferença estatisticamente significativa entre o compósito reforçado pela bucha bruta e os compósitos fabricados com bucha tratada

(Tabela A4.9-Anexo 4). Embora diferença não tenha sido significativa, deve-se ressaltar que existe uma ligeira tendência de redução da intensidade do pico de tanδ dos compósitos tratados, sendo que essa diferença foi maior para o compósito tratado com enzima. As Figuras A4.9 e A4.10 do anexo 4 apresentam os Valores de tanδ e Tg, respectivamente, para cada tipo de compósito.

Dessa forma, talvez o compósito reforçado por bucha tratada com enzima tenha sido o que apresentou a maior adesão na interface fibra-matriz.

Os valores da intensidade de tanδ e Tg para a resina poliéster pura e para os compósitos, juntamente com seus respectivos coeficientes de variação (CV), estão apresentados na Tabela 4.28. As Figuras A4.9 e A4.10 (Anexo 4) apresentam os gráficos com esses valores em função do tipo de compósito fabricado.

A Tabela 4.28 mostra que a incorporação das fibras reduziu a Tg dos compósitos em relação ao valor da resina sem reforço. Assim sendo, possivelmente a fração volumétrica utilizada nos compósitos (21% em volume) não foi suficientemente alta para a resina aproveitar toda a capacidade de reforço da fibra. Provavelmente, se a fração volumétrica das fibras fosse maior, a Tg dos compósitos aumentaria em relação à resina pura (Pothan *et al.,* 2003). Essa discussão está mais detalhada na seção 4.1.8 para as fibras de piaçava. A Tg dos compósitos reforçados por fibras de bucha tratadas com NaOH e acetilado não variou significativamente em relação à bucha bruta (Tabela A4.10-Anexo 4). Por outro lado, a Tg do compósito reforçado por bucha tratada com enzima apresenta um valor significativamente menor em relação à fibra bruta.

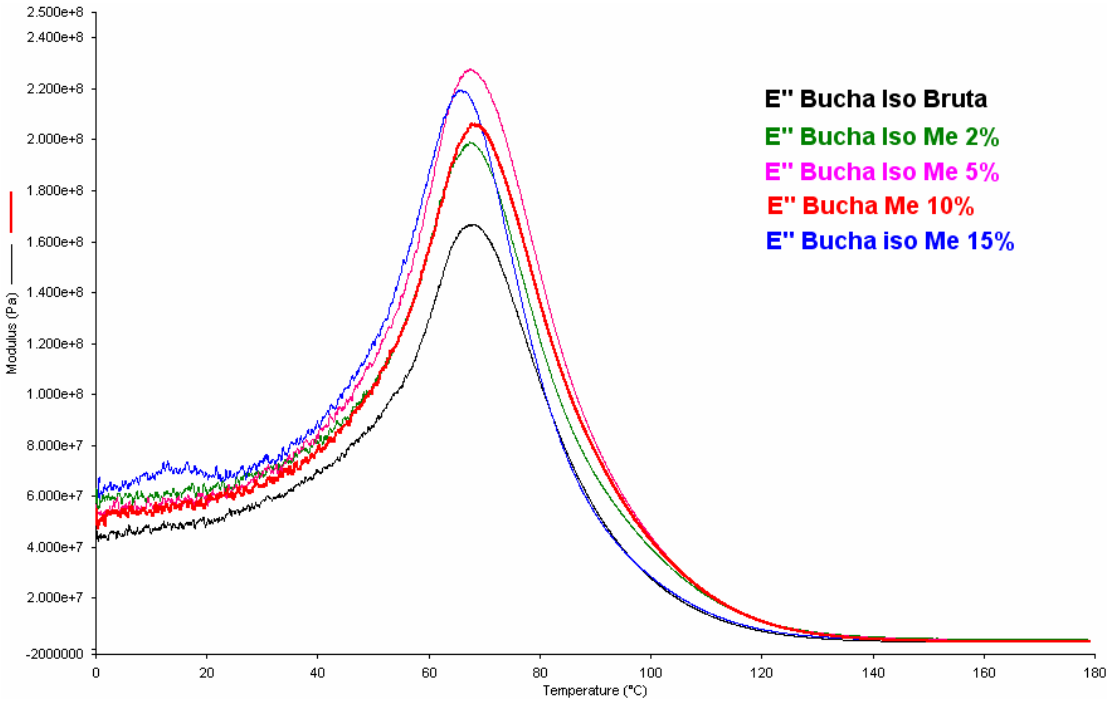
Tabela 4.28- Intensidade do Pico de tanδ e Temperatura de Transição Vítrea para a Resina Poliéster e seus Compósitos

Amostra	Tanδ máx	CV* (%)	Tg (^{o}C)	CV (%)
Resina isoftálica 1005 (pós-cura)	0,826 ± 0,022	2,66	88,4 ± 1,54	1,74
BuIsoBruta	0,537± 0,011	2,05	81,6±0,96	1,18
BuIsoMe2%	0,503±0,014	2,78	81,3±0,54	0,66
BuIsoMe5%	0,521±0,044	8,45	82,2±1,24	1,51
BuIsoMe10%	0,517±0,006	1,16	83,0 ±2,35	2,83
BuIsoMe15%	0,562±0,044	7,83	80,1±1,69	2,11
BuIsoAcetilada	0,503±0,037	7,36	82,4±1,92	2,33
BuIsoEnzima	0,423±0,010	2,36	76,6±0,38	0,50

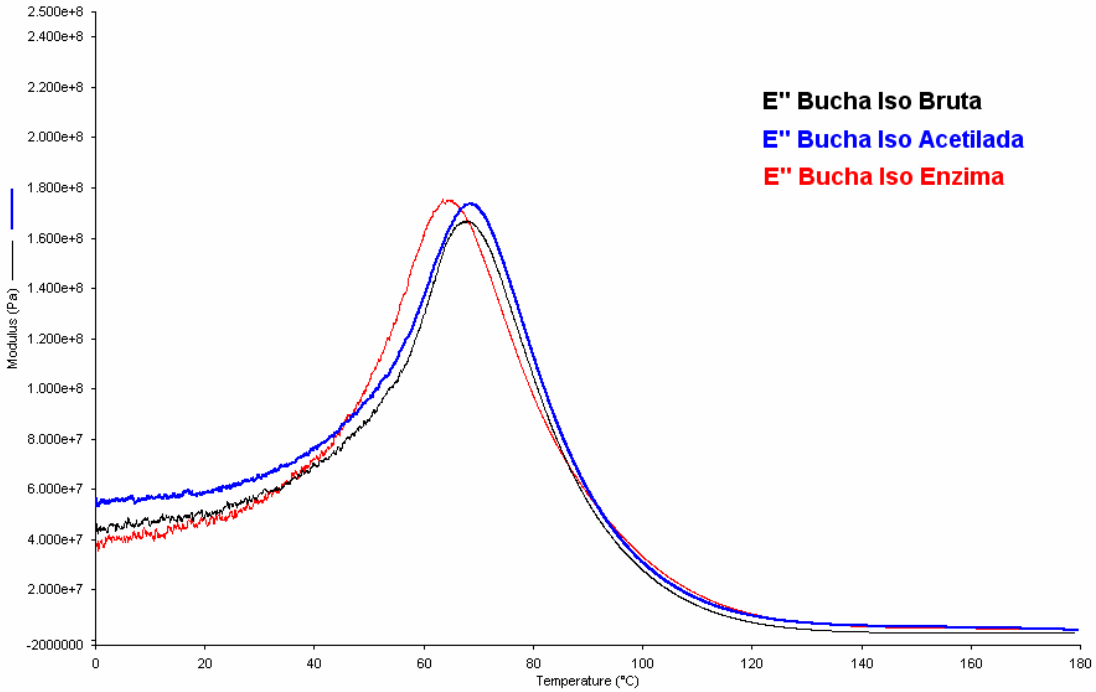
A Tabela 4.29 e a Figura 4.138 apresentam os valores de E'' (módulo de perda) e as temperaturas nas quais E'' é máximo bem como os respectivos coeficientes de variação. O efeito dos tratamentos no valor de E'' dos compósitos também pode ser visualizado na Figura A 4.11 (Anexo 4).

Tabela 4.29 – Valores para E'' Máximo e Temperatura para E'' Máximo- Compósitos Poliéster/bucha

Material	E'' máx (MPa)	CV (%)	Temperatura em E'' max (^{o}C)	CV (%)
Resina isoftálica 1005	230 ± 24,4	10,61	69,0 ± 1,8	2,62
BuIsoBruta	168 ± 4,2	2,50	68,4 ±1,0	1,46
BuIsoMe2%	200± 5,0	2,50	67,6±1,0	1,40
BuIsoMe5%	232±13,4	5,78	67,5±2,0	2,92
BuIsoMe10%	204±12,1	5,93	68,6±1,2	1,79
BuIsoMe15%	221 ±16	7,24	65,6±1,2	1,81
BuIsoAcetilada	174 ±10,7	6,15	68,1±1,3	1,87
BuIsoVisco	176 ±3,8	2,16	64,4±1,1	1,74



(a)



(b)

Figura 4.138 – Cuvas de E'' (módulo de perda) para os compósitos reforçados por bucha: (a) bucha bruta e mercerizada com 2, 5, 10 e 15% de NaOH; (b) bucha bruta, acetilada e tratada com enzima.

Pela Tabela 4.29, nota-se que todos os tratamentos aumentaram os valores de E'' máximo dos compósitos em relação ao compósito reforçado por bucha bruta, sendo que esse aumento foi estatisticamente significativo para todos os compósitos tratados com NaOH (Tabela A4.11-Anexo 4). O aumento de E'' também foi observado para outros compósitos fabricados com fibras lignocelulósicas tratadas (Ray *et al*., 2002) e foi associado a uma melhor interação interfacial entre a fibra e a matriz (Ray *et al.,* 2002). Esses resultados estão de acordo com os valores de E' e corroboram com a hipótese de que todos os tratamentos melhoraram a interface fibra-matriz dos compósitos poliéster / bucha.

Observando-se a Tabela A4.12 (Anexo 4), nota-se que houve uma redução estatisticamente significativa da temperatura na qual o valor de E'' é máximo para os compósitos reforçados por bucha mercerizada com 15% de NaOH e por tratada com enzima.

Esse efeito pode se melhor visualizado na Figura 4.138 e na Figura A4.12 (Anexo 4), que mostra os valores das temperaturas em E''máx para cada tipo de compósito.

Através do acima exposto pode-se dizer que de uma certa maneira, todos os tratamentos parecem ter melhorado a adesão na interface fibra/matriz dos compósitos reforçados por bucha vegetal. Quanto ao melhor tratamento, os resultados do ensaio dinâmico-mecânico parecem não ter sido conclusivos, tendo em vista que a análise com DMA aparentemente não seguiu uma lógica em termos dos valores de E', E'' e tanδ. Deve-se ressaltar que na literatura ainda não existe uma grande quantidade de trabalhos que utilizem DMA na análise de compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais (Mohanty *et al.*, 2006). Nos poucos artigos existentes, verifica-se que ocorre uma variação na interpretação dos dados, como por exemplo, no caso dos valores de E''. Ray e seus colaboradores (2002), associaram maiores valores de E'' em compósitos reforçados por fibras tratadas com NaOH com uma maior adesão na interface fibra/matriz de compósitos resina ester-vinílica/juta. Já Mohanty et al. (2006), associaram menores valores de E'' observados em temperaturas abaixo da Tg, (compósito polietileno de alta densidade/juta tratada com MAPE), a uma maior adesão na interface fibra/matriz.no compósitos tratado, porém não comentaram nada a respeito dos maiores valores de E'' observados para o compósito tratado, em relação ao compósito não tratado, em temperaturas acima da Tg.

5.0 Conclusões

Pelos resultados dos ensaios de infravermelho e TGA verificou-se que o tratamento de acetilação foi eficiente tornando as fibras de bucha e piaçava mais hidrofóbicas, principalmente a fibra de bucha vegetal. Por outro lado, as fibras de curauá foram totalmente destruídas pelo tratamento de acetilação, sendo que o tratamento com 5% de NaOH+acetilação também danificou as fibras de bucha vegetal. O tratamento de acetilação também parece ter fragilizado um pouco as fibras de bucha e piaçava, embora não as tenha deteriorado completamente.

O tratamento com enzima mostrou que é possível modificar a superfície das fibras lignocelulósicas utilizando-se uma condição muito mais suave e com menor potencial de impacto ambiental do que o tratamento de acetilação e o tratamento com NaOH.

Aparentemente o tratamento com diferentes concentrações de NaOH removeu hemicelulose e lignina das fibras. As análises no infravermelho e no TGA mostraram que ocorreram mudanças significativas nas fibras com o tratamento alcalino.

Os tratamentos com 5% de NaOH e com enzima modificaram totalmente o aspecto micrográfico das fibras de curauá e bucha, removendo a camada superficial mais externa das fibras, deixando assim, as fibrilas mais expostas.

Os tratamentos das fibras de curauá com enzima e com 2 e 5% de NaOH deslocaram as curvas de degradação para temperaturas mais altas, aumentando assim a estabilidade térmica dessas fibras.

Nas fibras de bucha, o tratamento com enzima deslocou a curva de degradação para a direita, ou seja, aumentou a estabilidade térmica da bucha.

A introdução das fibras nas resinas poliéster e na resina epóxi mudou completamente o modo de fratura do material. Os compósitos apresentaram uma fratura mais controlada, com aumento significativo da energia absorvida no processo de fratura, ou seja, as fibras desviaram as trincas, houve uma maior deformação do material, sendo que os corpos de prova não romperam.

Aparentemente todos os tratamentos aumentaram a adesão na interface fibra-matriz dos compósitos piaçava / poliéster isoftálico. Dessa forma, houve um aumento na resistência à flexão do compósito tratado com 5% de NaOH e nos módulos de

armazenamento e de perda dos compósitos reforçados por fibras tratadas com teores iguais ou maiores que 5% de NaOH e 15% de NaOH + acetilação. De acordo com os resultados obtidos no ensaio de DMA, tanto para o módulo de armazenamento quanto para o módulo de perda, o tratamento com 10% de NaOH foi o mais eficiente. Dessa forma pode-se dizer que talvez a concentração ideal de NaOH para as fibras de piaçava esteja em 5 e 10% de NaOH.

Os resultados indicam ainda que as modificações trazidas pelo tratamento no módulo de armazenamento (piaçava/poliéster) só foram efetivas na região abaixo da temperatura de transição vítrea. Acima de Tg os resultados obtidos indicam que a mobilidade da estrutura macromolecular do polímero é fortemente restrita pela presença das fibras de piaçava, mas não houve diferença de comportamento entre os compósitos com fibras tratadas e o compósito com fibras brutas.

Os compósitos reforçados por fibras de curauá foram os que apresentaram os maiores valores de resistência à flexão, em relação aos compósitos reforçados por bucha e por piaçava.

A introdução das fibras de curauá nas resinas epóxi 331 e na resina poliéster 1015 aumentou significativamente os valores de tensão máxima de flexão do material. Por outro lado, a introdução dessas fibras na resina poliéster 1005 não alterou significativamente a tensão de flexão máxima do material.

Nenhum tratamento alterou de maneira significativa os valores de tensão máxima de flexão e de deformação dos compósitos fabricados com a resina epóxi e reforçados por fibras de curauá.

Embora nenhum tratamento tenha alterado de maneira significativa os valores de resistência à flexão dos compósitos curauá/poliéster isoftálico, houve uma redução estatisticamente significativa na deformação dos compósitos reforçados por fibras de curauá tratadas em relação ao compósito fabricado com curauá bruta. Isso pode ser uma indicação de uma maior adesão na interface fibra/matriz. Na realidade, todos os tratamentos aumentaram os valores do módulo de elasticidade dos compósitos, sendo que o aumento do módulo no compósito reforçado com fibras tratadas com 2% apresentou um aumento estatisticamente significativo em relação ao compósito reforçado por fibra bruta. Esse fato significa uma tendência de aumento da rigidez nos compósitos tratados, em relação ao compósito reforçado pelas fibras brutas.

Com relação aos compósitos bucha/epóxi, verificou-se uma tendência de aumento nos valores de tensão máxima de flexão para os compósitos tratados com 5% ou mais de NaOH, sendo que o tratamento com 15% de NaOH provocou um aumento estatisticamente significativo nesse valor em relação ao compósito reforçado por bucha bruta. Todos os compósitos reforçados por fibras tratadas apresentaram redução significativa nos valores de deformação. Além disso, o aumento apresentado nos módulos de elasticidade dos compósitos fabricados com bucha tratada (todos os tratamentos) foi estatisticamente significativo, o que mostra que os compósitos tratados ficaram mais rígidos que o compósito sem tratamento.

A redução estatisticamente significativa na deformação dos compósitos fabricados com matriz epóxi e reforçados por bucha tratada, aliada ao aumento significativo no valor do módulo de elasticidade, indica uma melhora da adesão na interface fibra/matriz dos compósitos tratados, em relação ao reforçado por bucha bruta.

Os resultados obtidos no DMA para os compósitos epóxi/bucha estão de acordo com aqueles observados no ensaio de flexão.

Para os compósitos bucha/poliéster, os resultados obtidos com os tratamentos foram semelhantes aos observados para os compósitos bucha/epóxi.

Diferentemente dos compósitos piaçava/poliéster, os valores de E’ observados em temperaturas acima da Tg do material variou significativamente com os tratamentos com NaOH e com enzima.

6.0-Sugestões para Trabalhos Futuros

Existem algumas linhas de pesquisa que podem ser desenvolvidas a partir dessa tese. Em seguida estão listados alguns trabalhos que estão em andamento e sugestões para futuros trabalhos.

1) Otimização do procedimento de acetilação, ajustando-se a concentração de reagentes e/ou tempo de tratamento, levando-se sempre em consideração que cada fibra possui um comportamento específico. Esse tratamento pode ser estendido a outras fibras lignocelulósicas.
2) Otimização do tratamento com enzimas procurando verificar o efeito causado na superfície das fibras (usando as enzimas empregadas na tese e outras diferentes). O ideal seria utilizar uma enzima com atividade hemicelulásica e com a propriedade de remover lignina. Seria também interessante estudar o efeito desses tratamentos em outras fibras lignocelulósicas.
3) Utilizar as fibras tratadas no presente trabalho, principalmente as acetiladas, como reforço de matrizes termoplásticas, pois considerando que essas resinas são altamente apolares e que o tratamento de acetilação tornou as fibras mais hidrofóbicas, provavelmente haverá uma boa interação na interface fibra/matriz desses compósitos. Seria bastante interessante utilizar como matrizes polímeros biodegradáveis, como por exemplo, poliéster amida glicidil metacrilato, lignina ou acetato de polivinil amido.
4) É de suma importante realizar análise química das fibras brutas e tratadas. Esta etapa está em andamento.
5) A técnica de DMA aplicada em compósitos poliméricos reforçados por fibras lignocelulósicas deve ser mais explorada tendo em vista o vasto campo ainda existente nessa área.
6) Análise termogravimétrica dos compósitos fabricados no presente trabalho (daqueles que apresentaram melhores propriedades).
7) Levantamento das energias de ativação das fibras tratadas, das resinas utilizadas e dos compósitos que apresentaram as melhores propriedades mecânicas com o objetivo de comparar a estabilidade térmica dos materiais estudados.

8) Ensaio de tração das fibras de curauá brutas e tratadas. Essa etapa também está em andamento. Todas as fibras já foram medidas e colocadas em uma espécie de ‘’moldura’’ utilizada para facilitar o ensaio.

7.0 - REFERÊNCIAS

ACHA. B.A.; MARCOVICH, N.E.; ARANGUREN, M.I.; REBOREDO, M.M., **Jute Fabric Composites: Physical and Mechanical Characterization**, IV Inaspol, p.436-442, 2002.

AQUINO, R., C., P., **Propriedades de Compósitos de Piaçava e Matriz Polimérica,** Tese de Doutorado, UENF, agosto de 2003.

AQUINO, R.C.M.P.; D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N**., Flexural Mechanical Properties of Piassava Fibers (Attalea funifera)- Resin Matrix Composites**, Journal of Materials Science Letters, v.20, p.1017-1019, 2001.

AQUINO, R.C.M.P.; MONTEIRO, S.N.; D`ALMEIDA, J.R.M., **Tensile Mechanical Properties, Morphological Aspects and Chemical Characterization of Piassava (Attalea Funifera) Fibers,** Composites, Part A: applied science and manufaturing, V.37, p.1473-1479, 2006.

ALBANO, C.; GONZALEZ, J. ICHAZO, M.; KAISER, D., **Thermal Stability of Blends of polyolefins and Sisal Fiber, Polymer Degradet Stability,** V.66, p.170-190, 1999.

ALBUQUERQUE, A.C.; JOSEPH, K.; CARVALHO, L.H. E D`ALMEIDA, J.R.M., **Effect of Wettability and ageing conditions on the Physical Mechanical Properties of Uniaxially Oriented Jute-roving-reinforced Polyester Composites**, Composite Science and Technology, v.60; p.833-844, 2000.

ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L.; **Química Orgânica**, Editora Jc; 2ª Edição, 1976.

AMASH, A.; ZUGENMAIER, P., **Morfphology and Properties of Isotropic and Oriented Samples of Cellulose Fibre-Polypropylene Composite**, Polymer, V.41, p. 1589-1596, 2000.

ARAÚJO, C.R.- **Cinética de Decomposição Térmica de Compósitos Poliméricos com Fibras de Curauá** ,Tese (doutorado)- Escola de Químca, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

ARDENE, R.S., **Caracterização e Estudo de Oxidação de Nitreto de Alumínio,** dissertação (Mestrado)- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

ARSÈNE, M.A.; SAVASRTANO JR, H.; ALLAMEH, S.M.; GHAVAMI, K.; SOBOYEJO, W.O.; **Cementitious Composites Reinfotced with Vegetable Fibers**, 1st Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in the Eco-Construction and Infrastructrure, 13th-16th Novembrer, 2003.

ASHBY,M.F. - **On the Engineering Properties of Materials**. Acta Metal. V.37, n.5, , p. 1273-1293, 1989 a.

ASHBY, M.F. - **Materials Selection in Conceptual Design**. Material Science Tecnology, v.5, n.6, p.517-5261989 b.

ASTM- Annual Book of ASTM Standarts. American Society for Testing and Material, ASTM D - 790-86, Philadelphia, 1986.

AVELLA, M.; BOZZI, C.; DELL`ÉRBA, R.; FOCCHER, B.; MARZETTI, A.; MARTUSCELLI, E,- **Sream-Exploded Weat Straw Fibers as Reinforcing Material for Polypropylene – based** Compósites,Die Angew Makromol. Chem., v.233, p.149-166, 1995.

AZIZ S.H.; ANSELL M.P., **The Effect of Alkalization and Fibre Alignment on The Mechanical and Thermal Properties of Kenaf and Hemp bast Fibre Composites: Part 1- Polyester Resin Matrix**, Composite and Science Tecnology V. 64,p.1219-1230, 2004.

AZIZ S.H.; ANSELL M.P. **The Effect of Alkalization and Fibre Alignment on The Mechanical and Thermal Properties of Kenaf and Hemp bast Fibre Composites: Part 2- Polyester Resin Matrix**, Composite and Science Tecnology V. 64, p.1231-1238, 2004.

BACH, A.; LEWIN, M., **The Influence of Fine Structure on the Pyrolisis of Cellulose. I. Vacuum Pyrolysis**, Journal of Polymer Science, V.11, p.3071-3093, 1973a.

BACH, A.; LEWIN, M., **The Influence of Fine Structure on the Pyrolisis of Cellulose. II. Pyrolysis in Air**, Journal of Polymer Science, V.11, p. 3095-3101, 1973 b.

BACH, A.; LEWIN, M., **The Influence of Fine Structure on the Pyrolisis of Cellulose. III. The Influence of Orientation**, Journal of Polymer Science, V.12, p. 2053-2063, 1974.

BAIARDO, M.; ZINI, E.; SCANDOLA, M., **Flax Fibre-Polyester Composite**, Composites Part A, V.35, p.703-710, 2002.

BALEY, C.; D`ANSELME, T.; GUYADER, J., **Matériaux Composites Renforcés par Fibres Naturelles, Composites**, v.37, n^{o} 22, p. 28-34, 1997.

BATISTA, W.W., **Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliéster/Juta: Efeitos de Tratamentos Superficiais**, Dissertação (Mestrado)- Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 1995.

BELGACEM, M.N.; BATAILLE, P.; SAPIELA, S., **Effect of Corona Modification on Mechanical Properties of Polipropylene/Cellulose Composites**, Journal Apllied Polimer Science,V.53, , p.379-385, 1994.

BIBA, K.; ARSÈNE, M.A; OUESANGA, A.; **Fist Step of Vaporization of of Dictame Fibers by elaberation of Cementitious Composites**, 1st Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in the Eco-Construction and Infrastructrure, 13th-16th Novembrer, 2003.

BISANDA, E.T.N. E ANSELL, M.P., **The Effect of Silane Treatment on the Mechanical and Physical Properties of Sisal-Epoxi Composites,** Compósite Science Technology, v.41, p.165-178, 1991.

BLEDZKI,A.K.; REIHMANE S.; GASSAN, J.; **Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites**; Journal of applied Polymer Science, V.53, p.1329-1336, 1996.

BLEDZKI A. K; GASSAN J.; **Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres,** Progress in Polymer Science, V. 24, p.221-274, 1999.

BOTARO, V.R., **Análise e Caracterização por Métodos Físico-químicos da Lignina de Bagaço de Cana-de Açúcar Obtida pelo Processo Organossolve,** dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1992.

BOTARO V.R.; DOS SANTOS C.G.; ARANTES JÚNIOR G.; DA COSTA A.R**., Chemical Modification of Lignocellulosic Materials by Irradiation wich Nd-YAG Pulsed Laser**, Applied Surface Science, V.183, p.120-125, 2001.

BOYNARD, C.A.; D`ALMEIDA, **Morphological Characterization and Mechanical Behavior of Sponge Gourd (Luffa Cylindrica)- Polyester Composite Materials**, Polymer-Plastic. Technology Engineering v.39, n.3, p. 1789-1791, 2000 a.

BOYNARD,C.A.; **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos de Matriz Polimérica-** Tese (mestrado)-Engenharia de Mareriais - Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2000.

BOYNARD, C.A.; D`ALMEIDA, J.R.M., **Water Absorption by Sponge Gourd (*luffa cylindrica*) - Polyester Composite Materials**., Jornal of Materials Science Letters, p. 1789-1791, 1999.

BOYNARD, C.A., **Desenvolvimento e Caracterizaçào de compósitos de Matriz Polimérica Reforçados por *Luffa cilindrica***, projeto de graduação em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1988.

BOYNARD, C.A.; MONTEIRO, S.N.; D`ALMEIDA, J.R.M., **Aspects of Alcali Treatment of Sponge Gourd (Luffa Cylindrica) "Fibers on the Flexural Properties**

of Polyester Matrix Composites", Journal of Applied of Polymer Science, V.87 , p. 1927-1932, 2003.

BROIDO, B.; JAVIER-SON, A.C.; OUANO, A.C.; BARRAL, E.M., **Molecular Weight Decrease in Early Pyrolysis of Crystalline and Amorphous Celulose**, Journal of Applied Polymer Science, V.17, p.3627-3635, 1973.

BROUTMAN, L.J., **Fiber Reinforced Plastics**, Modern Composite Materials, ed. L.J. Broutman e R.H.Krock Addison-Wesley, p. 337-411, 1967.

CALADO V.; BARRETO D.W.; D`ALMEIDA J.R. ,**The Effect of a Chemical Treatment on the structure and Morfology of Coir Fibers**, Jounal of Material Science Letters, V.19, p.3627-3635, 2000.

CALADO, V.; BARRETO, D.W; D`ALMEIDA, J.R.M. ,**Effect of a Two Step Fiber Treatment on the Flexural Mechanical Properties of Sisal-Poliester Composites**, Polymers& Polymer Composites, V.11, N^{o}1, p.31-36, 2003.

CALLISTER, W. D., **Material Science and Engineering na Introduction**, John Wiley & Sons, Inc., Fifth Edition, p. 529-540, 2000.

CANAVEROLO JR, S.V., **Análise Dinâmicca Mecânica para Sistemas Poliméricos**, Parte 1- O Amortecimento. Boletim ABPol, p.36-40, 1991.

CANCHÉ-ESCAMILLA G.; CAUICH-CUPUL J.I.; MENDIZÁBAL E. ; PUIG J.E.; VÁZQUEZ-TORRES H.; HERRERA-FRANCO P.J., **Mecanical Properties of Acrylate-Grafted Henequen Fibers and their Aplication in Composites**, Composite Part A, v.30, p.349-359, 1999.

CARVALHO, L.H., **Chemical Modification of Fibers for Plastics Reinforced in Composites**, Lignocellulosic-Plastics Composites, Ed. por Leão, A.L.; Carvalho, F.X.; Frollini, p.197-222, 1997.

CHAND, N.; TIWARY, R.K.; ROHATGI, P.K. **Resource Structrure of Natural Cellusosic - an Annotated Bibliography**, Journal of .Material Science., v.23, n. 2, p. 381-387,1988.

CHAND, N.; ROHATGI, P.K., **Potential Use, Mechanical and Thermal Studies of Sabai Grass Fibre** Journal of .Material .Science Letters, v. 11, p.578-580, 1992

CHAND, N; VERNA, S.; KAHAZANCHI, A.C., **SEM and Strength Characteristics of Acetylated Sisal Fibre**, J. Material Science Letters, v.8, p.1307-1309, 1989.

CHAWLA,K.K., **Composite Materials:Some Recent Developments**. J.Metals, v.35n.3, p.82-87, 1983.

CHAWLA,K.K., **Composite Materials. Science and Engineering**. Springer-Verlag, New York, cap.1 e 2, 1987.

CHAWLA, K.K.; BASTOS, A.C. - **The Mechanical Properties of Jute Fibers and Polyester-Jute Composites. In: Mechanical Behavior of Materials** - ICCM 3 vol.3. Pergamon Press, Oxford, p.191-196, 1979.

CHAWLA,K.K.; D'ALMEIDA,J.R.M., **Bidimensional Reinforcement of a Polyester resin by Jute and Glass Fiber.** In: Progress in Science and Engineering of Composites - ICCM IV. Toquio, p.1195-1201, 1982.

CHAWLA, K.K., AVILLEZ, R.R.; RODRIGUES, R.R.; SÁ, A.C.M.; SERRA, L.G., **Comportamento Mecânico dos Conjugados de Resina Poliéster e Fibras de Carbono**, Kevlar-29, Sisal e Vidro, Revista Brasileira de Tecnologia, V.8, p.79-99, 1978.

CHOU, T.W. ; MCCULLOUGH,R.L.; PIPES,R.B., **Composites**, Sci. American v.225, n.4, p. 166-177, 1986.

CHUNG, F.H., **Unifed Theory and Guindelines on Adhesion**, Journal Applied Polymer cience, p.1319-1331, 1991.

COCKETT, S.R.; HILTON, K.A., **Dyeing of Cellulosic Fibres**, Academic press New York and London, 1961.

COSTA, F.H.M.M.; D`ALMEIDA, J.R.M., **Effect of Water Absorption on Mechanical Properties of Sisal Composites**, Polymer Plastic Technology and Engeneering, v.38, p. 1081-1094, 1999.

COSTA, R.; **Compósitos Poliéster-Juta: Efeitos de Modificações Químicas no Reforço e na Matriz poliéster**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, UFPB, 1997.

COSTA M.R.; LAMEIRA O.A.; YOSBINO V.C.; **Caracterização Genética do Curauá (Ananas Erectifolius) através de Marcadores RAPD**, Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento- nº 26- maio/junho 2002.

COUTTS,R.S.P., **Banana Fbres as Reinforcement for Building Products**, Journal of Material Science Letters, v.9, p.1235-1236, 1990.

DA LUZ S.M.; GONÇALVES A.R., **Evaluation of Chemically Modified Sugarcane Bagasse by Weight Variation and FTIR Analysis**, IV ISNaPOL, São Pedro, Brasil,p.80-84 2002.

D`ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N., **Compósitos Reforçados por Fibras Naturais- Oportunidades e Desafios**, 58º Congresso Anual da Associação Brasileira de Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, p. 21-24, 2003.

D'ALMEIDA,J.R.M.; MONTEIRO,S.N.; RODRIGUEZ, R.J.S., **A Self Sustained Development Program for Underdeveloped Regions Based on Sugar Cane Wastes**, *in* Anais do REWAS 99, San Sebastian, Espanha – setembro de 1999.

D`ALMEIDA, J.R.M., **Efeito da Pressão de Moldagem na Redução de Defeitos da Microestrutura de Materiais Conjugados**, Revista Mil. Ciência e tecnologia, v.5, N°4, p.49-52, 1988.

D'ALMEIDA, A.L.F.S.; SLIVA, F.A.; D' ALMEIDA, J.R.M., **Análise Térmica de Diferentes Espécies de Bambu,** Anais do 10° Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estrutura de Madeira -EMBRAMEN, 2006.

D'ALMEIDA, J.R.M., .**Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliméricos Decorrentes da Variação das Características Físicas e do Processamento da Matriz**, tese de doutorado, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, 1994.

DAS, S.; SAHA, A.K.; CHOUDHURY, P.H.; BASAK, R.K.; MITRA, B.C.; TODD, T.; LANG, S.; ROWELL, R.M**. Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite,** Journal of Applied Polymer Science, v.76, p.1652-1661, 2000.

DE PAULA, C.M.S.S., **Estudo da Influência do Tratamento Químico de Fibras de Sisal na Resistência Mecânica de Compósitos Sisal/Epóxi** , Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996.

DOW LIQUID EPOXI RESINS, Publicação técnica, The Dow Chemical Company, 1976.

DUNDEE; **British Jute Trade Reserch Association**, Kinnoul Road, Kingsway West, Dundee, A Short Guide to Jute, August, 1962.

FELIX, M.J.; GATENHONLM, P., **The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropilene**, Journal Apllied Polimer Science, v.42, p.609-620, 1991.

FERREIRA, P.R., http://www.biodiversidadedaamazonia.com.br/curaua.htm-31/01/2005

(Fonte:*http://www.defesaagropecuaria.gov.br/spa/3115e.xls*

FUNG, K.L.; XING, X.S.; TJONG, S.C. E MAI, Y.W., **"A n Investigation on the Processing of Sisal Reinforced Polypropylene Composites"**, Composite Science and Tecnology, V.63, p.1255-1258, 2003.

FUNOAKA, M.A., **New Type of Fenolic Lignin-based Network Polymer with the Structrure-variable Function Composed of 1,1-Diarypropane Unts.** Polymer International, v.47, p.277-290, 1998.

GARNISH, E.W., **Chemistry and Properties of Epoxy Resins**, Composites, v.3, n^{o} 2, p. 104-111, 1972.

GASSAN J.; BLEDZKI A. K, **Possibilities for Improving the Mechanical Properties of Jute/Epoxy Composites by Alkali Treatment of Fibres**; Composites Science and Technology, V.59, p.1303-1309, 1999.

GASSAN J.; BLEDZKI A K.; **The Influence of Fiber-surface Treatment on the Mechanical Properties of Jute-polypropylene Composites**, Composites Part A, v.28, p. 1001-1005, 1997a.

GASSAN, J.; BLEDZKI, A.K., **Composite Processing and Microstructure**, Proceedings of ICCM-II, Vol.4, Gold Goast, Australia, Julho, p.762-770, 1997b.

GATENHOLM, P., **Interfacial Adhesion and Dispersion in Biobased Composites**, Lignocellulosic-Plastics Composites, Ed. por Leão, A.L.; Carvalho, F.X.; Frollini, p.53-60, 1997.

GEETHAMMA V.G.; THOMAS MATHW K.; LAKSHMINARAYANAN R.; SABU THOMAS, **Composite of Short Coir Fibers and Natural Rubber: Efect of Chemical Modification, Loading and orientation of fibre**, Polymer, V.39, p.1483-1491, 1998.

GERHARTZ, W.; **Enzymes in Industry: Production and Applications;** VCH Publishers, Nova York, 1990.

GHAVAMI K.; TOLEDO FILHO R.D.; BARBOSA N.P.,**Behavior of Composite Soil Reinforced with Natural Fibres**, Cement and Concret Composites , v.21, p.39-48, 1999.

GHOSH, P.; BOSE, N.R.; MITRA, B.C. ; DAS, S., **Dynamic Mechanical Analysis of FRP Composites Based on Different Fiber Reinforcements and Epoxy Resin as the Matrix Materia**l, Journal of Applied Polymer Science, v.64, p.2467-2472, 1997.

GHOSH, P; BISWAS, S.; DATTA, C**., Modification of jute Fibre Through Vinyl Grafting Aimed at Improved Hot Resistance and Dyeability**, Journal of Material Science, v. 24, p.205-212, 1989.

GODFRIED,L.M. - **Manufacturing Research and Product Development**. Netherlands Aircraft factories Fokker-VFWB.V. Report NO 1857,1975

GODFREY, T.; WEST, S.; **Industrial Enzymology,** 2nd ed.; The MacMillan Press, Londres , England , 1996

GOMES, F. http://farejador.ig.com.br?banner.cgi?url-www.revistaagromazonia.com.br-31/01/2005

GROB, A.; KOLLET, H., SCHORMANN A., BROCKMANN, H., **Spectroscopical Contributions to the Regioselectivity of Nucleophilic Curing Reactions in Epoxy Resins**, International Journal Adhesion and Adhesives, v 8, n°3, p. 147-158, 1988.

http:\\www1.ibge.gov.br/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/defaut.shfm.

HASSAN, M.L.; ROWELL, R.M.; FADL, N.A.; YACOUB, S.F.; CHRISTAINSEN, A.W., **Termoplastiticization of Bagasse. I. Preparation and Characterization of Esterified Bagasse Fibers**, Journal of Applied Polymer Science, V.76, , p.561-575, 2000.

HEPWORTH D.G.; VICENT J. F. V.; JERONIMIDIS G.; BRUCE D. M., **The Penetration of Epoxy Resin into Plant Fibre Cell Walls Increases The Stiffines of Plant Fibre Composites**, Composites Part A, V.31, p.599-601, 2000.

HERAKOVICH, C.T., **Mechanics of Fibrous Composites,** John Wiley & Sons, Inc.-New York; Chichester; Weinheim; Singapure; Toronto, p. 18-23, 1998.

Hercules **Composites Structures**, Boletim Técnico, Hercules Incorporated, Utah, 1981.

HOLBERY, J.; HOUSTON, D., **Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites Automotive Applications**, Light Weight Materials, v. 58, N°11, p.80-86, November, 2006.

HORNSBY, P.R.; HINRICHSEN, E.; TAVERDI, K., **Preparation and Properties of Polypropilene Composites Reinforced whith Wheat and Flax Straw Fibres,** Journal of Material Science, v.32, p.443, 1997.

HILL, C. A. S.; KHALIL, H.P.S.A.; HALE, M.D., **A Study of the Potential of Acetylation to Improve the Properties of Plant Fibres**, Industrial Crops and Products, V. 8, p. 53-63, 1998.

HULL, D.; **An Introduction to Composite Materials,** Cambridge University Press, Cambridge, p.38-42, 1985.

HITCHCOCK, S.J.; CAROLL, N.T. E MATER, J., **Some Effects of Substrate Roughness on Wettability**, Journal of Material Science, V.16, p.714-732, 1981.

IDICULA, M., MALHOTRA, S.K., JOSEPH, K. E THOMAS, S., **Effect of Layering Patern on Dynamic Mechanical Properties of Randomly Oriented Short Banana/Sisal Hybrid Reinforced Polyester Composites**, Polymers and Polymer Composites , In press.

JAHAN, M.; CHOWDHURY, D.A.; ISLAM, M.K.; MOEIZ, S.M.I., **Characterization of Lignin Isoleted from some Nonwood Available in Blangadesh,** ,Bioresource Tecnology, v.98, p. 465-469, 2007.

JOAQUIM, A.P.; CURVELO, A.A.S.; SAVASRTANO JR, H.; **Chemical Modification of Cellulose from cane bagasse: Reduction of the Lignocellulosic Fibers Hidrophylicity**, 1st Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in the Eco-Construction and Infrastructrure, 13th-16th Novembrer, 2003.

JOSEPH P.V.; MATHEW G.; JOSEPH K.; GROENINCKX G.; THOMAS S**., Dynamical Mechanical Properties of Short Sisal Fibre Reinforced Polypropylene Composites**, Composites Part A, V.34, p.275-290, 2003.

JOSEPH, K.; MATTOSO, L.H.C.; TOLEDO, R.D., THOMAS,S.; CARVALHO, L.H.; POTHEN, L.; KALA, S.; JAMES, B., **Natural Fibers Reinforced Termoplastic Composites** , Natural Polymers and Agrofibers Based Composites- Ed. por Follini, E; .Leão, A.L.; Mattoso, L.H.C, São Carlos, p.159-20, 2000.

JOSEPH, K.; MATTOSO, L.H.C., **Recent Developments in Natural Fibre Based Polyimer Composites**, IV ISNaPOL, p.443-454, São Pedro, BRASIL, 2002.

JOSEPH, K.; THOMAS, S; VARGEHESE, S.; CALAPRASAD, G.PRASANNAKUMARI, L.; HOSHY, P.E PAVITHRAN, C., K.; THOMAS, S. E PAVITHRAN, C., **Influence of Interfacial Adhesion on tee mechanical Properties and Fracture. Behaviour of Short Sisal Fibre Reinforced Polymer Composites,** European Polymer Journal, v.32, p. 1243-1250, 1996.

KARMAKER, A.; SCHNEIDER, J., **Mechanical Performance of Short Jute Fibre Reinforced Polypropylene,** Journal of Material Science Letters, v.15, p.201-202, 1996.

KEUSCH, S.; HAESSLER, R., **Influence of Surface Treatment of Glass Fibres on Dynamic Mechanical Properties of Epoxi Resin Composites**, Composites: Part A, V.30, p.997-1002, 1999.

KHALIL, H.P.S.A.; ISMAIL, H.; ROZMAN, H.D.; AHMAD, M.N., **The Effect of Acelylation on Interfcial Shear Strength betwen Plant Fibres and Various Matrices** , Eur. Polymer Journal, V.37, p.1037-1045, 2001.

KHALIL, H.P.S.A.; ISMAIL, H.; AHMAD, M.N.; ARIFFIN, A.; HASSAN, K., **The Effect of Various Anhydride Modifications on Mechanical Properties and Water absorption of oil palm empty Fruit Buncchess Reinforced Polyester Composites**, Polymer Int., V.50, p.395-402, 2001.

KHAN, M.A.; HASSAN, M.M.; DRZAL, L.T., **Effect of 2-hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) on the Mechanical and Thermal Properties of Jute-polycarbonate Composite**, Composites Part A, V.36, p.71-81, 2005.

KISSINGER, H.E., **Reaction Knetics in Differential Thermal Analysis**, Analytical Chemistry, 29, [11], p.1702-1706., 1957.

KOKTA, B.V.; RAJ, R.G.; DANEAULT, C., Polymer Plastic Technology Eng., v.28, **Use of Wood Flower as Filler in Polypropylene on Mechanical,** Properties, n^{o}3, p.247-359, 1989.

KULKARNI,A.G., SATYANARAYANA,K.G., ROHATGI,P.K.; VIJAYAN,K. - **Mechanical Properties of Banana Fibers**. Journal of Material Science, v.18, p.2290-2296, 1983.

KUMAR, S.; AGARWAL, S.C., **Chemical Modification of Wood with Thioacetic Acid, - Graft Copolymerization of Lignocellulosic Fibres**, Hon-American Chemical Society, 1982.

KUZAK, S.G.; HILTZ, J.A.; WAITKUS, P.A., **Impact Perfomance of Phenolic Composites Following Thermal Exposure**, Jounal Applied Polymer Science., v.67, p.349-361, 1998.

LEÃO, A.L.; CARASCHI,J.C.; TAN, I.H**., Curaua Fiber- A Tropical Natural Fiber from Amazom: Potential and Applications Composites**, Natural Polymers and Agrofibers Based Composites, Ed. por Follini, E; .Leão, A.L.; Mattoso, L.H.C, São Carlos, p.257-272, 2000.

LEÃO, A.L.; ROWELL, R.; TAVARES, N., **Aplications of Natural Fibers in Automotive Industry in Brazil-Thermoforming Process,** Science and Technology of Polymers and Advanced Materials-Emerging Technologies and Business Opportunities, New York, 1998.

LEDO, L.I.A.M., **O Cultivo do Curauá no Lago grande da Franca**. Banco de Crétito da Amazônia s/a, s.d.24p, 1967.

LEE, H.; NEVILLE, K., **Handbook of Epoxy Resins,** cap1, Mc Graw-Hill Book Company, 1967, (1982 Reissue).

LI, Y; MAI, Y.W.; YE, L., **Sisal Fibre and its Composites: a Reveiw of Recent Developments, Composite Science Technology**, V.60, p.2037-2055, 2000.
Composite Science .&Technology., v.60, p.2037, 2000.

LIU, W.; MOHANTY, A.K.; DRZAL, L. T.; ASKEL, P.; MISRA, M., **Effects of Alkali Treatment on the Structrure, Morphology and Thermal Properties of native**

Grass Fibbers as Reiforciments for Polymer Matrix Composites, Journal of Material Science, V.39, p.1051-1054, 2004.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G., MONTEIRO, E., **Caracterização de Polímeros, Determinação de peso Molecular e Análise Térmica**, Editora e-papers, 2001.

MAGALHÃES W.L.E.; SOUZA M.F.; **Solid Wood Treated by Plasma Jet**- IV ISNaPOL, p. 91-88, São Pedro, Brasil, 2002.

MALDAS, K.L.; KOKTA, B.V.; DANEAULT, C., Journal Applied Polymer Science, **Influence of Coupling Agents and Celluloser Fibers-Polystyrene Composites,** v.37, p.751-775, 1989.

MALLICK, KP.K.; **Fiber Reinforced Composites Materials Science Manufaturing and Design**, New York and Basel, Marcel Dekker, Inc., p.469, 1988.

MANO, E.B., **Polímeros como Materiais de Engenharia,** Ed. Edgard Blücher Ltda, 1991, 2ª reimpressão- p.124-129, 2000.

Manual Básico do Poliéster Insaturado, Elekeiroz.

MARCOVICH, N.E.; OSTROVSKY, M.I., ARAGUREN, M.I.; REBOREDO, M.M., **Woodflour/sisal Fibers as Hybrid Reinforcemente of Thermoset Polymers**, Proceeding International Symposium on Natural Polymers and Compositess, ISNaPOL, São Pedro, S.P., Brasil, p.460-468, 2000.

MARCOVICH, N.E.; REBOREDO, M.M.; ARANGUREM, M.I., **Thermoset Fillers: Thermal Degradation of Wood Flours and Composites,** Thermochimica Acta, V.372, p.45-47, 2001.

MARCOVICH, N.E.; REBOREDO, M.M.; ARANGUREM, M.I, **Mechanical Properties of Woodflour Unsatured Polyester Composites,** Journal Apllied Polimer Science, v.70, p.2121-2131, 1998.

MARCOVICH, N.E.; MIRTA, ARANGUREM, M.I.;. REBOREDO, M.M.; **Some Aspects Related to the Processing o Natural Fibre- Polymer Composites**-ISNAPOL, p.416-421, São Pedro, 2002.

MARTINS M.A.; FORATO L.A.; COLNAGO L.A.; MATTOSO L.H.C., **Characterization of Mercerized and Acetylated Sisal Fibers by Solid State NMR**, IV ISNaPOL, São Pedro, Brasil, p.85-90, 2002.

MARTIMS, M.A.; JOEKES, I.; FERREIRA, CF.C.; JOB, A.E.; MATOSSO, L.H.C., **Thermal Behavior of Raw and Chemically Treatad Sisal Fibers**, paper 072, 5º ISNAPOL, p.13-15, São Pedro, 2004.

MATOSKI, A. E IWAKIRI, S**., Properties of Wood Fiber Cement Composite using Wood Recycled Materials**, 1st Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in the Eco-Construction and Infrastructrure, 13th-16th Novembrer, 2003.

MATTEWS, F.L. E RAWLINGS, R.D.; **Composite Materials: Engineering and Science**, 1.ed. Great Britain. Chapman & Hall, p.3-12, 168-169, 351-352, 1994.

MATTOSO, L.H; E FRAGALLE, E.P., **Uso de Fibras Vegetais na Indústria Automobilística: Necessidade Ecológica, Oportunidade para o Brasil**, Polímeros: Ciência e Tecnologia- Jan/Mar- p.9-13, 1996.

MATTOSO, L.H.C.; FERREIRA, F.C.; CURVELO, A.S., **Sisal Fiber: Morfology and Applications in Polymer Composite**s, Lignocelluulosic-Plastics Composites, p.241-266, 1997.

MATTOSO, L.H.C.; PEREIRA, N.; SOUZA, M.L.; AGNELLI, J.A.M., **Aplicação da Fibra de Sisal na Indústria Automobilística para Reforço**, O Agronegócio de Sisal no Brasil, Embrapa, p.161-176, 1999.

MEIER, D**.;** FAIX, O. **State of the Art of Applied Fast Pyrolise of Lignocellulosic Materials -a Review, Biosource Technology**, V.68, p.71-77, 1999.

MELO, P.S.C. ,Curauá – Recomendações Técnicas. EMATER-PARÁ. 22p

MELLO, N.C.; FERREIRA, F.C.; CURVELO, A.A.S.; MATTOSO, L.H.C. E COLNAGO, **Study on Benzylated Sisal Fibers by ^{13}C Solid State NMR**, 3º ISNAPOL, São pedro, SP, Brasil, p.32-36, 2000.

MENARD, P.K., **Dynamic Mechanical Analysis , a Practical Introduction**, CRS Press, 1998.

MOHANTY, A.K.; MISRA, M. E DRZAL, L.T., **Sustainable Bio-Composites From Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World,** Journal of Polymers and the Environment, v.10, p.19-26, 2002.

MOHANTY AK.; KHAN M.A.; HINRICHSEN, G., **Influence of Chemical Surface Modification on the Properties of Biodegradable Jute Fabrics-Polyester Amide Composites**, Composites Part A, v.31, p. 143-150, 2000.

MOHANTY, S.; VERNA, S.K.; NAYAK, S.K., **Dynamic Mechanical and Thermal Properties of MAPE Treated Jute/HDPE Composites**, Composite Science and Technology, v.66, p.538-547, 2006.

MONTEIRO,S.N., RODRIGUEZ,R.J.S., SOUZA,M.V.; D'ALMEIDA, J.R.M., **Sugar Cane Bagasse Waste as Reinforcement in Low Cost,** Composites. Advanced Performance Materials 5 1-9, 1998.

MORASSI, J.º, **Fibras Naturais-Aspectos Gerais e Aplicação na Indústria Automobilística**, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais-CBECIMAT, 1994.

MORRISON, R. E BOYD, R., **Química Orgânica**, Fundação Calouste Gulbernkian, 13ª Edição, Lisboa, p.988, 1995.

MURAYAMA, T., **Dynamic Mechanical Analysis of Polimeric Material**, 2.ed, Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.

NABI, S.D.; JOG, J.P., **Natural Fiber Polymer Composites: A Reviw**, Advanced Polymer Technology, V.18 (4), p.351-363, 1999.
NAIR, K.C, M.; THOMAS S.; GROENINCKX, G. ,**Themal and Dynamic Mechanical Analysis of Polystyrene Composites Reinforced with short Sisal Fibres**, Composites Science and Tecnology, V.61, p. 2519-2529, 2001.

NAVARRO, R.F.; MEDEIROS, J.; MARIZ, T.F.; MAIA, D.F., **Determinação do Conteúdo de Celulose e Lignina em Fibras de Luffa Cilíndrica**, Anais do 1º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, vol.2, 679-681, 1991.

NETRAVALI, A.N. E CHABBA, C. ,**Composites Get Greener**, Materialstoday, abril, p.22-29, 2003.

ÓRFÃO, J.J.M.; ANTUNES, F.J.A.; FIGUEIREDO, J.L., Fuel, **Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials - Three Independent Reactions Model**, v.78, p.349-358, 1999.

PACKHAM, D.E., **Work of Adhesion: Contact Angles and Contact Mechanics**, Int. J. Adhesion and Adhesives, V.16, Number 2, p.121-128, 1996.

PAIVA J. M. F.; FROLLINI E., **Sugarcane Bagasse Reinforced Phenolic Lignophenolic Composites**, Journal of Applied Polymer Science, v.83, p. 880-888, 2002.

PAIVA J..M.F.**; Compósitos de Matrizes Termorrígidas Fenólicas e Lignofenólicas Reforçadas com Fibras Naturais**, Tese (doutorado) , São Carlos, IQSC, USP, 2001.

PAIVA, J.M.F.; SILVA, S.P.; TANAKA, I.A; TRINDADE, W.G.; ANGELUCCI, C.A; FROLLINI, E., **Impact Strength of Phenol Matrices Reinforced with Lignocellulosic Material,** Proceedings of the 3rd International Symposium on Natural Polymers and Composites, ISNaPol, São Pedro, SP, p. 460 – 468, 2000a.

PAIVA, J.M.; TRINDADE, W.G.; FROLLINI, E., **Carbon Material From Sisal and Sugarcane Bagasse Reinforced Lignophenolic Matrices Composites**, ISNaPOL, São Pedro, S.P., Brasil, p.528-537, 2000b.

PEJIS, T., **Natural Fiber Based Composites**, Material Technology & Advanced Performance Materials, v. 15, p. 281-285, 2000.

PAL, S.K.; MUKHOPADHYAY, D.; SANYAL, S.K., MUKHERJEE, R.N.; **Studies on Process Variables for Natural Fiber Composites- Effect of Polyesteramide Polyol as Interfacial Agent** , Journal Apllied Polimer Science, v.35, p.973-985, 1988.

PAUL, A.; JOSEPH, K.; THOMAS, S., **Effect of Surface Treatment on the Electrical properties of the Eletrical Properties of Low-Density Polyethylene Composites Reinforced with Short Sisal Fibers**, Composite Science and Tecnology, V.57, p.67-79, 1997.

PEREIRA, P.R., **Os Três Únicos Testemunhos do Descobrimento do** Brasil, Lacerda editores, p. 46, 1999.

PIMENTEL, L.L.; BERALDO, A.L. E SAVASRTANO JR, H.; **Cellulose Cement Composite Modified by Polymer**, 1st Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in the Eco-Construction and Infrastructrure, 13th-16th Novembrer, 2003.

POTHAN, L.A. E THOMAS, S., **Polarity Parameters and Dynamical Behavior of Chemically Modified Banana Fiber Reinforced Polyester** Composites, Composite Science and Tecnology, V.63, p.1231-1240, 2003 a.

POTHAN, L.A. OOMMEN, Z.; THOMAS, S., **Dynamical Mechanical Analysis of Banana Fiber Reinforced Polyester Composites**, Composite Science and Tecnology, V.63, p.283-293, 2003 b.

PRASAD, S.V; PAVITHRAN, C.; ROHATGI,P.K.; PAVITHRAN, C.; ROHATGI, P.K., **Alcalin Treatment of Coir Fibre for Coir-Polyester Composites**, Journal of Material Science, v.18, p.1443, 1983.

PURSLOW, D**., Some Fundamental Aspects of Composites Fractography,** Composites, v.12, p.241-247, 1981

RANA, A.K.; MANDAL, A.; MITRA, B.C.; JACOBSON, R.; ROWELL, R.; BANERJEE, A.N.; **Short Jute Fiber-Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Comopatibilizer**, Journal of Applied Polymer Science, V.69, p.73-83., 1998.

RANA, A.K.; BASAK, R.K.; MITRA, B.C.; LAWTHER, M.; BANERJEE, A.N., **Studies of Acetylation of Jute Using Simplified Procedure and its Characterization**, Journal of Applied Polymer Science, V. 64, p.1517-1523, 1997.

RAY, P.K., CHAKRAVARTY, A.C. E BANDYOPADHYAY, **Fine Structure and Mechanical Property of Jute,** Journal Applied Polymer Science, V.20, p.1765-1767, 1976.

RAY, P.K., **The Effect of Methods of Drying on the Fine Structure, Density, and some Mechanical Properties of Jute and Aliened Fibers**, Journal Applied Polymer Science v.17, p.951-957, 1973.

RAY, D.; SARKAR, B.K.; DAS, S.; RANA, AK. , **Dynamical Mechanical and Trermal Analysis of Vinylester-resin-matrix Composites Reinforced with Untreated and Alkali-treated jute fibres,** Composites Science and Technology, V.62, p. 911-917, 2002.

RAY D.; SARKAR B.K.; RANA A.K.; BOSE N.R., **The Mechanical Properties of Vinylester Resin Matrix Composites Reinforced With Alkali-Treated Jute Fibres;** Composites Part A, V.32, p.119-127, 2001.

RAY D.; SARKAR B.K.; BOSE N.R, **Impact Fatgue Behaviour of Vinylester Resin Matrix Composites Reinforced with Alkali Treated Jute Fibres**, Composites, Part A, applied science and manufacture, V33, p. 233-241, 2002.

RAZERA I.A.T; TRINDADE W.G.; LEÃO A.L.; FROLINI E**., Jute and Curaua Fibers as Reinforciment in Phenolic and Lignophenolic Matrix Composites**, ISNaPOL, São Pedro, Brasil, p.507-514, 2002.

REDDY, S.S.; BHADURI , AND PANDEY N., **Decristallization of Jute by Cyanoethylation**, Journal of applied Polymer Science, v.47, p.73-83, 1993.

RODRIG, R.; BACH, A.; LEWIN, M, **Crosslinking and Pirolytic Behavior of Natural and Man-Made Cellulosic Fibers**, Journal of Polymer Science, v.13, p.1921-1932, 1975.

ROHELLA, R.S.; SAHOO, N.; PAUL S.C.; CHOUDHURY, S. E CHAKRAVORTTY, V., **Thermal Studies on Isolated and Purified Lignin**, Thermochimica Acta, v.287, p. 131-138, 1996.

ROMA JR, L.C.; MARTELLO, L.S.; SAVASRTANO JR, H.; **Evaluation of Mechanical, Physical and Thermal Performance of Cement-based Tiles Reinforced with Vegetable Fibers**, 1st Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in the Eco-Construction and Infrastructrure, 13th-16th Novembrer, 2003.

RONG, M.Z.; ZHANG, M.Q.; LIU, Y; YANG, G.C E ZENG, H.M. ,**The Effect of Sisal Fiber Treatment on Mechanical Properties of Unidirectional Sisal-Reinforced Epoxy Composites**, Composites Science and Technology, v.61, p.1437-1447, 2001.

ROWELL, R.M., **Distribution of Acetyl Groups in Southern Pine Modified with Acetic Anhydride,** Wood Science, V.15, p.172-182, 1982.

ROWELL, R.M.; SIMONSEN, R.; HESS, S.; PLACKETT, D.V.; CRONSHAW, D.DUNNINGHAM, E, **Acetyl Distribution Acetyled Whole Wood and Reactivity of**

Isollated Cell Wall Components to Acetic Anhydride, Wood Fiber , V.26, p.11-18, 1994.

ROWELL, R.; SANADI, A.R.; CAULFIELD, D.F.; JACOBSON, R.E**., Ulilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Oportunities**, Lignocellulosic-Plastics Composites, Ed. por Leão, A.L.; Carvalho, F.X.; Frollini, p.23-52, 1997 a.

ROWELL, R.M.; HAN, J.S.; ROWEEL, J.S**.; Characterization and Factors Effeting Fiber Properties**; Natural Polymers and Agrofibers Based Composites, Ed. por Follini, E; .Leão, A.L.; Mattoso, L.H.C, São Carlos, p.115-134, 2000.

ROWELL, R.M.; HAN, J.S.; BISEN, **Changes in Fiber Properties During the Growing Season**, Paper and Composites from Agro-Based Resources, R.M. Rowell, R.A.Young, e J.K. Rowell, eds., CRC press, 23, 1997 b.

ROWELL, R.M.; YOUNG, R.A.; ROWELL, J.K. (eds.), Paper and Composites from Agrobased Resources. CRC Press: Boca Raton, Florida, 1997.

SAHA, A.; DAS, S.; BAHATTA, D.; MITRA, B., **Study of jute fibre Reinforced Polyester composites by Dinamyc Mechanical Analysis,** Journal of Applied Polymer Scienc, V.71,p.1505-1513, 1999.

SAHBAN, F.K.; KIFANI, A.; BELKBIR, L.; ZOULALIAN, A., ARAUZO, J.; CARDERO, T.A., **A Physical in Understanding of Phenomena Accompanying the Thermal Treatment of** Lignin; Thermochimica Acta, v.298, p.199-204, 1997.

SAKATA, I.; MORITA M.; TSURUTA N.; MORITA, K., **Activaction of Wood Surface by Corona Treatment to Improve Adhesive Bonding**, Journal of Applied Polymer Science, V.49, p.1251-1258, 1993.

SAPUAN, S.M.; LEENIE, A.; Harimi, M.; Beng, Y.K., **Mechanical Proérties of Woven Banana Fibre Reinforced Epoxi Compósites, Materials & Design**, V.27, p.687-693, 2006.

SATYANARAYANA,K.G., SUKUMARAN,K., KULKARNI,A.G., PILLARI,S.G.; ROHATGI,P.K**.; Fabrication and Properties of Natural Fibre-Reinforced Polyester Composites. Composites**, v.17, p. 329-333, 1986.

SAVASTRANO JR. H.; AGOPYAN V., **Fibras Naturais para Produção de Componentes Construtivos** ,Trabalho apresentado no Curso Internacional Materiales Compuestos Fibrorreforzados, Cali, Colombia, Universidade del Vale/ Cyted Proyecto VIII.5, 1998.

SAVASTRANO JR, H.; LUZ, P.H.C. E NOLASCO, A.M.; **Seleção de Resíduos de Alguns Tipos de Fibra Vegetal para Reforço de Componentes de Construção**, Anais do Encontro Nacional Sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis, 1, Canela, novembro, Porto Alegre, Antac, p.107-112, 1997.

SCEEKALA, M.S.; KUMARAN, M.G.; THOMAS, S., **Oil palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties,** Journal of Applied Polymer Science, V. 66, p.821-835, 1997.

SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, **Overviw of Water Evolution during the Thermal Degradation of Celulose,** European Polymer Journal, V.37, p.933-942, 2001.

SCHNIEWIND, Arno, P., ed.Concise Encyclopedia of Wood & Wood-Based Materials. 1st. Edition. Elmsford, NY: Pergamon Press: p.271-273, 1989.

SCHUH,T.; GAYER, **Automotive Aplications of Natural Fiber Composites. Benefs for Enviroment and Competitiveness with Man-Made Material**s, Lignocelulosic-Plastic Composites, Ed. por Leão,A.L.; Carvalho, F.X.; Frollini, E, Unesp, Botucatu, Brasil, p.181-195, 1997.

SCHUH, T.G.; STUTTGART, D.C.A.G., **Renewable Material for Automotive Applications**, http://www.ienica.net/fibresseminar/schuh.pdf.

SCOTT, S.T.;COOK, D.Ç FORSYTHE, J.S., **Kinetics and Network Structure of Thermally Cured Vinyl Ester Resins**, European Polymer Jounal, V.38, p.705-716. 2002.

SKEIST, I.; SOMERVILLE, G.R., **Epoxy Resins**, p.IX, Reinhold Pub. Corporation, 1959.

SMITH, LB.., Curauá- Informações Técnicas- Emater, Sectam, Sagri, Poemar.

SEPE, M.P., **Dynamical Mechanical Analysis for Plastics Engineering,** Plastic Design Library, 1998.

SHIRAISHI, N.; MATSUNGA, T.; YKOTA, T., HAYASHI, Y., **Preparation of Higher Aliphatic Acid Esters of Wood in an N2O4-DMF Cellulose Solvent Medium**, Journal of Applied Polymer Science, V. 24, p.2347-2359, 1979.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C., **Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos**, 5 edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S.A., p.146-151, 1994.

SINGH, B.; GUPTA, M.; VERMA, A., **Influence of Fibre Surface Treatment on the Properties of Sisal-poliéster Compósites,** Polymer Composites, V.3, p. 910-918, 1996.

SOMOGYI, M.; **Notes on Sugar Determination**. *J. Biol. Chem.* 195, p. 19 - 23, 1952

SOUZA,M.V., MONTEIRO,S.N. E D'ALMEIDA, J.R.M. **- Comportamento Mecânico de Compósitos de Resina Poliéster e Bagaço-de-Cana de Açúcar**, Anais

do 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, 12-17 de Outubro, São Paulo, SP, 1997.

STAEL, G.C.; TAVARES, M.I.B. E D´ALMEIDA, J.R.M, **Tensile and Flexural Behaviour of Sugar Cane Bagasse Waste Reinforced EVA Matrix Composites**, Polymers & Polymer Composites, p.489-495, 2000.

SUDIM, R. E SWAMY, N.; **Bamboo and Wood Fiber Cement Composites for Sustainable Infrastructure Regeneration**, 1st Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in the Eco-Construction and Infrastructrure, 13th-16th Novembrer, 2003.

TANOBE V.; MOCHNACZ, S.; MAZZARO I.; SYDENSTRICKER T.H.D. E AMICO S.C., **Caracterização de Biocmpósitos Poliéster/Luffa Cilíndrica ou Sisal,** 58º Congresso Anual da ABM, p.1671-1680, 2003.

TAPPI Standard Method T222 om-85- Tappi Test Methods, 1991

TAPPI Standard Method T19 m-54- Tappi Test Methods, 1991

TITA S.P.S.; PAIVA, J.M.F.; FROLLINI,E., **Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de -açúcar**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, V.12, nº4, p.228-239, 2002.

TOLÊDO, R.D., **Utilização da Fibra de Sisal na Construção Civil**, O Agronegócio de Sisal no Brasil, Embrapa, p.185, 1999.

TSERK, V.; ZAFEIROPOULOS, N.E.; Simon, F.; PANAYIOTOU, C., **A Study of the Effect of Acetilation and Propionylation Surface Treatments on Natural Fibres**, Composites parte A, V.36, p.1110-1118, 2004.

VALADEZ-GONZALES A.; CERVANTES-US J.M.; OLAYO R.; HERRERA-FRANCO P.J, **Chemical Modification of Henequén Fibers With na Organosilane Compling Agent,** Composites Part B, V.30, , p. 321-331, 1999.

VALLE, C.E. , **Qualidade Ambiental: O Desafio de Ser Competitivo Protegendo o Meio Ambiente**, São Paulo, Pioneira, 1995.

VAN DE VELDE K.; KIELKENS P., **Termoplastic Polimers: Overview of Several Properties and their Consequences in Flax Fibre Reinforced Composites**, Polymer Testing, V.20, p. 885-893, 2001.

VAN SOEST, P.J. & WINE, R.H, **Determination of Lignin and Celulose in Acid Detergent Fiber with Permanganate** . J. Assoc. Officiasl Agr. Chem., 51, 780-785, 1968.

VARMA, D.S.; VARMA, M.; VARMA, I.K., **Thermal Behavior of Coir Fibres**, Thermochimica Acta, v.108, p.199-210, 1986.

VINSON, J.R.; R.L. SIERAKOWSKI, **The Behavior of Composed of Composite Materials**, Martinus Nijhoff Publishes, p.21-23, 1987.

YAN LI; YIU-WING MAI; LIN YE; **Sisal Fibre and its Composites: A Review of Recent Developments**; Composites Science and Technology, V.60, p. 2037-2055, 2000.

YOUNG, R.A., **Utilization of Natural Fibers:Modification and Aplications**, Lignocellulosic-Plastics Composites, Ed. por Leão, A.L.; Carvalho, F.X.; Frollini, p.1-21, 1997.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I., **Natural Fibres: Can They Replace Glass in Fibre Reinforced Plastics?,** Composite Science and Tecnology, V.63, p.1259-1264, 2003.

WIELAGE, B.; LAMPKE, TH.; MARX, G.; NESTLER, K.; STARKE, D., **Thermogravimetric and Diferential Scanning Calorimetric Analysis of Natural Fibres and Polypropylene**, Thermochinica Acta, V.337, p.169-177, 1999.

WIELAGE, B.; LAMPKE, Th; UTSCHICK, H.;SOERGEL, F., **Processing of Natural Reinforced polymers and the Resulting Dynamical-mechanical Properties**, Materials Processing tecnology; V.139, p.140-146, 2003.

WU, S.R.; SHEU, G.S. AND SHYU, S., Kevlar Fiber- **Epoxy Adhesion and Its Effect on Composite Mechanical and Fracture Properties by Plasma and Chemical Treatment,** Journal of Applied Polymer Science, V.62, p.1347-1360, 1996.

ZADORERECKI, P.; FLODIN, P., **Surface Modification of Cellulose Fibers III. Durability of Cellulose Polyester Composites under Environmental** Aging, Journal of Applied Polymer Science, v. 31; p.1699-1707, 1986.

ZAFEIROPOULOS N.E.; WILLIAMS D.R.; BAILLIE C.A.; MATTHEWS F.L., **Engineering and Characterization of the Interface in Flax Fibre/Polypropylene Composite Materials. Part I. Development and Investigation of Surface Treatments**, Composites Part A 33, p. 1083-1093, 2002a.

ZAFEIROPOULOS N.E.;. BAILLIE C.A.; HODGKINSON J.M.., **Engineering and Characterization of the Interface in Flax Fibre/Polypropylene Composite Materials. Part II. The Effect of Surface Treatments on the Interface**, Composites Part A 33, p. 1185-1190, 2002 b.

ZÁRATE, C.N.; ARANGUREN, M.I.; REBOREDO, M.M., **A Study of trermal Degradation of Resol, Vegetable Fibers, and its Composites**, ISNaPOL, p. 429-434, São Pedro, Brasil, 2002.

ZHU, W.H.; TOBIAS, B.C.; COUTTS, R.S.P., **Banana fibre Strands Reinforced Polyester Vomposites**, Journal of Material Science Letters, v.14, p.508-510, 1995.

- WWW.estadao.com.br/.../2004/abril/21/71.htm
- (http://personales.ciudad.com.ar/ecoespon/português/princial.html)-
- www.redtec.org.br - http://sbrt.ibict.br/upload/sbrt393.html- Serviço brasileiro de Respostas Técnicas- REDTEC- Rede de Tecnologia Rio de Janeiro- enviado em 07/03/2005.
- http://www.bducdb.br/outros/index.php3?outro=886&curso=151.-Universidade Dom Bosco-agrono.
- http://globorural.globo.com/edic/174/rep-piaçava1.htm-14/03/2005
- http://www.bahia.ba.gov.br/seagri/Piaçaveira.htm-15/03/2005
- http://www.ceplac.gov.br/piaçava.htm-15/03/2005

Anexo 1

Resultados do teste LSD de Fisher para os Ensaios de Flexão e Dinâmico-Mecânico dos Compósitos Piaçava/Poliéster 1005.

Figuras dos valores obtidos nos ensaios de flexão e no DMA em função dos diferentes tipos de compósitos.

Tabela A1.1- Tensão de Flexão (MPa) – Compósito Piaçava/Resina Poliéster 1005

Cell No.	Material	{1} 81,125	{2} 63,623	{3} 57,634	{4} 75,877	{5} 67,749	{6} 61,835	{7} 66,483	{8} 61,089
1	Iso1005		0,032754	0,005012	0,518848	0,098819	0,021438	0,071710	0,015348
2	PiaçBruta	0,032754		0,263294	0,031300	0,439060	0,746587	0,590976	0,633790
3	PiaçMe2%	0,005012	0,263294		0,001900	0,062407	0,449014	0,101372	0,516618
4	PiaçMe5%	0,518848	0,031300	0,001900		0,146774	0,018103	0,094946	0,010264
5	PiaçMe10%	0,098819	0,439060	0,062407	0,146774		0,288189	0,811741	0,214303
6	PiaçMe15%	0,021438	0,746587	0,449014	0,018103	0,288189		0,402601	0,892625
7	PiaçMe15+Ac	0,071710	0,590976	0,101372	0,094946	0,811741	0,402601		0,312934
8	PiaçAcetilada	0,015348	0,633790	0,516618	0,010264	0,214303	0,892625	0,312934	

Tabela A1.2- Deformação (%) – Compósito Piaçava/Resina Poliéster 1005

Cell No.	Material	{1} 2,7350	{2} 7,0600	{3} 5,8157	{4} 6,6233	{5} 6,3314	{6} 5,9967	{7} 3,5900	{8} 6,3071
1	Iso1005		0,000019	0,001328	0,000113	0,000241	0,000895	0,344534	0,000262
2	PiaçBruta	0,000019		0,043096	0,485504	0,228568	0,094088	0,000001	0,213703
3	PiaçMe2%	0,001328	0,043096		0,200259	0,391958	0,772008	0,000574	0,414446
4	PiaçMe5%	0,000113	0,485504	0,200259		0,640482	0,336081	0,000016	0,613023
5	PiaçMe10%	0,000241	0,228568	0,391958	0,640482		0,592396	0,000040	0,967698
6	PiaçMe15%	0,000895	0,094088	0,772008	0,336081	0,592396		0,000372	0,619435
7	PiaçMe15+Ac	0,344534	0,000001	0,000574	0,000016	0,000040	0,000372		0,000046
8	PiaçAcetilada	0,000262	0,213703	0,414446	0,613023	0,967698	0,619435	0,000046	

Tabela A1.3- Módulo de Elasticidade (MPa) – Compósito Piaçava/Resina Poliéster 1005

Cell No.	Material	{1} 3097,0	{2} 3510,3	{3} 3230,3	{4} 3806,8	{5} 3678,8	{6} 3706,0	{7} 3667,6	{8} 3622,9
1	Iso1005		0,013959	0,411940	0,000095	0,000819	0,000793	0,001003	0,002206
2	PiaçBruta	0,013959		0,012583	0,011220	0,123588	0,103158	0,149846	0,299596
3	PiaçMe2%	0,411940	0,012583		0,000007	0,000151	0,000226	0,000208	0,000721
4	PiaçMe5%	0,000095	0,011220	0,000007		0,257971	0,411387	0,219218	0,106946
5	PiaçMe10%	0,000819	0,123588	0,000151	0,257971		0,817827	0,917099	0,604479
6	PiaçMe15%	0,000793	0,103158	0,000226	0,411387	0,817827		0,745010	0,482760
7	PiaçMe15+Ac	0,001003	0,149846	0,000208	0,219218	0,917099	0,745010		0,678652
8	PiaçAcetilada	0,002206	0,299596	0,000721	0,106946	0,604479	0,482760	0,678652	

Tabela A1.4- Intensidade de tanδ – Compósito Piaçava/Resina Poliéster 1005

Cell No.	Material	{1} ,82580	{2} ,39680	{3} ,40975	{4} ,40750	{5} ,40820	{6} ,43040	{7} ,39483	{8} ,40917
1	Iso 1005		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	Piaçava Bruta	0,000000		0,706740	0,755817	0,725328	0,303995	0,949474	0,690647
3	Piaçava Me 2%	0,000000	0,706740		0,950497	0,964042	0,549230	0,652596	0,985932
4	Piaçava Me 5%	0,000000	0,755817	0,950497		0,983756	0,506856	0,702143	0,959822
5	Piaçava Me 10%	0,000000	0,725328	0,964042	0,983756		0,495019	0,667146	0,975152
6	Piaçava Me 15%	0,000000	0,303995	0,549230	0,506856	0,495019		0,256639	0,495453
7	Piaçava Acetilada	0,000000	0,949474	0,652596	0,702143	0,667146	0,256639		0,628746
8	Piaçava Me 15%+Ac	0,000000	0,690647	0,985932	0,959822	0,975152	0,495453	0,628746	

Tabela A1.5- Tg (^{o}C) – Compósito Piaçava/Resina Poliéster 1005

Cell No.	Material	{1} 88,384	{2} 80,802	{3} 80,297	{4} 81,888	{5} 81,038	{6} 86,476	{7} 77,830	{8} 82,145
1	Iso 1005		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,013278	0,000000	0,000000
2	Piaçava Bruta	0,000000		0,518050	0,169281	0,747832	0,000000	0,000165	0,062839
3	Piaçava Me 2%	0,000000	0,518050		0,059470	0,344590	0,000000	0,002244	0,018273
4	Piaçava Me 5%	0,000000	0,169281	0,059470		0,279311	0,000001	0,000005	0,731102
5	Piaçava Me 10%	0,000000	0,747832	0,344590	0,279311		0,000000	0,000063	0,121948
6	Piaçava Me 15%	0,013278	0,000000	0,000000	0,000001	0,000000		0,000000	0,000001
7	Piaçava Acetilada	0,000000	0,000165	0,002244	0,000005	0,000063	0,000000		0,000000
8	Piaçava Me 15%+Ac	0,000000	0,062839	0,018273	0,731102	0,121948	0,000001	0,000000	

Tabela A1.6- E' (30^{o}C) (MPa) – Compósito Piaçava/Resina Poliéster 1005

Cell No.	Material	{1} 1397,9	{2} 1319,7	{3} 1380,4	{4} 1506,5	{5} 1620,6	{6} 1419,0	{7} 1377,7	{8} 1506,0
1	Iso 1005		0,435481	0,868607	0,308643	0,031425	0,832521	0,832331	0,262310
2	Piaçava Bruta	0,435481		0,567422	0,084721	0,004687	0,323403	0,545235	0,058032
3	Piaçava Me 2%	0,868607	0,567422		0,262892	0,028857	0,715465	0,978684	0,222638
4	Piaçava Me 5%	0,308643	0,084721	0,262892		0,285064	0,410729	0,211367	0,996277
5	Piaçava Me 10%	0,031425	0,004687	0,028857	0,285064		0,049967	0,015247	0,235348
6	Piaçava Me 15%	0,832521	0,323403	0,715465	0,410729	0,049967		0,665670	0,365289
7	Piaçava Acetilada	0,832331	0,545235	0,978684	0,211367	0,015247	0,665670		0,165097
8	Piaçava Me 15%+Ac	0,262310	0,058032	0,222638	0,996277	0,235348	0,365289	0,165097	

Tabela A1.7- E' (E''máx) (MPa) – Compósito Piaçava/Resina Poliéster 1005

Cell No.	Material	{1} 647,69	{2} 766,56	{3} 707,45	{4} 868,57	{5} 908,65	{6} 788,93	{7} 816,12	{8} 859,08
1	Iso 1005		0,030631	0,291693	0,000389	0,000022	0,011326	0,002099	0,000198
2	Piaçava Bruta	0,030631		0,296882	0,076605	0,010895	0,673249	0,332141	0,075273
3	Piaçava Me 2%	0,291693	0,296882		0,009915	0,001035	0,153575	0,051190	0,008039
4	Piaçava Me 5%	0,000389	0,076605	0,009915		0,477358	0,162815	0,335481	0,860723
5	Piaçava Me 10%	0,000022	0,010895	0,001035	0,477358		0,029556	0,075222	0,331978
6	Piaçava Me 15%	0,011326	0,673249	0,153575	0,162815	0,029556		0,592791	0,172904
7	Piaçava Acetilada	0,002099	0,332141	0,051190	0,335481	0,075222	0,592791		0,377193
8	Piaçava Me 15%+Ac	0,000198	0,075273	0,008039	0,860723	0,331978	0,172904	0,377193	

Tabela A1.8- E' (tanδ máx) (MPa) – Compósito Piaçava/Resina Poliéster 1005

Cell No.	Material	{1} 69,364	{2} 412,43	{3} 374,23	{4} 438,90	{5} 393,17	{6} 358,17	{7} 444,63	{8} 404,05
1	Iso 1005		0,000000	0,000002	0,000000	0,000000	0,000002	0,000000	0,000000
2	Piaçava Bruta	0,000000		0,472942	0,618234	0,700338	0,282038	0,502489	0,861038
3	Piaçava Me 2%	0,000002	0,472942		0,252055	0,721095	0,762093	0,173812	0,559839
4	Piaçava Me 5%	0,000000	0,618234	0,252055		0,391114	0,134645	0,910532	0,496077
5	Piaçava Me 10%	0,000000	0,700338	0,721095	0,391114		0,485385	0,286528	0,820221
6	Piaçava Me 15%	0,000002	0,282038	0,762093	0,134645	0,485385		0,077954	0,341101
7	Piaçava Acetilada	0,000000	0,502489	0,173812	0,910532	0,286528	0,077954		0,376714
8	Piaçava Me 15%+Ac	0,000000	0,861038	0,559839	0,496077	0,820221	0,341101	0,376714	

Tabela A1.9 - E' (160°C) (MPa) – Compósito Piaçava/Resina Poliéster 1005

Cell No.	Material	{1} 16,130	{2} 103,55	{3} 85,362	{4} 112,75	{5} 98,576	{6} 95,524	{7} 118,15	{8} 97,742
1	Iso 1005		0,000000	0,000001	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	Piaçava Bruta	0,000000		0,117484	0,421501	0,643994	0,457008	0,162013	0,573297
3	Piaçava Me 2%	0,000001	0,117484		0,028199	0,251061	0,375396	0,005004	0,263530
4	Piaçava Me 5%	0,000000	0,421501	0,028199		0,218877	0,137298	0,622912	0,177140
5	Piaçava Me 10%	0,000000	0,643994	0,251061	0,218877		0,776436	0,063984	0,935340
6	Piaçava Me 15%	0,000000	0,457008	0,375396	0,137298	0,776436		0,033791	0,829322
7	Piaçava Acetilada	0,000000	0,162013	0,005004	0,622912	0,063984	0,033791		0,043882
8	Piaçava Me 15%+Ac	0,000000	0,573297	0,263530	0,177140	0,935340	0,829322	0,043882	

Tabela A1.10 - E'' máx (MPa) – Compósito Piaçava/Resina Poliéster 1005

Cell No.	Material	{1} 229,95	{2} 215,41	{3} 211,51	{4} 261,94	{5} 245,74	{6} 236,77	{7} 244,69	{8} 245,55
1	Iso 1005		0,291756	0,209158	0,033406	0,252988	0,618901	0,265082	0,238691
2	Piaçava Bruta	0,291756		0,788097	0,002835	0,032448	0,125265	0,031180	0,026858
3	Piaçava Me 2%	0,209158	0,788097		0,002228	0,023482	0,088785	0,022590	0,019556
4	Piaçava Me 5%	0,033406	0,002835	0,002228		0,268777	0,089810	0,221785	0,245198
5	Piaçava Me 10%	0,252988	0,032448	0,023482	0,268777		0,512830	0,935524	0,987972
6	Piaçava Me 15%	0,618901	0,125265	0,088785	0,089810	0,512830		0,546363	0,503869
7	Piaçava Acetilada	0,265082	0,031180	0,022590	0,221785	0,935524	0,546363		0,944961
8	Piaçava Me 15%+Ac	0,238691	0,026858	0,019556	0,245198	0,987972	0,503869	0,944961	

Tabela A1.11 – Temperatura (E'' máx) (^{o}C) – Compósito Piaçava/Resina Poliéster 1005

Cell No.	Material	{1} 69,012	{2} 70,728	{3} 69,388	{4} 70,417	{5} 68,144	{6} 74,236	{7} 73,663	{8} 70,227
1	Iso 1005		0,637423	0,922410	0,715704	0,811330	0,157182	0,187398	0,727296
2	Piaçava Bruta	0,637423		0,728294	0,935808	0,478862	0,337974	0,401561	0,885465
3	Piaçava Me 2%	0,922410	0,728294		0,800002	0,747225	0,214097	0,253945	0,821101
4	Piaçava Me 5%	0,715704	0,935808	0,800002		0,556441	0,325627	0,384425	0,958972
5	Piaçava Me 10%	0,811330	0,478862	0,747225	0,556441		0,100888	0,119753	0,550633
6	Piaçava Me 15%	0,157182	0,337974	0,214097	0,325627	0,100888		0,869312	0,254149
7	Piaçava Acetilada	0,187398	0,401561	0,253945	0,384425	0,119753	0,869312		0,304342
8	Piaçava Me 15%+Ac	0,727296	0,885465	0,821101	0,958972	0,550633	0,254149	0,304342	

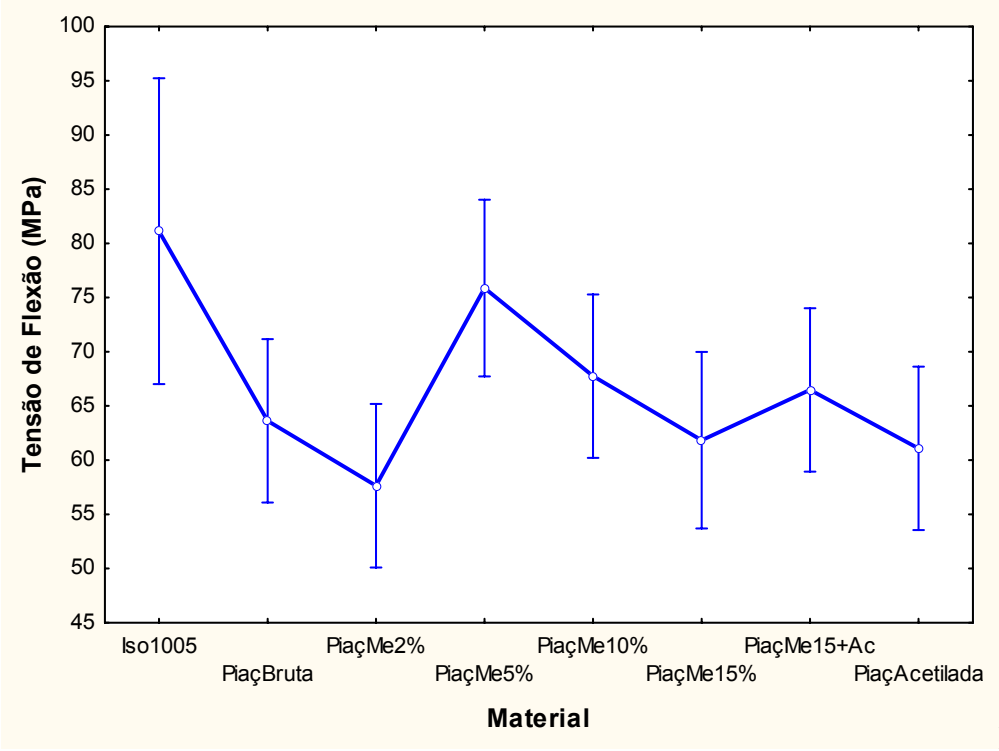


Figura A1.1- Tensão de flexão máxima (MPa) em função do tipo de compósito de piaçava.

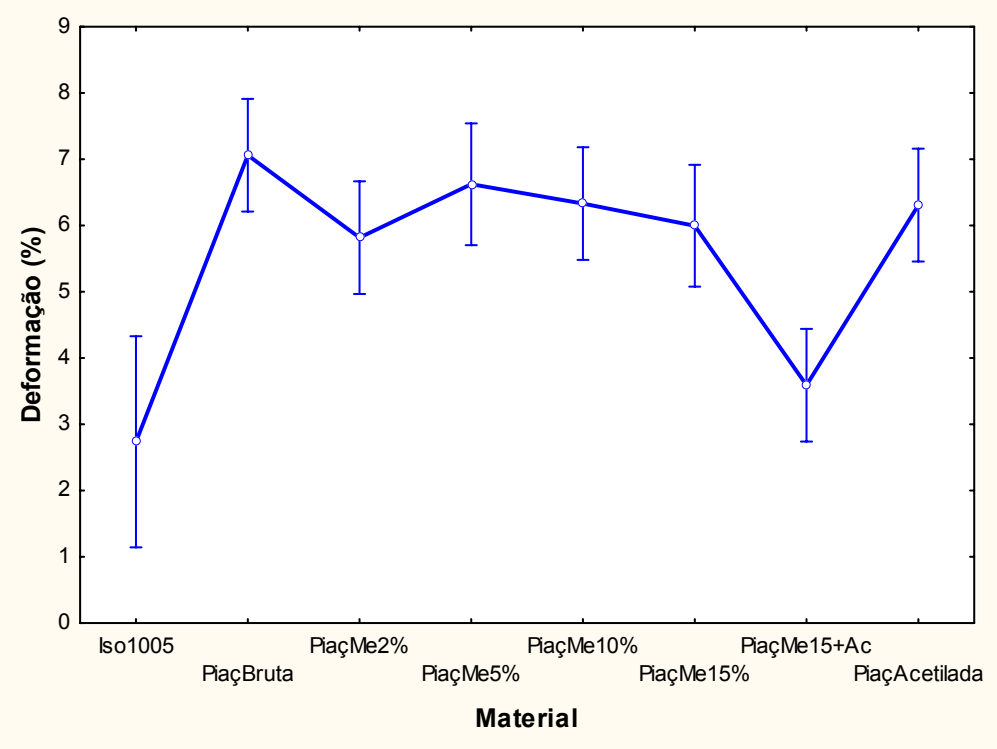


Figura A1.2- Deformação (%) em função do tipo de compósito de piaçava.

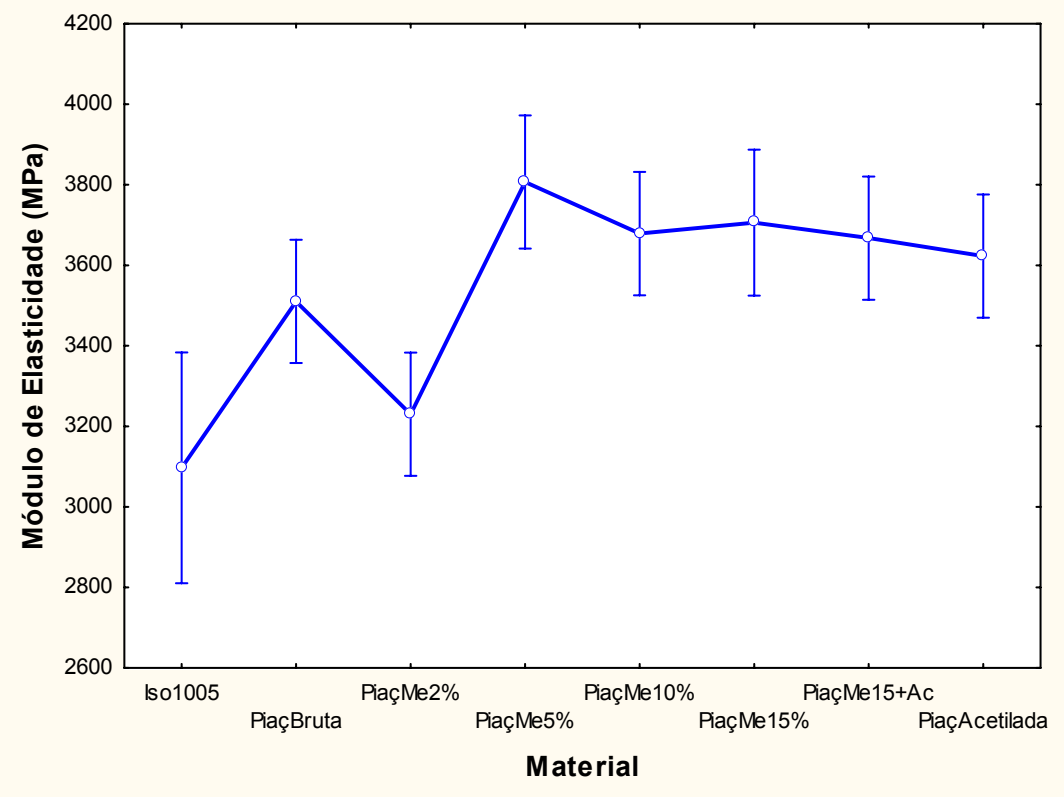


Figura A1.3- Módulo de elasticidade em função do tipo de compósito de piaçava.

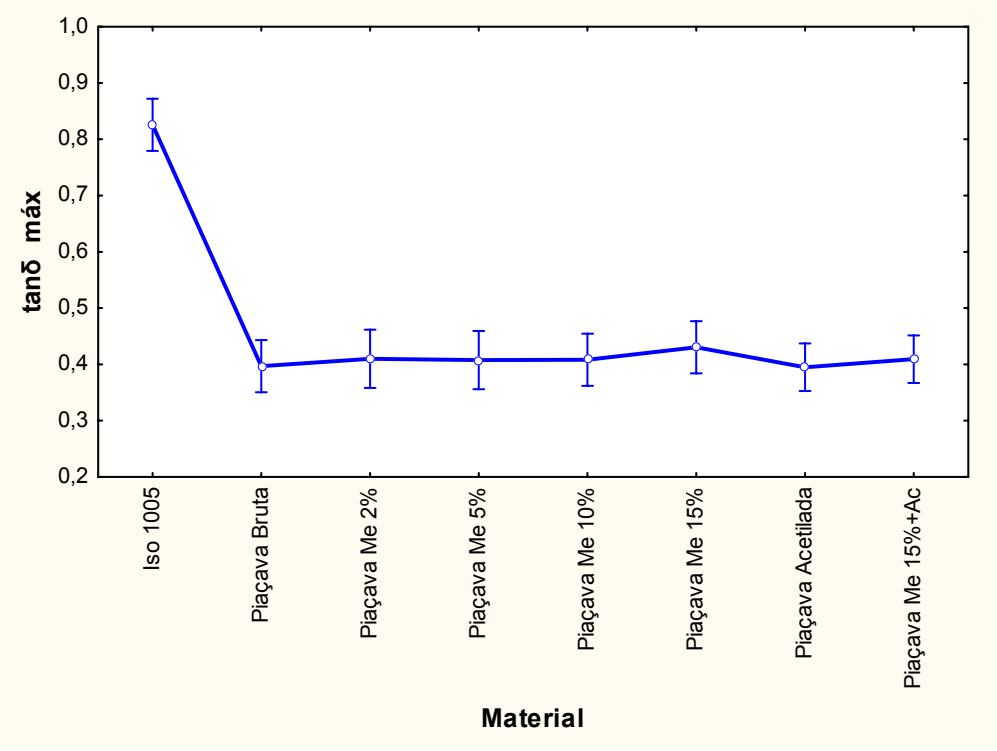


Figura A1.4- Intensidade de tanδ em função do tipo de compósito de piaçava.

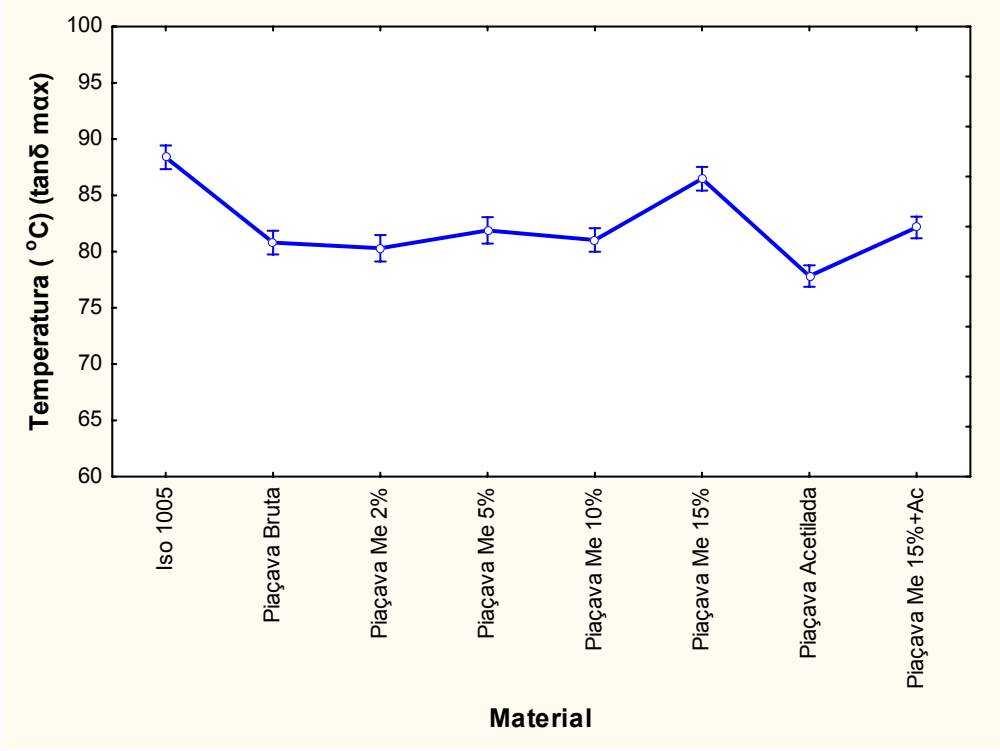


Figura A1.5- Tg (°C) em função do tipo de compósito de piaçava.

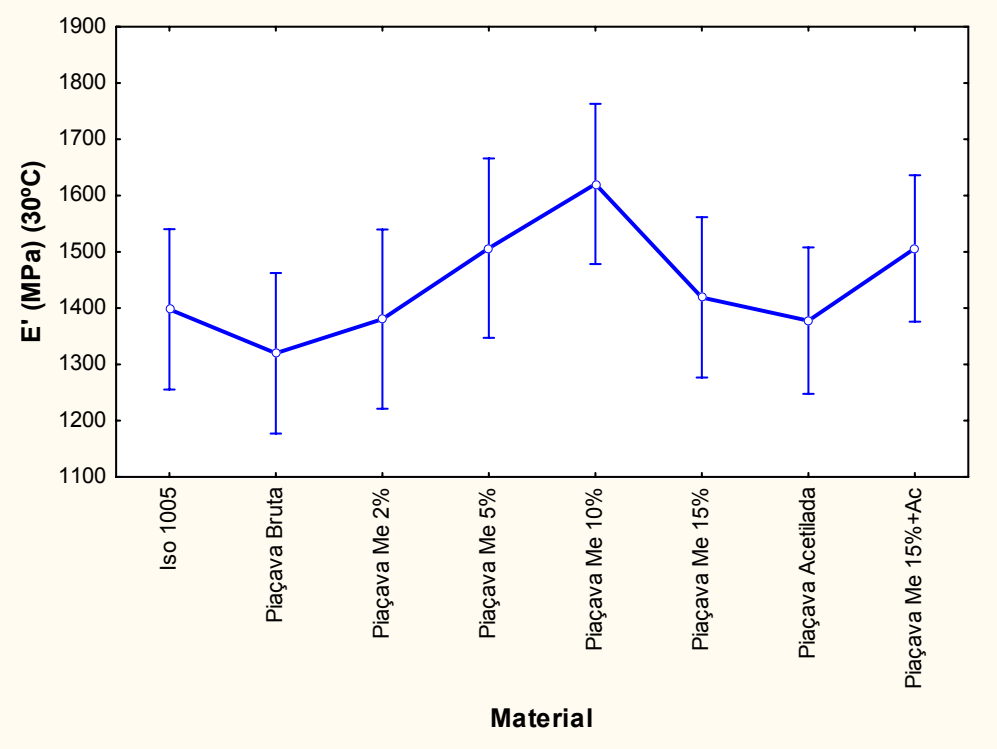


Figura A1.5- E’ (30^{o}C)(MPa) em função do tipo de compósito de piaçava.

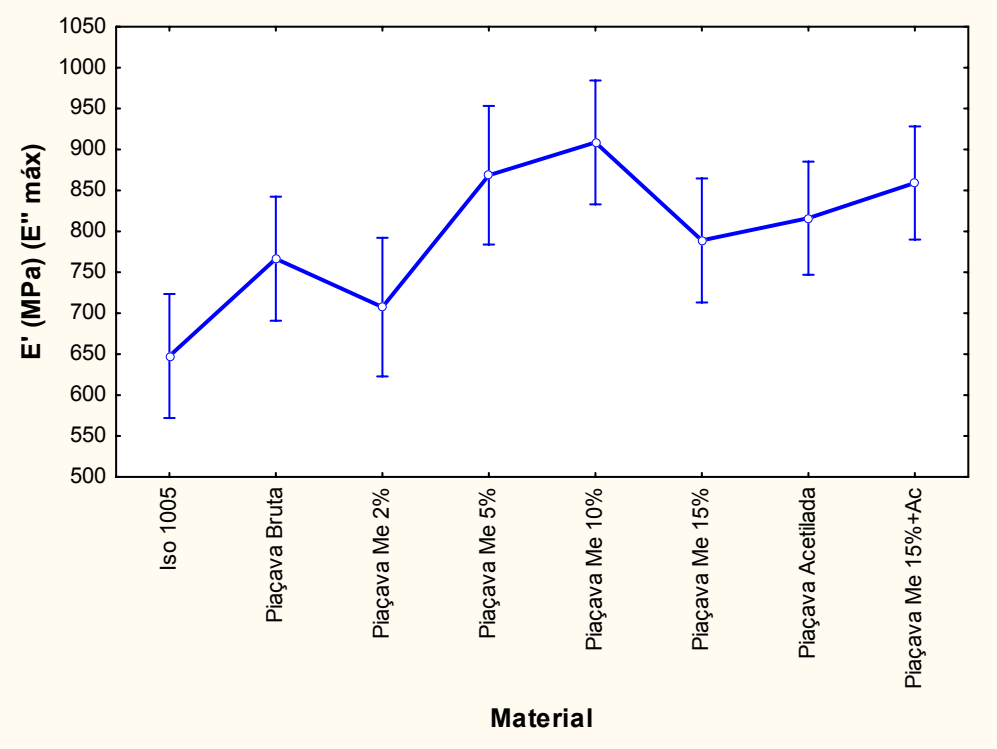


Figura A1.5- E’ (E’’máx) (MPa) em função do tipo de compósito de piaçava.

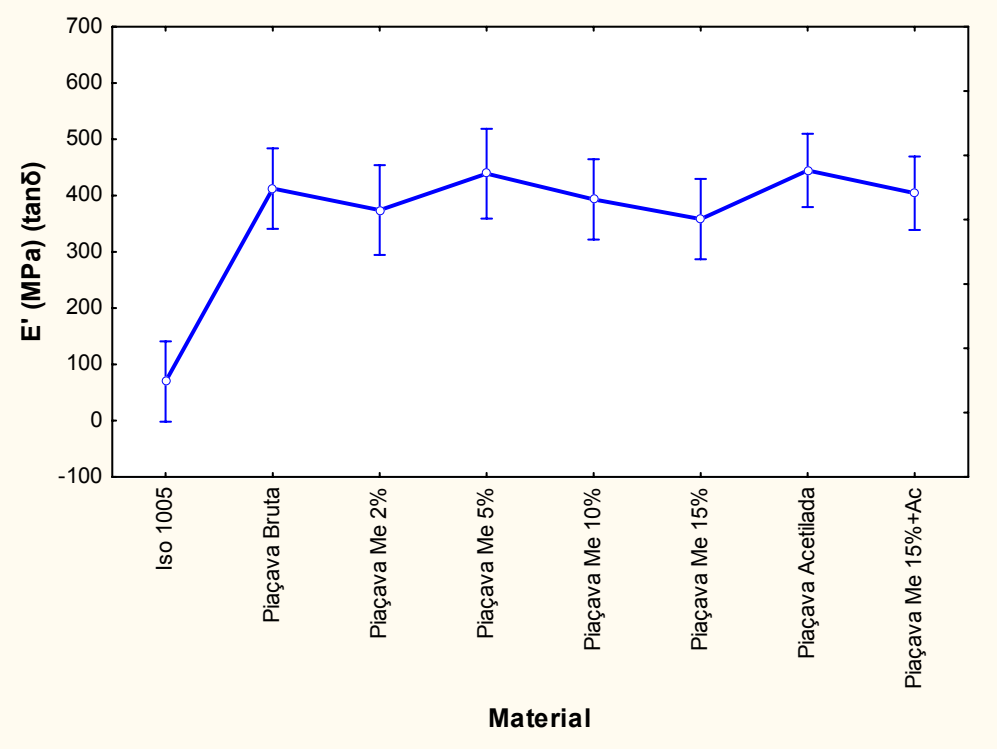


Figura A1.6- E’ (tanδ) (MPa) em função do tipo de compósito de piaçava.

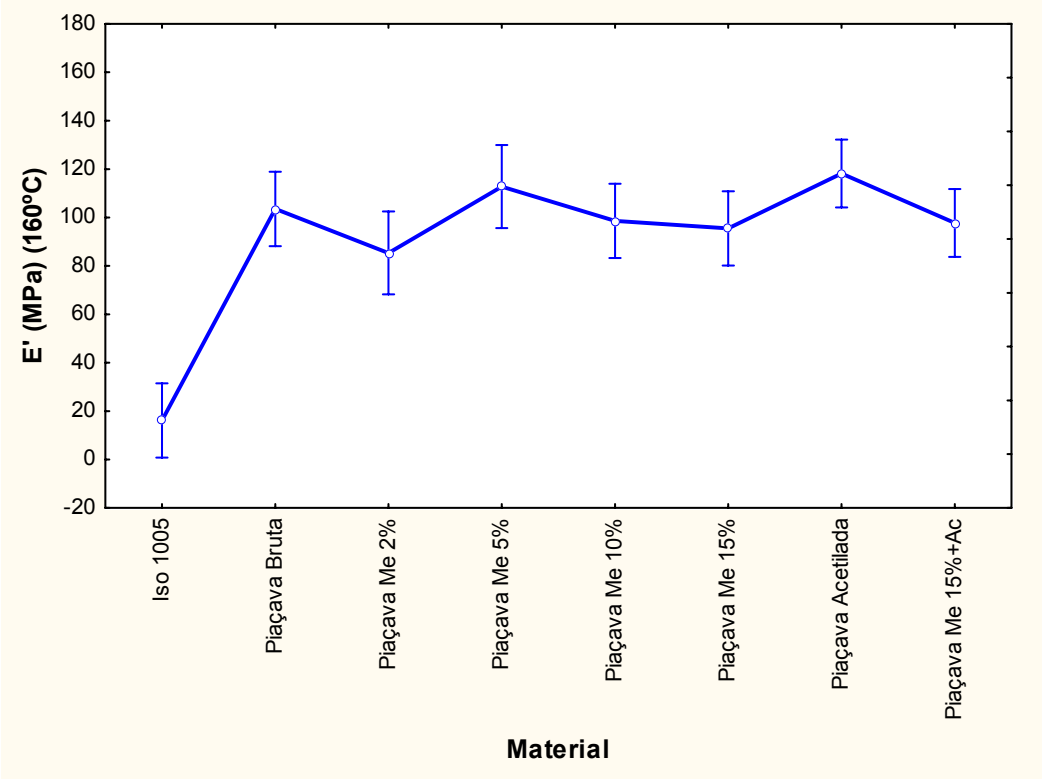


Figura A1.9- E’ (160^{o}C) (MPa) em função do tipo de compósito de piaçava.

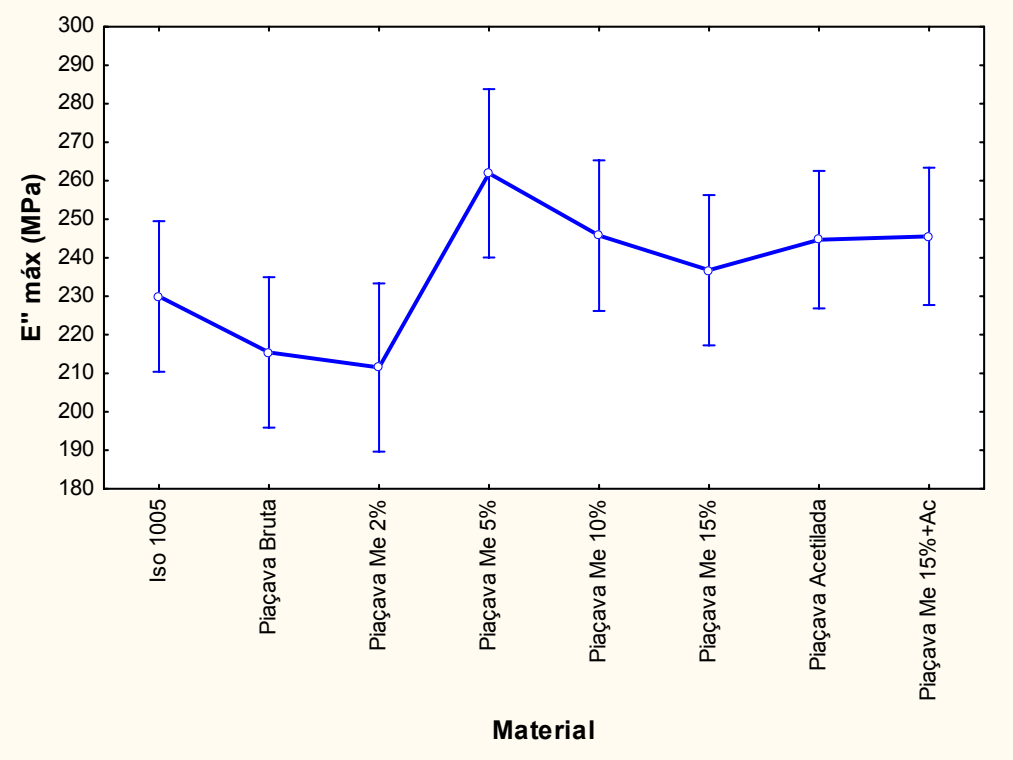


Figura A1.10- E'' (máx) (MPa) em função do tipo de compósito de piaçava

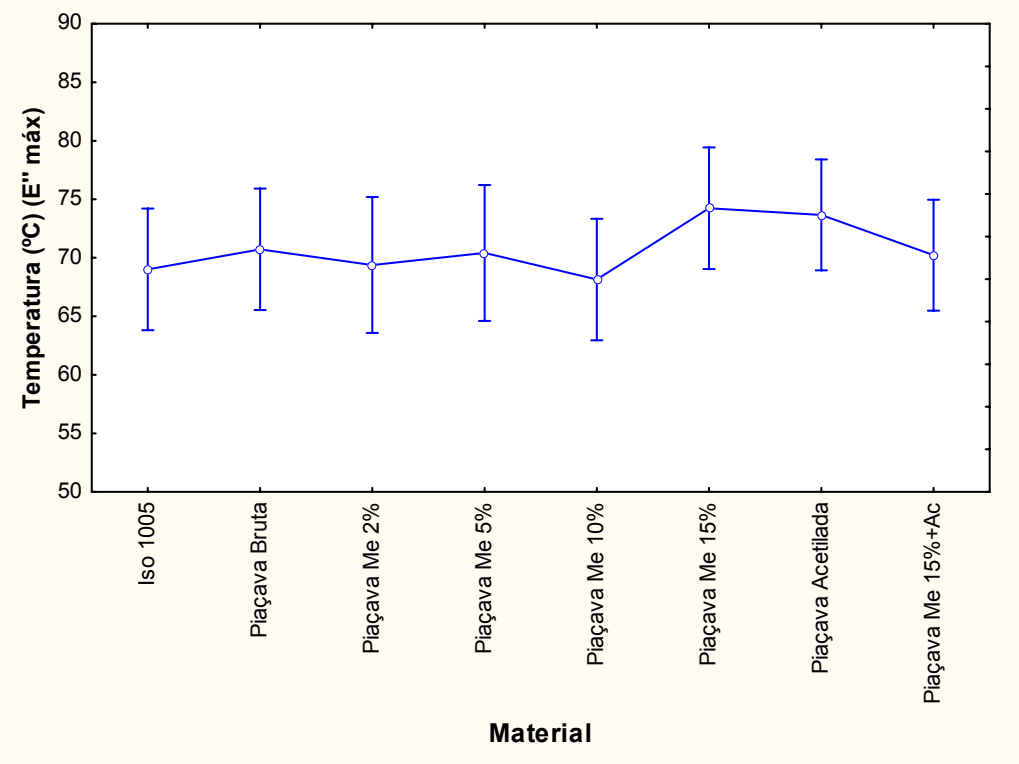


Figura A1.11-Temperatura (E'' máx) (^{0}C) em função do tipo de compósito de piaçava

Anexo2

Resultados do teste LSD de Fisher para os Ensaios de Flexão dos Compósitos Curauá/Epóxi e Curauá/Poliéster 1005.

Tabela A2.1- Tensão de Flexão – Compósito Curauá/Resina Epóxi 331.

Cell No.	Material	{1} 95,214	{2} 121,53	{3} 117,59	{4} 113,00	{5} 116,82	{6} 120,16	{7} 124,94	{8} 115,37
1	Epóxi331		0,000048	0,000397	0,007820	0,000589	0,000323	0,000031	0,001226
2	CuEpBruta	0,000048		0,501237	0,187447	0,422280	0,830006	0,595644	0,294924
3	CuEpMe2%+Escova	0,000397	0,501237		0,475077	0,895620	0,688803	0,255008	0,704228
4	CuEpEscova+Me2%	0,007820	0,187447	0,475077		0,551583	0,304015	0,089951	0,711910
5	CuEpMe5%+Escova	0,000589	0,422280	0,895620	0,551583		0,603204	0,209481	0,803635
6	CuEpEscova+Me5%	0,000323	0,830006	0,688803	0,304015	0,603204		0,490827	0,456142
7	CuEpEnz+Escova	0,000031	0,595644	0,255008	0,089951	0,209481	0,490827		0,140333
8	CuEpEsc+Enzima	0,001226	0,294924	0,704228	0,711910	0,803635	0,456142	0,140333	

Tabela A2.2-Deformação – Compósito Curauá/Epóxi 331.

Cell No.	Material	{1} 3,4700	{2} 3,8386	{3} 3,6300	{4} 3,8500	{5} 3,2086	{6} 4,0460	{7} 3,4340	{8} 3,3671
1	Epóxi331		0,347392	0,682044	0,376200	0,503969	0,182429	0,932876	0,792151
2	CuEpBruta	0,347392		0,593573	0,978667	0,111780	0,627929	0,346422	0,230960
3	CuEpMe2%+Escova	0,682044	0,593573		0,607304	0,283413	0,333116	0,646945	0,501653
4	CuEpEscova+Me2%	0,376200	0,978667	0,607304		0,138598	0,671484	0,369838	0,262189
5	CuEpMe5%+Escova	0,503969	0,111780	0,283413	0,138598		0,055330	0,598495	0,684724
6	CuEpEscova+Me5%	0,182429	0,627929	0,333116	0,671484	0,055330		0,189518	0,117578
7	CuEpEnz+Escova	0,932876	0,346422	0,646945	0,369838	0,598495	0,189518		0,875714
8	CuEpEsc+Enzima	0,792151	0,230960	0,501653	0,262189	0,684724	0,117578	0,875714	

Tabela A2.3 -Tensão de Flexão – Compósito Curauá/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 84,374	{2} 113,64	{3} 89,672	{4} 120,98	{5} 120,15	{6} 118,78	{7} 109,13	{8} 110,58
1	Iso1015		0,000000	0,265488	0,000000	0,000000	0,000000	0,000004	0,000002
2	CulsoBruta1015	0,000000		0,000014	0,139336	0,188708	0,280049	0,359629	0,532391
3	CusoBruta1005	0,265488	0,000014		0,000000	0,000000	0,000000	0,000255	0,000102
4	CulsoMe2%1015a	0,000000	0,139336	0,000000		0,865252	0,641210	0,019310	0,038518
5	CulsoMe2%1015b	0,000000	0,188708	0,000000	0,865252		0,771556	0,028912	0,055971
6	CulsoMe5%1015	0,000000	0,280049	0,000000	0,641210	0,771556		0,046083	0,087833
7	CulsoEnz+Escova	0,000004	0,359629	0,000255	0,019310	0,028912	0,046083		0,768198
8	CulsoEsc+Enzima	0,000002	0,532391	0,000102	0,038518	0,055971	0,087833	0,768198	

Tabela A2.4- Deformação – Compósito Curauá/Resina isoftálica

Material	{1} 3,0329	{2} 4,2183	{3} 4,5667	{4} 3,7233	{5} 3,4617	{6} 3,7186	{7} 3,7033	{8} 3,4967
Iso1015		0,000001	0,000000	0,002191	0,049064	0,001606	0,002852	0,033958
CulsoBruta1015	0,000001		0,120123	0,029437	0,001303	0,022880	0,023793	0,002052
CusoBruta1005	0,000000	0,120123		0,000407	0,000010	0,000245	0,000309	0,000016
CulsoMe2%1015a	0,002191	0,029437	0,000407		0,240035	0,982150	0,927853	0,307804
CulsoMe2%1015b	0,049064	0,001303	0,000010	0,240035		0,231429	0,277298	0,874109
CulsoMe5%1015	0,001606	0,022880	0,000245	0,982150	0,231429		0,942925	0,300250
CulsoEnz+Escova	0,002852	0,023793	0,000309	0,927853	0,277298	0,942925		0,351942
CulsoEsc+Enzima	0,033958	0,002052	0,000016	0,307804	0,874109	0,300250	0,351942	

Tabela A2.5- Módulo de Elasticidade – Compósito Curauá/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 2984,0	{2} 5333,1	{3} 4624,2	{4} 5831,3	{5} 5707,5	{6} 5726,1	{7} 5547,6	{8} 5346,8
1	Iso1015		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	CulsoBruta1015	0,000000		0,001226	0,019152	0,074151	0,052566	0,300048	0,946887
3	CusoBruta1005	0,000000	0,001226		0,000001	0,000004	0,000002	0,000050	0,001010
4	CulsoMe2%1015a	0,000000	0,019152	0,000001		0,548355	0,596504	0,172709	0,022487
5	CulsoMe2%1015b	0,000000	0,074151	0,000004	0,548355		0,925186	0,438575	0,084951
6	CulsoMe5%1015	0,000000	0,052566	0,000002	0,596504	0,925186		0,370085	0,060970
7	CulsoEnz+Escova	0,000000	0,300048	0,000050	0,172709	0,438575	0,370085		0,331592
8	CulsoEsc+Enzima	0,000000	0,946887	0,001010	0,022487	0,084951	0,060970	0,331592	

Anexo 3

Resultados do teste LSD de Fisher para os Ensaios de Flexão e Dinâmico-Mecânico dos Compósitos Bucha/Epóxi.

Figuras dos valores obtidos nos ensaios de flexão e no DMA em função dos diferentes tipos de compósitos.

Tabela A3.1- Deformação – Compósitos Bucha/Epóxi -Método de Fisher LSD

Cell No.	Material	{1} 3,4700	{2} 4,9686	{3} 2,6429	{4} 2,5514	{5} 3,6657	{6} 2,5600	{7} 3,2614	{8} 1,8029
1	Epóxi331		0,015370	0,171773	0,129983	0,744155	0,133519	0,728013	0,007418
2	BuEpBruta	0,015370		0,000298	0,000184	0,033795	0,000192	0,006201	0,000003
3	BuEpMe2%	0,171773	0,000298		0,878773	0,092704	0,890059	0,304727	0,165335
4	BuEpMe5%	0,129983	0,000184	0,878773		0,067754	0,988590	0,239594	0,215384
5	BuEpMe10%	0,744155	0,033795	0,092704	0,067754		0,069822	0,500994	0,003021
6	BuEpMe15%	0,133519	0,000192	0,890059	0,988590	0,069822		0,245233	0,210260
7	BuEpEnzima	0,728013	0,006201	0,304727	0,239594	0,500994	0,245233		0,018149
8	BuEpAcetilada	0,007418	0,000003	0,165335	0,215384	0,003021	0,210260	0,018149	

Tabela A3.2 – Tensão Máxima de Flexão - Compósitos Bucha/Epóxi

Cell No.	Material	{1} 95,214	{2} 47,921	{3} 46,221	{4} 55,173	{5} 49,251	{6} 60,406	{7} 46,610	{8} 43,677
1	Epóxi331		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	BuEpBruta	0,000000		0,724197	0,136591	0,782450	0,012149	0,785411	0,379965
3	BuEpMe2%	0,000000	0,724197		0,067745	0,529991	0,004749	0,935678	0,597729
4	BuEpMe5%	0,000000	0,136591	0,067745		0,222367	0,280055	0,080127	0,020318
5	BuEpMe10%	0,000000	0,782450	0,529991	0,222367		0,024127	0,583861	0,250253
6	BuEpMe15%	0,000000	0,012149	0,004749	0,280055	0,024127		0,005921	0,001038
7	BuEpEnzima	0,000000	0,785411	0,935678	0,080127	0,583861	0,005921		0,543211
8	BuEpAcetilada	0,000000	0,379965	0,597729	0,020318	0,250253	0,001038	0,543211	

Tabela A3.3 – Módulo de Elasticidade - Compósitos Bucha/Epóxi- Método de Fisher LSD

Cell No.	Material	{1} 3277,4	{2} 2800,8	{3} 2799,9	{4} 3345,2	{5} 3271,6	{6} 3641,4	{7} 2759,9	{8} 2903,9
1	Epóxi331		0,000025	0,000024	0,509587	0,954957	0,000834	0,000006	0,000629
2	BuEpBruta	0,000025		0,993112	0,000001	0,000016	0,000000	0,678399	0,297661
3	BuEpMe2%	0,000024	0,993112		0,000001	0,000016	0,000000	0,684714	0,293743
4	BuEpMe5%	0,509587	0,000001	0,000001		0,456524	0,004022	0,000000	0,000044
5	BuEpMe10%	0,954957	0,000016	0,000016	0,456524		0,000447	0,000004	0,000477
6	BuEpMe15%	0,000834	0,000000	0,000000	0,004022	0,000447		0,000000	0,000000
7	BuEpEnzima	0,000006	0,678399	0,684714	0,000000	0,000004	0,000000		0,148121
8	BuEpAcetilada	0,000629	0,297661	0,293743	0,000044	0,000477	0,000000	0,148121	

Tabela A3.4 – Intensidade de tanδ - Compósitos Bucha/Epóxi- Método de Fisher LSD

Cell No.	Material	{1} ,87460	{2} ,38350	{3} ,40325	{4} ,52260	{5} ,49167	{6} ,53125	{7} ,42950	{8} ,51400
1	Epóxi		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	BuEpBruta	0,000000		0,500746	0,000069	0,001949	0,000051	0,181852	0,000350
3	BuEpMe2%	0,000000	0,500746		0,000031	0,002357	0,000025	0,372922	0,000303
4	BuEpMe5%	0,000000	0,000069	0,000031		0,217387	0,702307	0,003218	0,726970
5	BuEpMe10%	0,000000	0,001949	0,002357	0,217387		0,134821	0,053946	0,420502
6	BuEpMe15%	0,000000	0,000051	0,000025	0,702307	0,134821		0,002090	0,504835
7	BuEpEnzima	0,000000	0,181852	0,372922	0,003218	0,053946	0,002090		0,011470
8	BuEpAcetilada	0,000000	0,000350	0,000303	0,726970	0,420502	0,504835	0,011470	

Tabela A3.5 – Temperatura (tanδ máx-Tg) (^{o}C)- Compósitos Bucha/Epóxi

Cell No.	Material	{1} 87,474	{2} 107,71	{3} 96,203	{4} 94,062	{5} 92,010	{6} 90,222	{7} 101,82	{8} 90,553
1	Epóxi		0,000000	0,000080	0,000792	0,028853	0,136002	0,000002	0,125572
2	BuEpBruta	0,000000		0,000063	0,000005	0,000002	0,000000	0,037416	0,000001
3	BuEpMe2%	0,000080	0,000063		0,240464	0,050475	0,004431	0,023047	0,010952
4	BuEpMe5%	0,000792	0,000005	0,240464		0,299423	0,042221	0,002164	0,083513
5	BuEpMe10%	0,028853	0,000002	0,050475	0,299423		0,385442	0,000588	0,506530
6	BuEpMe15%	0,136002	0,000000	0,004431	0,042221	0,385442		0,000057	0,871198
7	BuEpEnzima	0,000002	0,037416	0,023047	0,002164	0,000588	0,000057		0,000143
8	BuEpAcetilada	0,125572	0,000001	0,010952	0,083513	0,506530	0,871198	0,000143	

Tabela A3.6 – E'(30^{o}C) (MPa)- Compósitos Bucha/Epóxi

Cell No.	Material	{1} 1429,6	{2} 1033,0	{3} 1138,4	{4} 1229,1	{5} 1641,9	{6} 1366,9	{7} 1045,8	{8} 1306,8
1	Epóxi		0,000057	0,000387	0,006978	0,009555	0,415513	0,000085	0,117493
2	BuEpBruta	0,000057		0,213232	0,021255	0,000000	0,000663	0,891058	0,003878
3	BuEpMe2%	0,000387	0,213232		0,197062	0,000000	0,005716	0,272379	0,035319
4	BuEpMe5%	0,006978	0,021255	0,197062		0,000006	0,070197	0,030259	0,296421
5	BuEpMe10%	0,009555	0,000000	0,000000	0,000006		0,001978	0,000000	0,000284
6	BuEpMe15%	0,415513	0,000663	0,005716	0,070197	0,001978		0,000972	0,459378
7	BuEpEnzima	0,000085	0,891058	0,272379	0,030259	0,000000	0,000972		0,005573
8	BuEpAcetilada	0,117493	0,003878	0,035319	0,296421	0,000284	0,459378	0,005573	

Tabela A3.7 – E'(E''máx) (MPa)- Compósitos Bucha/Epóxi

Cell No.	Material	{1} 663,91	{2} 609,38	{3} 620,51	{4} 651,58	{5} 842,65	{6} 740,10	{7} 582,24	{8} 598,46
1	Epóxi		0,368046	0,371498	0,785853	0,002484	0,124225	0,183029	0,219987
2	BuEpBruta	0,368046		0,857731	0,484204	0,001745	0,045524	0,705411	0,867577
3	BuEpMe2%	0,371498	0,857731		0,520194	0,000544	0,026824	0,539426	0,687773
4	BuEpMe5%	0,785853	0,484204	0,520194		0,001428	0,077015	0,255305	0,316346
5	BuEpMe10%	0,002484	0,001745	0,000544	0,001428		0,072334	0,000655	0,000415
6	BuEpMe15%	0,124225	0,045524	0,026824	0,077015	0,072334		0,018055	0,016394
7	BuEpEnzima	0,183029	0,705411	0,539426	0,255305	0,000655	0,018055		0,804233
8	BuEpAcetilada	0,219987	0,867577	0,687773	0,316346	0,000415	0,016394	0,804233	

Tabela A3.8 – E'(tanδ) (MPa)- Compósitos Bucha/Epóxi

Cell No.	Material	{1} 122,36	{2} 346,15	{3} 387,06	{4} 303,82	{5} 428,15	{6} 325,11	{7} 348,88	{8} 268,95
1	Epóxi		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	BuEpBruta	0,000000		0,059948	0,045242	0,001142	0,317272	0,909554	0,001915
3	BuEpMe2%	0,000000	0,059948		0,000040	0,034287	0,001422	0,077465	0,000002
4	BuEpMe5%	0,000000	0,045242	0,000040		0,000001	0,195375	0,034180	0,057420
5	BuEpMe10%	0,000000	0,001142	0,034287	0,000001		0,000014	0,001532	0,000000
6	BuEpMe15%	0,000000	0,317272	0,001422	0,195375	0,000014		0,260282	0,005588
7	BuEpEnzima	0,000000	0,909554	0,077465	0,034180	0,001532	0,260282		0,001429
8	BuEpAcetilada	0,000000	0,001915	0,000002	0,057420	0,000000	0,005588	0,001429	

Tabela A3.9 – E'(160°C) (MPa)- Compósitos Bucha/Epóxi

Cell No.	Material	{1} 33,193	{2} 174,73	{3} 153,87	{4} 122,27	{5} 164,99	{6} 137,91	{7} 137,55	{8} 79,717
1	Epóxi		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000339
2	BuEpBruta	0,000000		0,101171	0,000254	0,454867	0,006719	0,015470	0,000000
3	BuEpMe2%	0,000000	0,101171		0,003220	0,310704	0,122848	0,193325	0,000001
4	BuEpMe5%	0,000000	0,000254	0,003220		0,000503	0,111856	0,207278	0,000522
5	BuEpMe10%	0,000000	0,454867	0,310704	0,000503		0,020127	0,044574	0,000000
6	BuEpMe15%	0,000000	0,006719	0,122848	0,111856	0,020127		0,976264	0,000029
7	BuEpEnzima	0,000000	0,015470	0,193325	0,207278	0,044574	0,976264		0,000228
8	BuEpAcetilada	0,000339	0,000000	0,000001	0,000522	0,000000	0,000029	0,000228	

Tabela A3.10 – E'' máx (MPa)- Compósitos Bucha/Epóxi

Cell No.	Material	{1} 301,36	{2} 186,89	{3} 207,54	{4} 245,51	{5} 308,25	{6} 273,20	{7} 203,47	{8} 218,98
1	Epóxi		0,000001	0,000000	0,000165	0,627003	0,040015	0,000006	0,000009
2	BuEpBruta	0,000001		0,226799	0,001535	0,000001	0,000042	0,396090	0,080809
3	BuEpMe2%	0,000000	0,226799		0,007707	0,000001	0,000095	0,808497	0,442192
4	BuEpMe5%	0,000165	0,001535	0,007707		0,000221	0,043126	0,016081	0,071842
5	BuEpMe10%	0,627003	0,000001	0,000001	0,000221		0,026188	0,000007	0,000013
6	BuEpMe15%	0,040015	0,000042	0,000095	0,043126	0,026188		0,000428	0,001371
7	BuEpEnzima	0,000006	0,396090	0,808497	0,016081	0,000007	0,000428		0,384579
8	BuEpAcetilada	0,000009	0,080809	0,442192	0,071842	0,000013	0,001371	0,384579	

abela A3.11–Temperatura (E'' máx) (°C)- Compósitos Bucha/Epóxi

Cell No.	Material	{1} 68,078	{2} 79,465	{3} 75,320	{4} 73,862	{5} 73,877	{6} 72,002	{7} 77,915	{8} 71,003
1	Epóxi		0,000000	0,000002	0,000016	0,000088	0,001768	0,000001	0,022717
2	BuEpBruta	0,000000		0,007930	0,000523	0,001198	0,000034	0,350925	0,000014
3	BuEpMe2%	0,000002	0,007930		0,195501	0,257935	0,009034	0,079686	0,002347
4	BuEpMe5%	0,000016	0,000523	0,195501		0,990249	0,103095	0,007318	0,025591
5	BuEpMe10%	0,000088	0,001198	0,257935	0,990249		0,146158	0,013017	0,042357
6	BuEpMe15%	0,001768	0,000034	0,009034	0,103095	0,146158		0,000434	0,429654
7	BuEpEnzima	0,000001	0,350925	0,079686	0,007318	0,013017	0,000434		0,000149
8	BuEpAcetilada	0,022717	0,000014	0,002347	0,025591	0,042357	0,429654	0,000149	

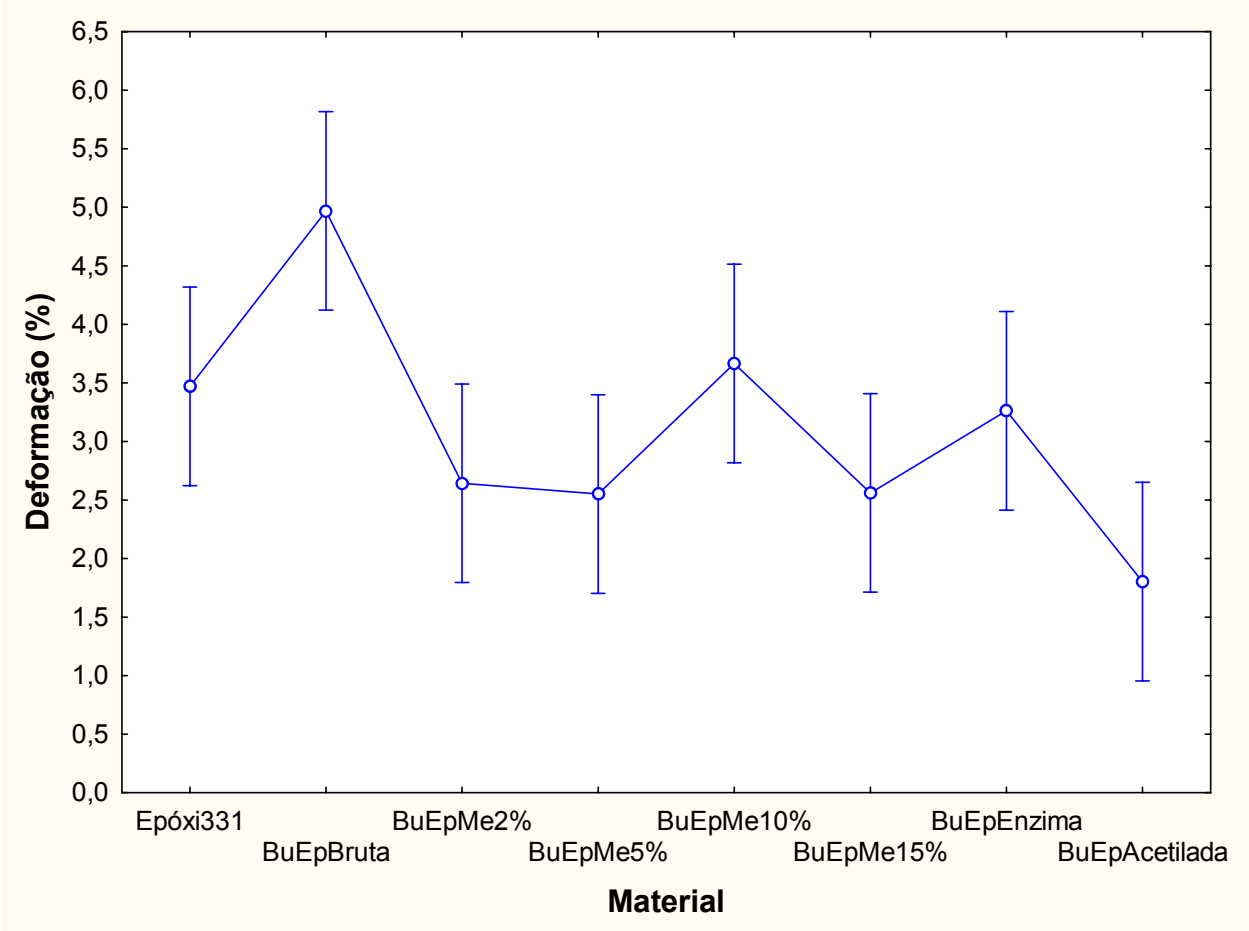


Figura A3.1- Deformação em função do tipo de material (compósito bucha/epóxi)

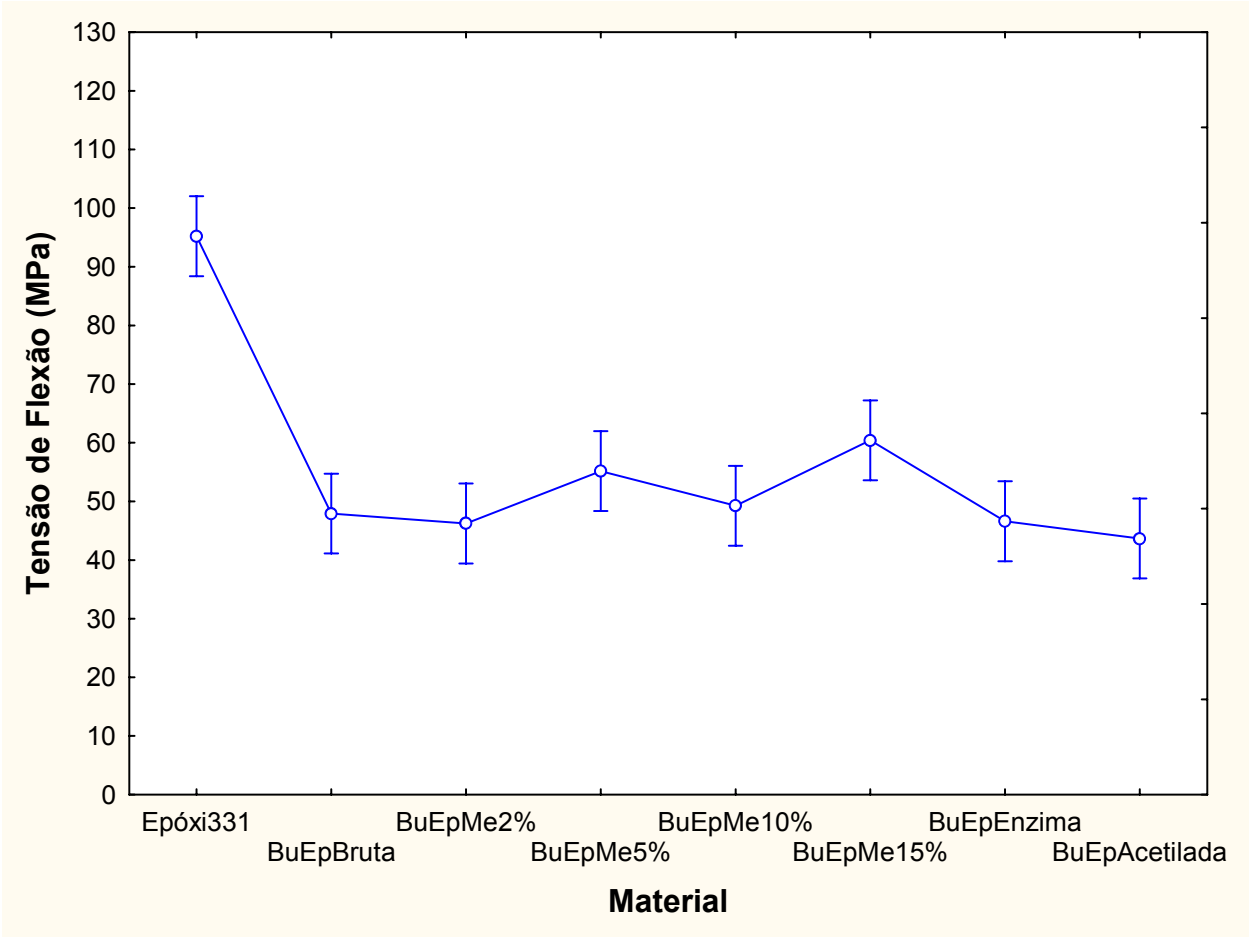


Figura A3.2- Tensão de Flexão máxima em função do tipo de material (compósito bucha/epóxi)

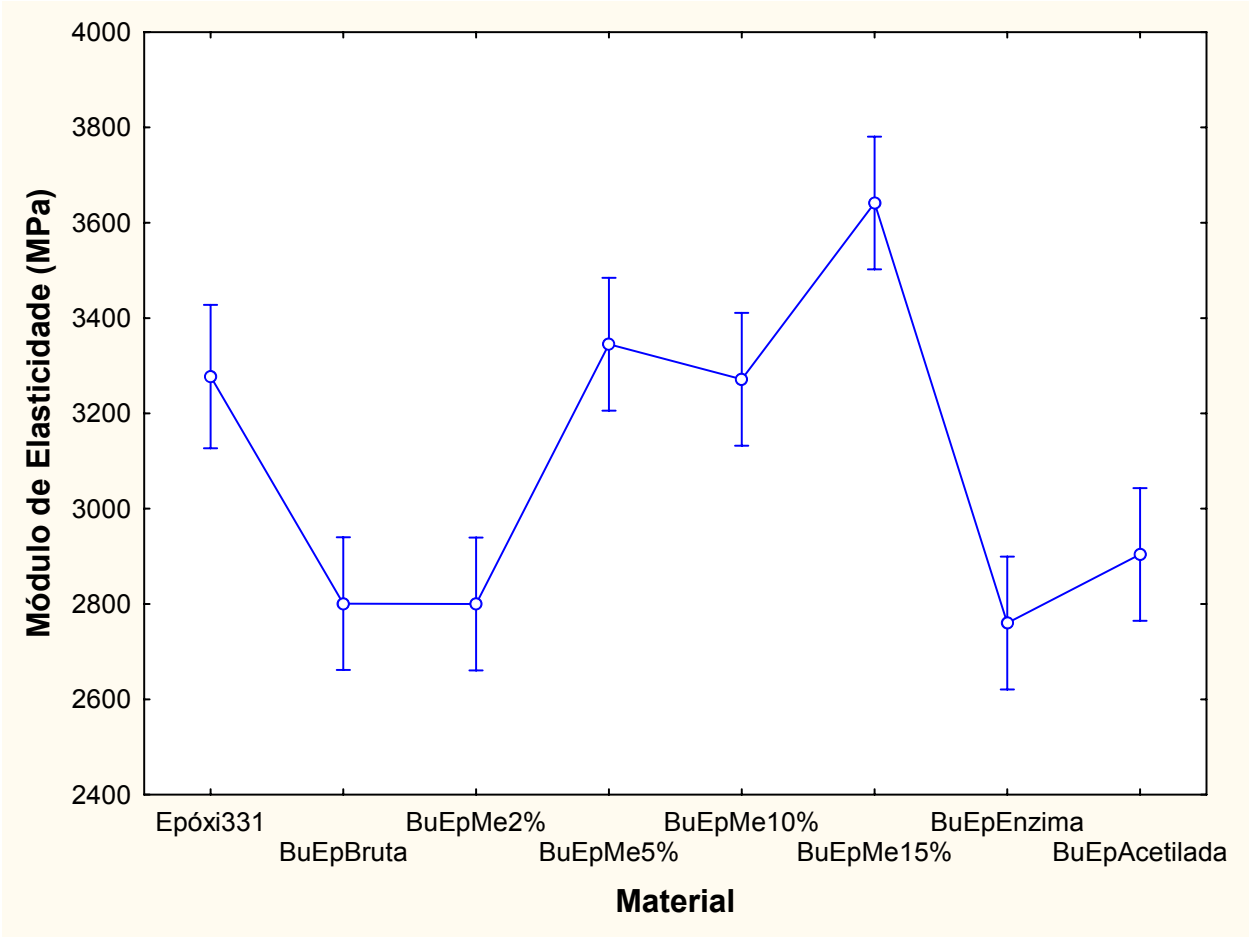


Figura A3.3- Módulo de Elasticidade em função do tipo de material (compósito bucha/epóxi)

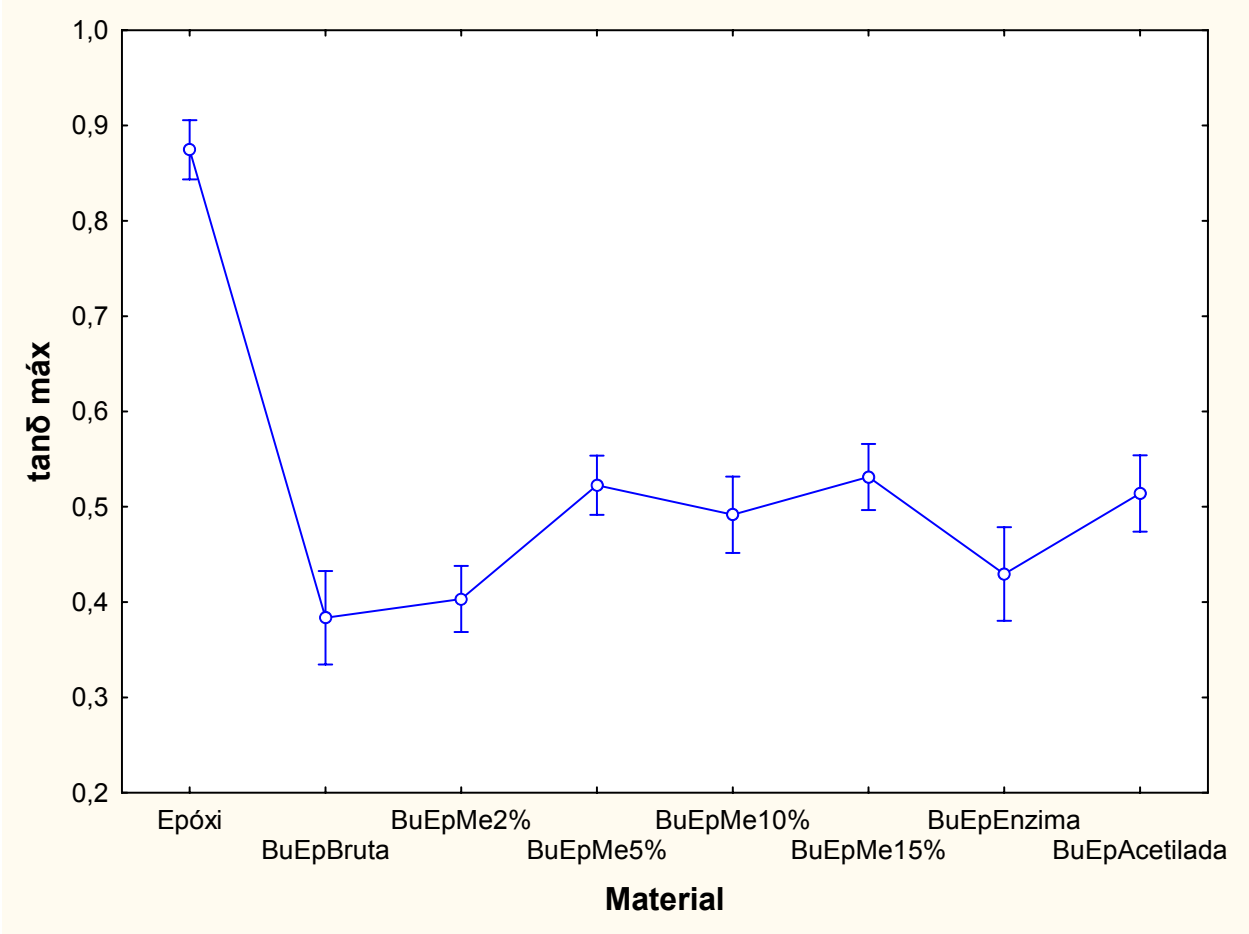


Figura A3.4- Intensidade de tanδ em função do tipo de material (compósito bucha/epóxi)

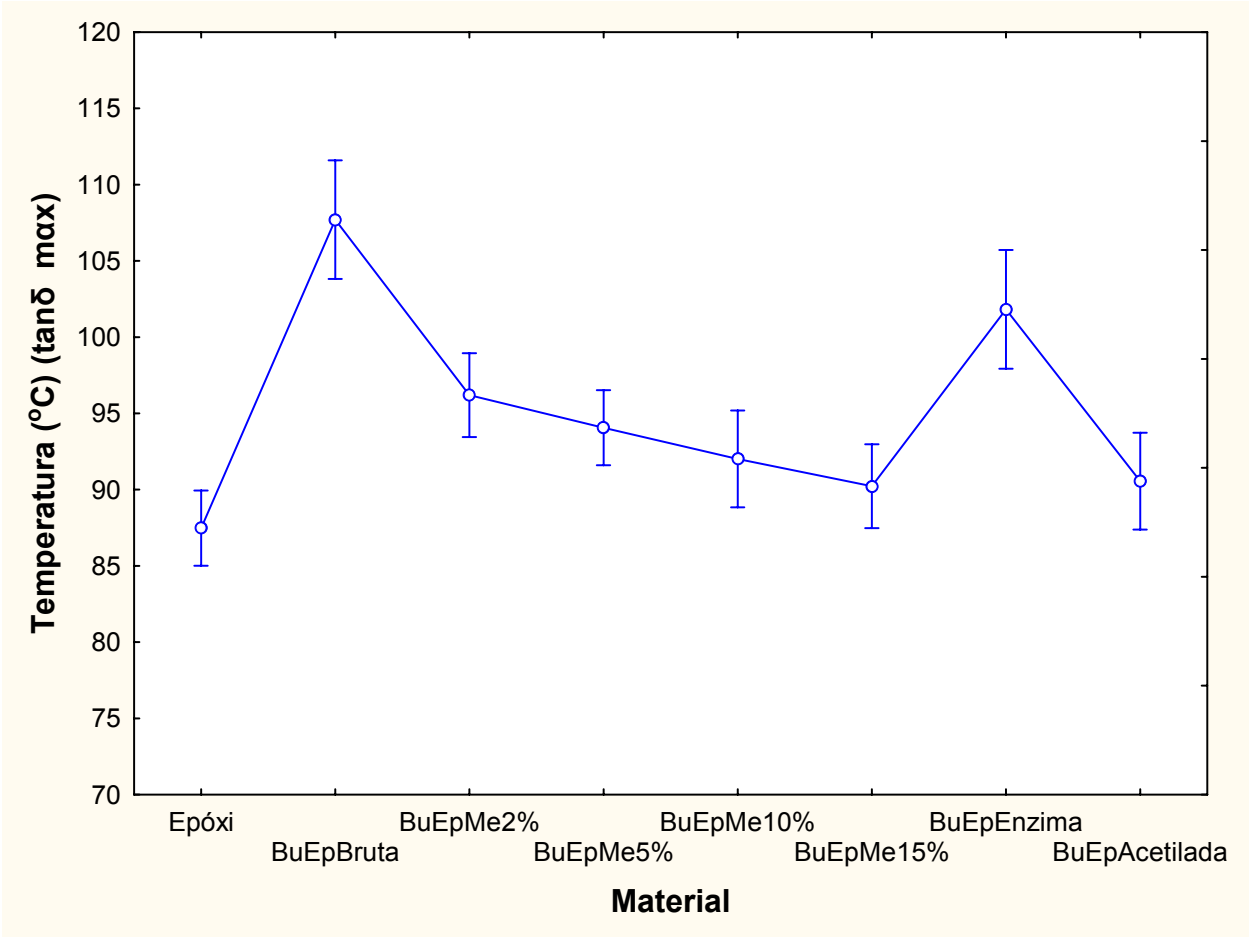


Figura A3.5- Tg (temperatura em tanδ máx) em função do tipo de material (compósito bucha/epóxi).

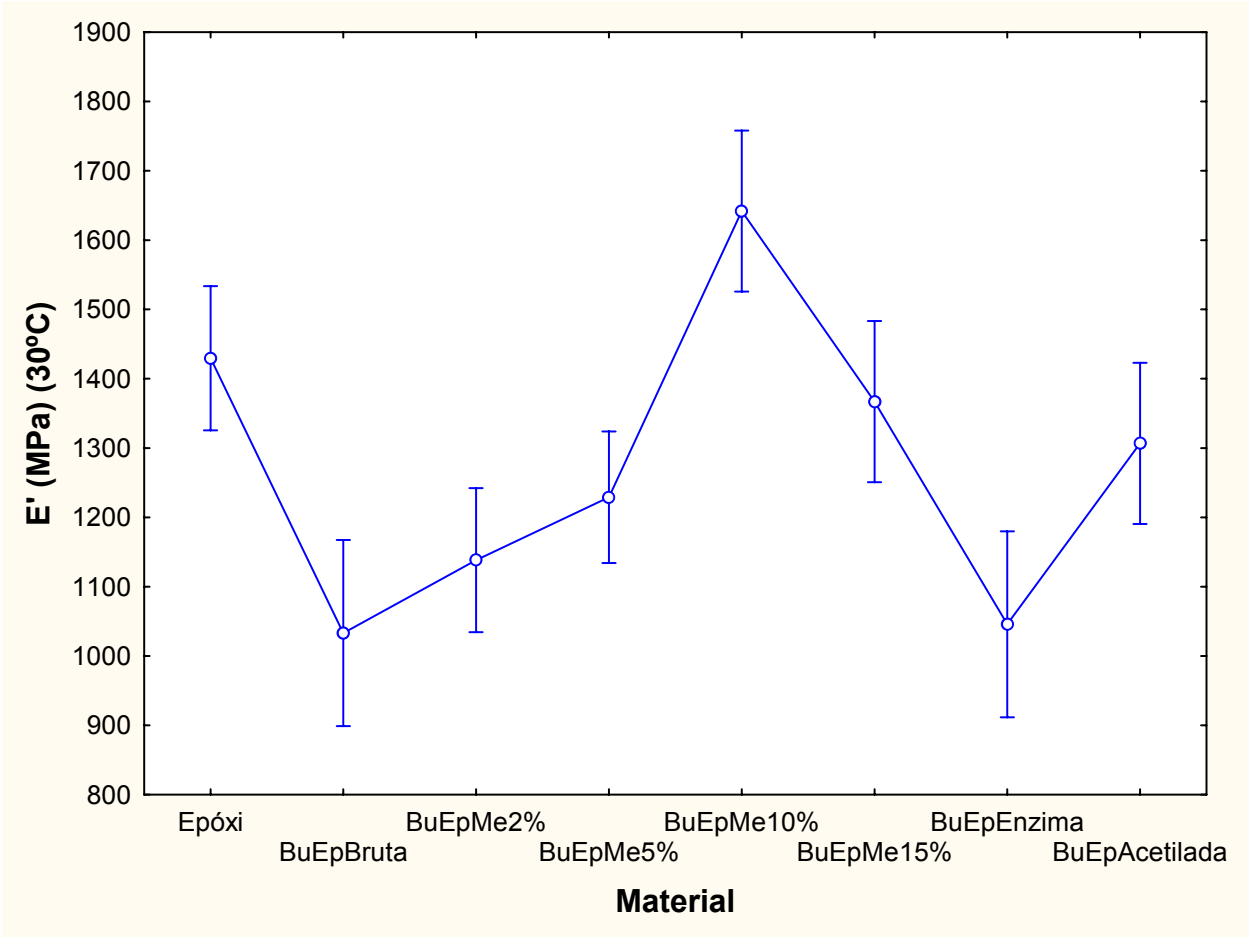


Figura A3.6- E’ (30ºC) (MPa) em função do tipo de material (compósito bucha/epóxi).

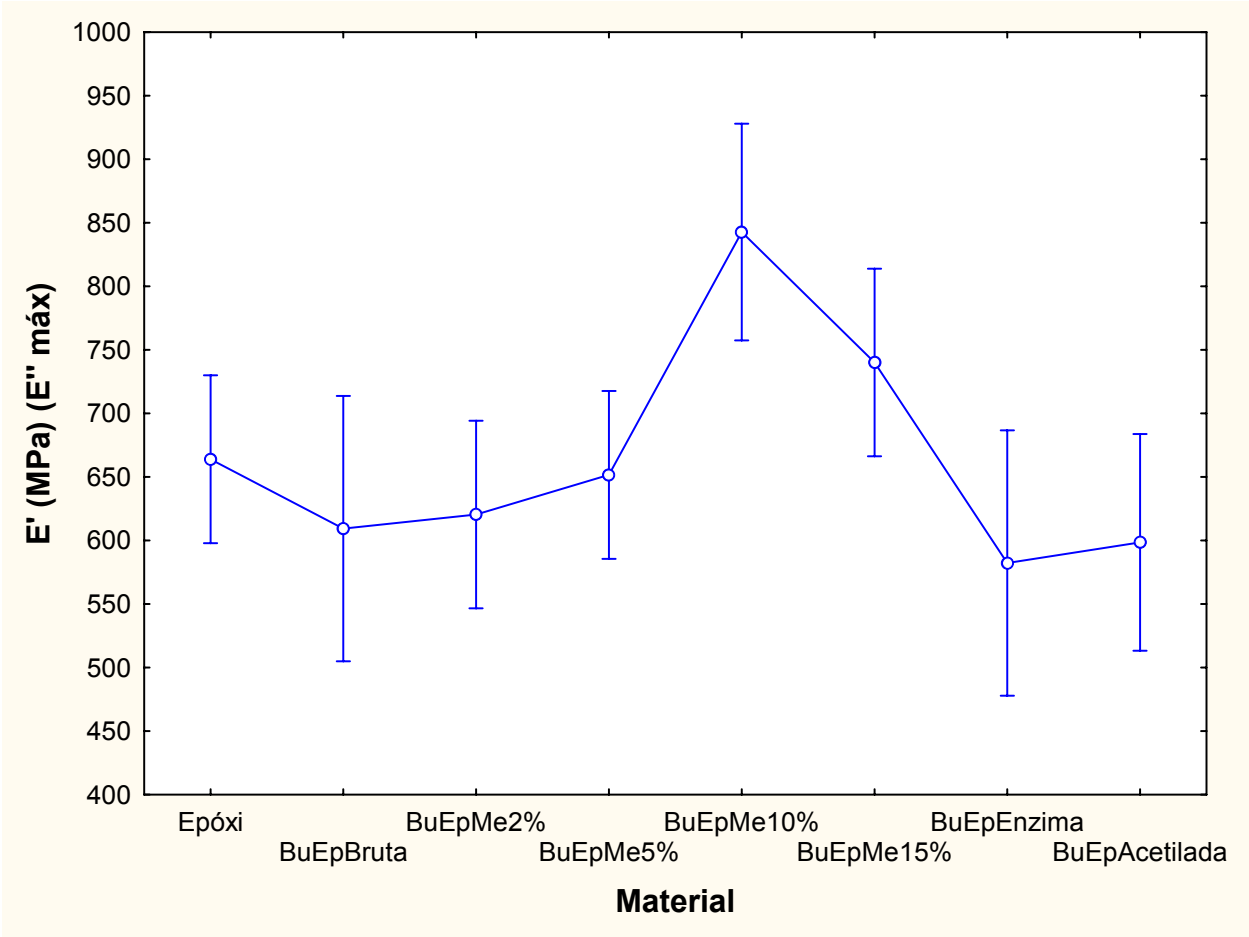


Figura A3.7- E’ (E’’ máx) (MPa) em função do tipo de material (compósito bucha/epóxi).

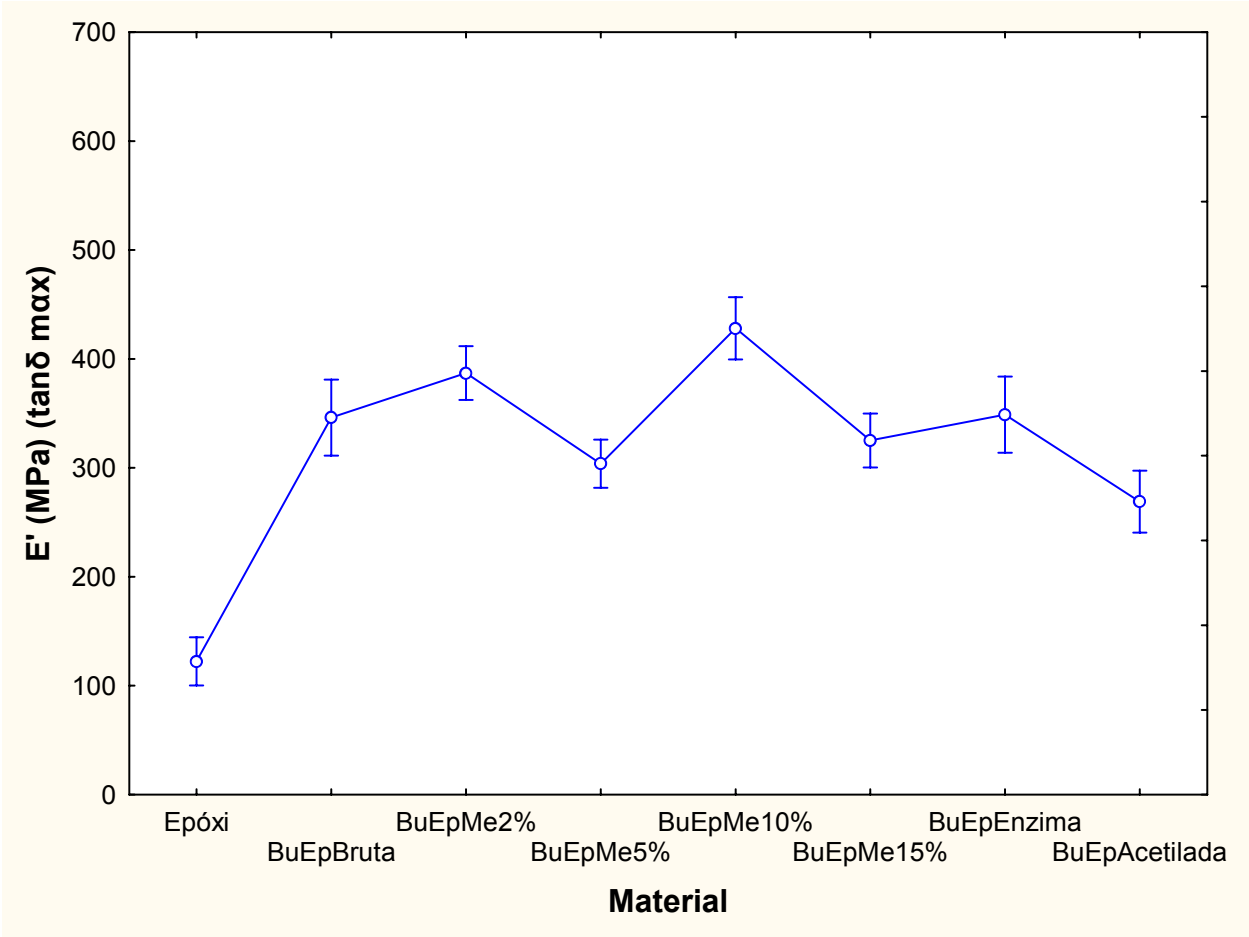


Figura A3.8- E’ (tanδ) (MPa) em função do tipo de material (compósito bucha/epóxi).

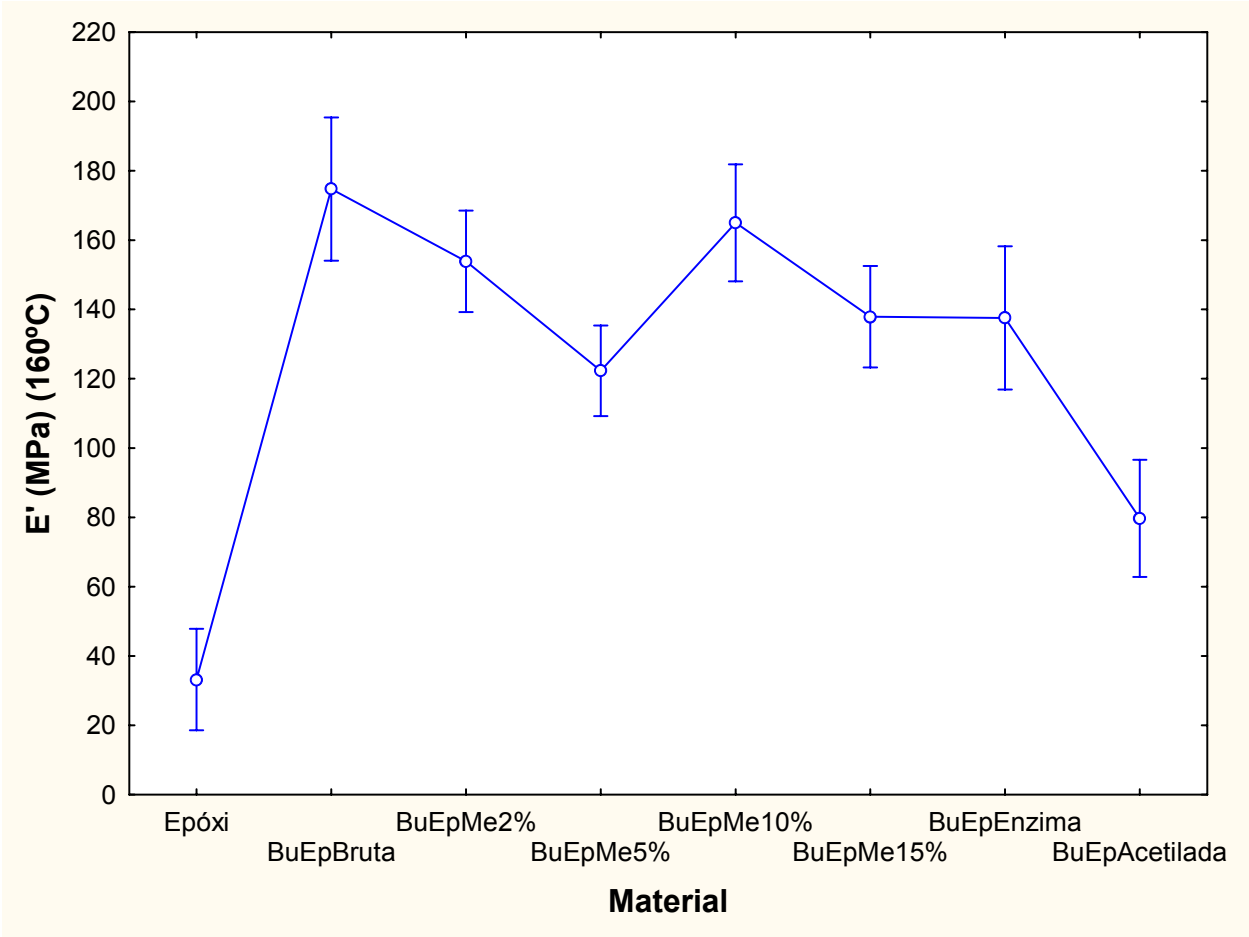


Figura A3.9- E’ (160^{o}C) (MPa) em função do tipo de material (compósito bucha/epóxi).

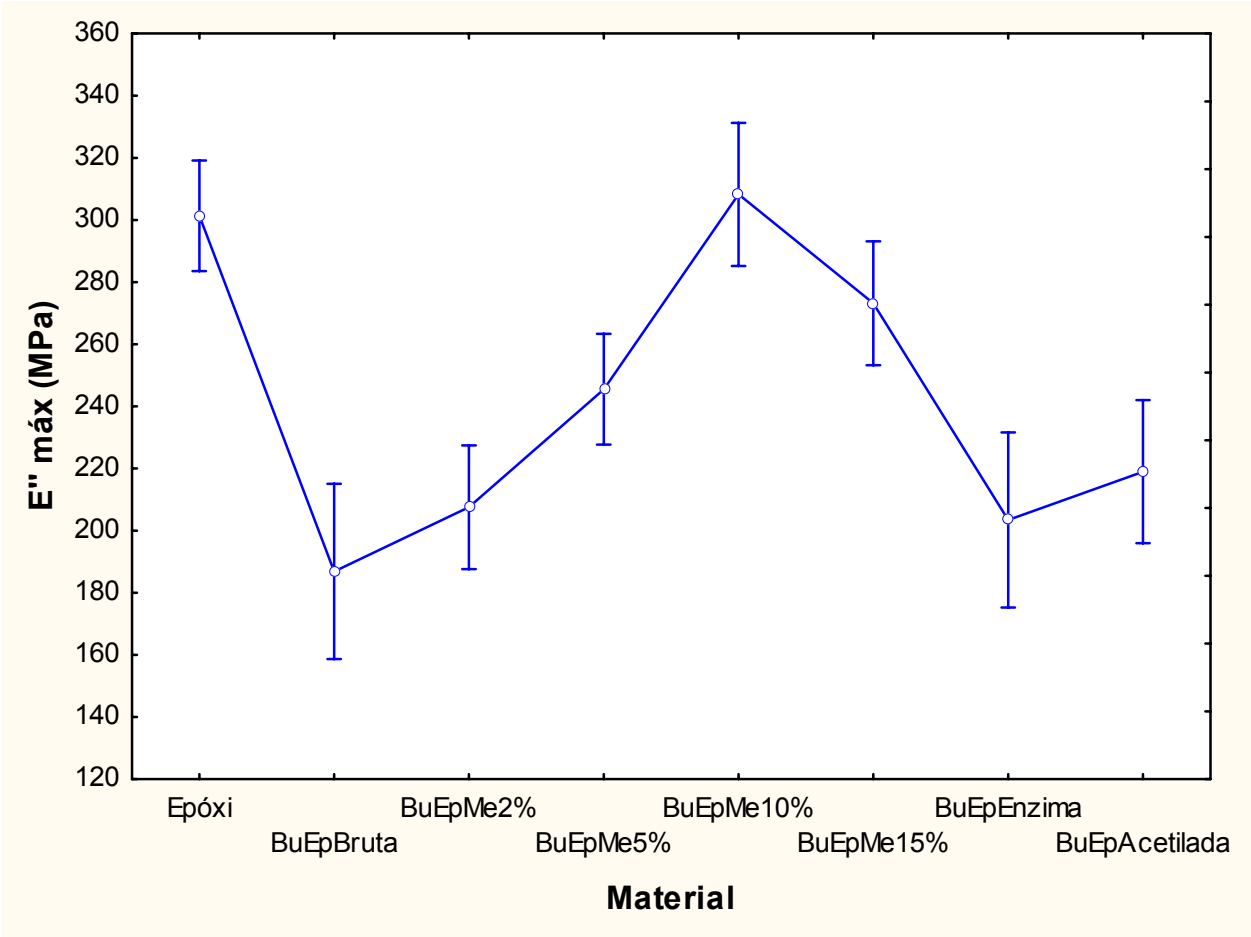


Figura A3.10- E'' máx (MPa) em função do tipo de material (compósito bucha/epóxi).

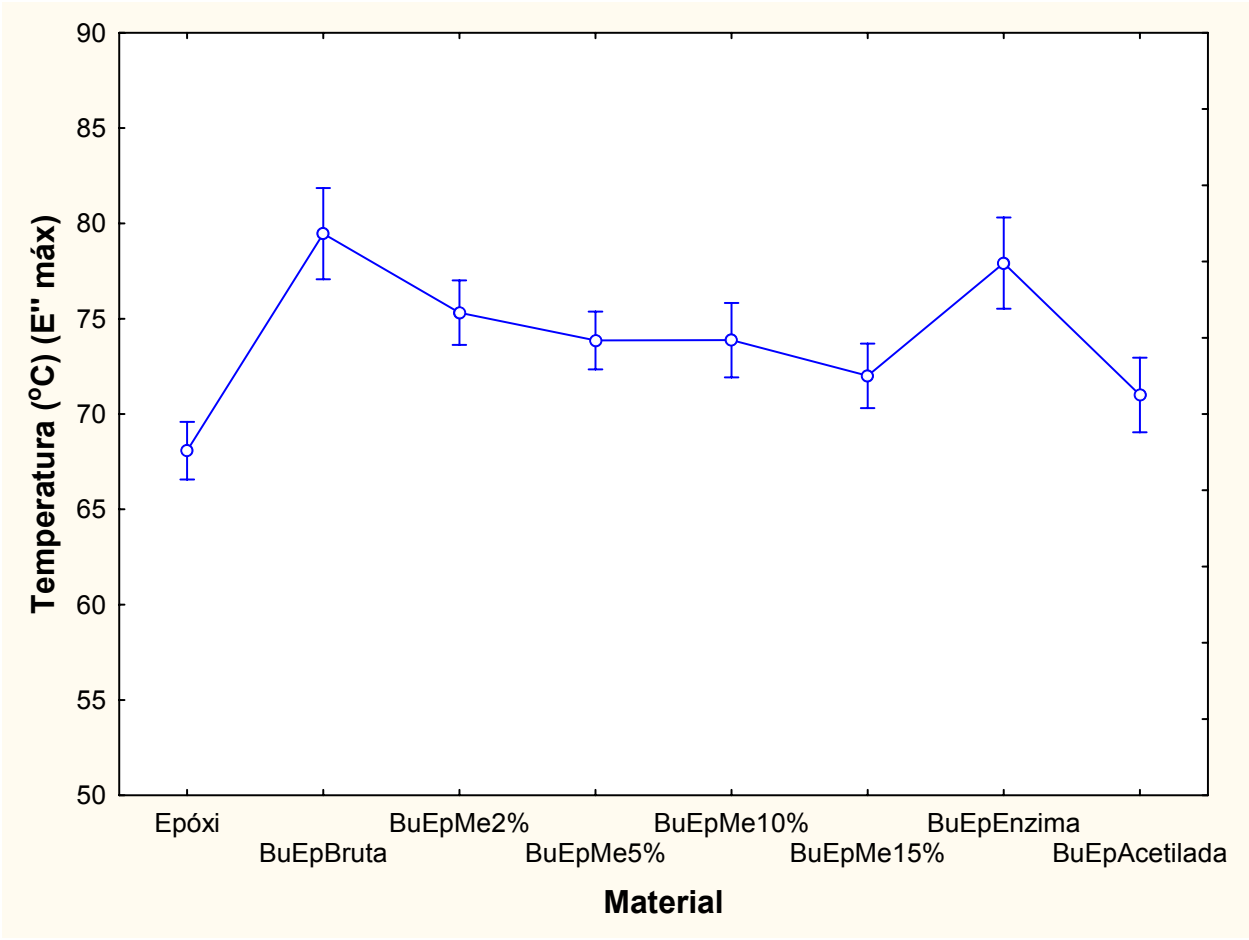


Figura A3.11-Temperatura (E'' máx) (°C) em função do tipo de material (compósito bucha/epóxi).

Anexo 4

Resultados do teste LSD de Fisher para os Ensaios de Flexão e Dinâmico-Mecânico dos Compósitos Bucha/Poliéster.

Figuras dos valores obtidos nos ensaios de flexão e no DMA em função dos diferentes tipos de compósitos.

Tabela A4.1 -Tensão de Flexão – Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 81,125	{2} 26,299	{3} 34,731	{4} 35,419	{5} 33,373	{6} 38,009	{7} 29,049	{8} 24,075
1	Iso1005		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	BulsoBruta	0,000000		0,022954	0,014397	0,054228	0,002102	0,445690	0,553006
3	BulsoMe2%	0,000000	0,022954		0,848383	0,705616	0,364153	0,119128	0,006465
4	BulsoMe5%	0,000000	0,014397	0,848383		0,569903	0,472429	0,081768	0,003942
5	BulsoMe10%	0,000000	0,054228	0,705616	0,569903		0,201449	0,232824	0,016378
6	BulsoMe15%	0,000000	0,002102	0,364153	0,472429	0,201449		0,016078	0,000539
7	BulsoEnzima	0,000000	0,445690	0,119128	0,081768	0,232824	0,016078		0,188184
8	BulsoAcetilada	0,000000	0,553006	0,006465	0,003942	0,016378	0,000539	0,188184	

Tabela A4.2 -Deformação – Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 2,7350	{2} 5,6257	{3} 3,7371	{4} 2,4300	{5} 3,1057	{6} 3,6543	{7} 4,0900	{8} 1,4367
1	Iso1005		0,000002	0,059049	0,557958	0,476830	0,082299	0,012070	0,017711
2	BulsoBruta	0,000002		0,000002	0,000000	0,000000	0,000001	0,000060	0,000000
3	BulsoMe2%	0,059049	0,000002		0,000465	0,073743	0,810987	0,311281	0,000000
4	BulsoMe5%	0,557958	0,000000	0,000465		0,056334	0,000948	0,000019	0,008269
5	BulsoMe10%	0,476830	0,000000	0,073743	0,056334		0,118580	0,006591	0,000032
6	BulsoMe15%	0,082299	0,000001	0,810987	0,000948	0,118580		0,212648	0,000000
7	BulsoEnzima	0,012070	0,000060	0,311281	0,000019	0,006591	0,212648		0,000000
8	BulsoAcetilada	0,017711	0,000000	0,000000	0,008269	0,000032	0,000000	0,000000	

Tabela A4.3 –Módulo de Elasticidade – Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 3097,0	{2} 2445,8	{3} 2792,5	{4} 3364,5	{5} 3188,9	{6} 3142,6	{7} 2668,8	{8} 2583,7
1	Iso1005		0,002032	0,124241	0,175513	0,638248	0,815306	0,032984	0,012978
2	BulsoBruta	0,002032		0,013732	0,000000	0,000002	0,000006	0,105290	0,329375
3	BulsoMe2%	0,124241	0,013732		0,000070	0,003845	0,009860	0,344614	0,128692
4	BulsoMe5%	0,175513	0,000000	0,000070		0,182111	0,093865	0,000003	0,000001
5	BulsoMe10%	0,638248	0,000002	0,003845	0,182111		0,722281	0,000243	0,000056
6	BulsoMe15%	0,815306	0,000006	0,009860	0,093865	0,722281		0,000707	0,000163
7	BulsoEnzima	0,032984	0,105290	0,344614	0,000003	0,000243	0,000707		0,530929
8	BulsoAcetilada	0,012978	0,329375	0,128692	0,000001	0,000056	0,000163	0,530929	

Tabela A4.4 –E’ (30°C)(MPa) – Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 1397,9	{2} 1104,3	{3} 1266,6	{4} 1505,8	{5} 1396,9	{6} 1487,8	{7} 1234,6	{8} 1194,9
1	Iso1005		0,009920	0,223596	0,247472	0,991580	0,361092	0,072976	0,065039
2	BulsoBruta	0,009920		0,179806	0,000793	0,013468	0,001830	0,212482	0,448478
3	BulsoMe 2%	0,223596	0,179806		0,031843	0,247569	0,055290	0,756114	0,547413
4	BulsoMe 5%	0,247472	0,000793	0,031843		0,270390	0,853845	0,004644	0,006718
5	BulsoMe10 %	0,991580	0,013468	0,247569	0,270390		0,380525	0,093294	0,078281
6	BulsoMe 15%	0,361092	0,001830	0,055290	0,853845	0,380525		0,011628	0,013367
7	BulsoAcetilada	0,072976	0,212482	0,756114	0,004644	0,093294	0,011628		0,699643
8	BulsoEnzima	0,065039	0,448478	0,547413	0,006718	0,078281	0,013367	0,699643	

Tabela A4.5 –E’ (E’’máx)(MPa) – Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 647,69	{2} 473,86	{3} 595,74	{4} 718,77	{5} 639,39	{6} 663,10	{7} 522,33	{8} 602,76
1	Iso1005		0,000165	0,197996	0,046987	0,819958	0,672822	0,000729	0,263544
2	BulsoBruta	0,000165		0,010286	0,000002	0,000459	0,000103	0,214286	0,007052
3	BulsoMe 2%	0,197996	0,010286		0,004387	0,298179	0,113574	0,064964	0,874338
4	BulsoMe 5%	0,046987	0,000002	0,004387		0,037260	0,135441	0,000003	0,006751
5	BulsoMe10 %	0,819958	0,000459	0,298179	0,037260		0,538557	0,002431	0,381079
6	BulsoMe 15%	0,672822	0,000103	0,113574	0,135441	0,538557		0,000430	0,154312
7	BulsoAcetilada	0,000729	0,214286	0,064964	0,000003	0,002431	0,000430		0,044571
8	BulsoEnzima	0,263544	0,007052	0,874338	0,006751	0,381079	0,154312	0,044571	

Tabela A4.6 –E’ (tanδ máx)(MPa) – Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 69,364	{2} 177,88	{3} 223,22	{4} 247,68	{5} 236,49	{6} 195,36	{7} 193,51	{8} 278,77
1	Iso1005		0,000125	0,000001	0,000000	0,000000	0,000006	0,000002	0,000000
2	BulsoBruta	0,000125		0,102605	0,007380	0,027488	0,491549	0,506133	0,000892
3	BulsoMe 2%	0,000001	0,102605		0,316740	0,600860	0,276161	0,211607	0,048369
4	BulsoMe 5%	0,000000	0,007380	0,316740		0,615284	0,025267	0,011456	0,205808
5	BulsoMe10 %	0,000000	0,027488	0,600860	0,615284		0,088097	0,052981	0,103651
6	BulsoMe 15%	0,000006	0,491549	0,276161	0,025267	0,088097		0,931323	0,002682
7	BulsoAcetilada	0,000002	0,506133	0,211607	0,011456	0,052981	0,931323		0,001125
8	BulsoEnzima	0,000000	0,000892	0,048369	0,205808	0,103651	0,002682	0,001125	

Tabela A4.7 –E' (130°C) – Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 16,676	{2} 48,773	{3} 68,413	{4} 72,988	{5} 66,910	{6} 56,420	{7} 59,110	{8} 94,137
1	Iso1005		0,000158	0,000000	0,000000	0,000000	0,000003	0,000000	0,000000
2	BulsoBruta	0,000158		0,022520	0,002553	0,024124	0,321136	0,151918	0,000008
3	BulsoMe 2%	0,000000	0,022520		0,532283	0,843872	0,124948	0,195468	0,003854
4	BulsoMe 5%	0,000000	0,002553	0,532283		0,368403	0,019474	0,028977	0,007177
5	BulsoMe10 %	0,000000	0,024124	0,843872	0,368403		0,146178	0,233225	0,001359
6	BulsoMe 15%	0,000003	0,321136	0,124948	0,019474	0,146178		0,677121	0,000038
7	BulsoAcetilada	0,000000	0,151918	0,195468	0,028977	0,233225	0,677121		0,000037
8	BulsoEnzima	0,000000	0,000008	0,003854	0,007177	0,001359	0,000038	0,000037	

Tabela A4.8 –E' (160°C) – Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 16,130	{2} 45,723	{3} 63,493	{4} 67,730	{5} 63,208	{6} 52,532	{7} 43,072	{8} 86,357
1	Iso1005		0,000027	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000007	0,000000
2	BulsoBruta	0,000027		0,010822	0,000800	0,007733	0,270027	0,639283	0,000001
3	BulsoMe 2%	0,000000	0,010822		0,469773	0,962610	0,081419	0,001197	0,001585
4	BulsoMe 5%	0,000000	0,000800	0,469773		0,401759	0,008303	0,000025	0,003477
5	BulsoMe10 %	0,000000	0,007733	0,962610	0,401759		0,067656	0,000568	0,000756
6	BulsoMe 15%	0,000000	0,270027	0,081419	0,008303	0,067656		0,075511	0,000008
7	BulsoAcetilada	0,000007	0,639283	0,001197	0,000025	0,000568	0,075511		0,000000
8	BulsoEnzima	0,000000	0,000001	0,001585	0,003477	0,000756	0,000008	0,000000	

Tabela A4.9 – Intensidade de tanδ máx – Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} ,82580	{2} ,53700	{3} ,50300	{4} ,52060	{5} ,51700	{6} ,56225	{7} ,50300	{8} ,42300
1	Iso1005		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	BulsoBruta	0,000000		0,232710	0,515371	0,448859	0,340734	0,183725	0,000404
3	BulsoMe 2%	0,000000	0,232710		0,485413	0,594890	0,031725	1,000000	0,008223
4	BulsoMe 5%	0,000000	0,515371	0,485413		0,875945	0,080395	0,421295	0,000630
5	BulsoMe10 %	0,000000	0,448859	0,594890	0,875945		0,072086	0,545242	0,001372
6	BulsoMe 15%	0,000000	0,340734	0,031725	0,080395	0,072086		0,015815	0,000017
7	BulsoAcetilada	0,000000	0,183725	1,000000	0,421295	0,545242	0,015815		0,003652
8	BulsoEnzima	0,000000	0,000404	0,008223	0,000630	0,001372	0,000017	0,003652	

Tabela A4.10 – Tg (temperatura em tanδ máx) – Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 88,384	{2} 81,577	{3} 81,303	{4} 82,174	{5} 82,990	{6} 80,063	{7} 82,372	{8} 76,637
1	Iso1005		0,000020	0,000012	0,000010	0,000131	0,000000	0,000008	0,000000
2	BulsoBruta	0,000020		0,852429	0,650036	0,308766	0,276258	0,533611	0,002284
3	BulsoMe 2%	0,000012	0,852429		0,509394	0,226526	0,370398	0,404334	0,003635
4	BulsoMe 5%	0,000010	0,650036	0,509394		0,500909	0,089392	0,856058	0,000255
5	BulsoMe10 %	0,000131	0,308766	0,226526	0,500909		0,028516	0,595452	0,000088
6	BulsoMe 15%	0,000000	0,276258	0,370398	0,089392	0,028516		0,055506	0,018560
7	BulsoAcetilada	0,000008	0,533611	0,404334	0,856058	0,595452	0,055506		0,000118
8	BulsoEnzima	0,000000	0,002284	0,003635	0,000255	0,000088	0,018560	0,000118	

Tabela A4.11 – E’’máx (MPa)– Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 229,95	{2} 167,63	{3} 200,42	{4} 232,41	{5} 209,25	{6} 220,79	{7} 174,32	{8} 175,84
1	Iso1005		0,000015	0,017713	0,809506	0,064032	0,399278	0,000005	0,000092
2	BulsoBruta	0,000015		0,018427	0,000009	0,002148	0,000191	0,557620	0,533375
3	BulsoMe 2%	0,017713	0,018427		0,010912	0,474632	0,106475	0,028965	0,070412
4	BulsoMe 5%	0,809506	0,000009	0,010912		0,039930	0,287293	0,000003	0,000053
5	BulsoMe10 %	0,064032	0,002148	0,474632	0,039930		0,315309	0,002282	0,011007
6	BulsoMe 15%	0,399278	0,000191	0,106475	0,287293	0,315309		0,000129	0,001079
7	BulsoAcetilada	0,000005	0,557620	0,028965	0,000003	0,002282	0,000129		0,893715
8	BulsoEnzima	0,000092	0,533375	0,070412	0,000053	0,011007	0,001079	0,893715	

Tabela A4.12 – Temperatura (E’’máx) (°C)– Compósito Bucha/Resina Poliéster Isoftálica

Cell No.	Material	{1} 69,012	{2} 68,377	{3} 67,637	{4} 67,530	{5} 68,572	{6} 65,640	{7} 68,085	{8} 64,413
1	Iso1005		0,598523	0,259213	0,163260	0,691362	0,004960	0,356973	0,000709
2	BulsoBruta	0,598523		0,583423	0,483837	0,876361	0,037540	0,802441	0,006401
3	BulsoMe 2%	0,259213	0,583423		0,929367	0,459577	0,121579	0,700798	0,023115
4	BulsoMe 5%	0,163260	0,483837	0,929367		0,349865	0,096471	0,579203	0,014864
5	BulsoMe10 %	0,691362	0,876361	0,459577	0,349865		0,017582	0,647382	0,002642
6	BulsoMe 15%	0,004960	0,037540	0,121579	0,096471	0,017582		0,028669	0,334262
7	BulsoAcetilada	0,356973	0,802441	0,700798	0,579203	0,647382	0,028669		0,003872
8	BulsoEnzima	0,000709	0,006401	0,023115	0,014864	0,002642	0,334262	0,003872	

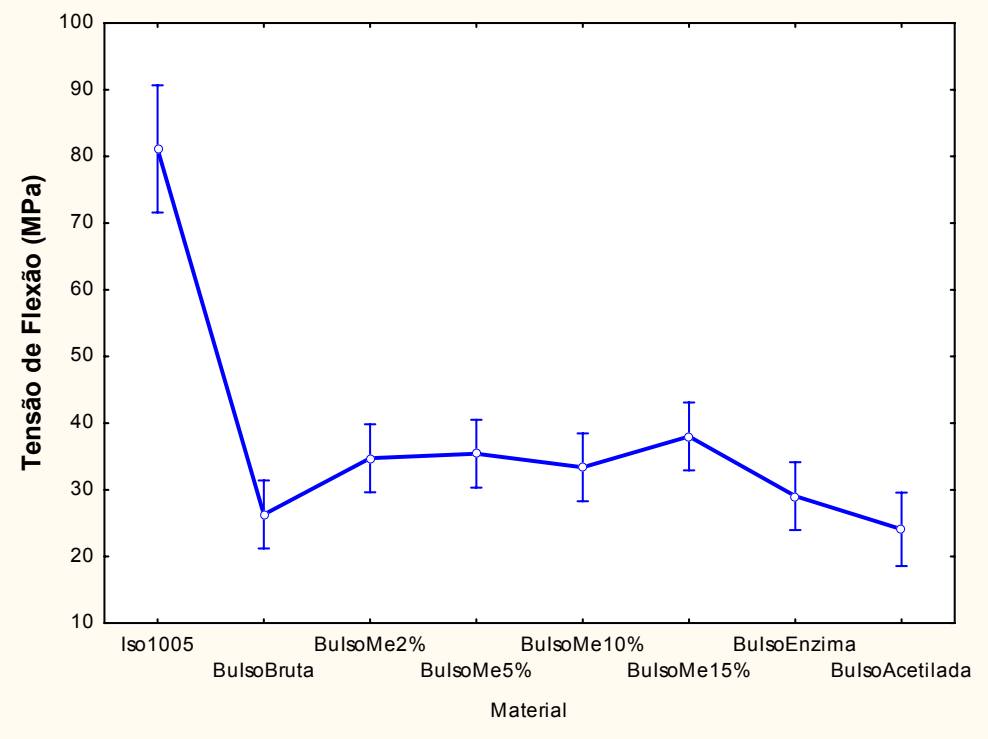


Figura A4.1- Tensão máxima de flexão (MPa) em função do tipo de compósito.(compósito bucha/poliéster).

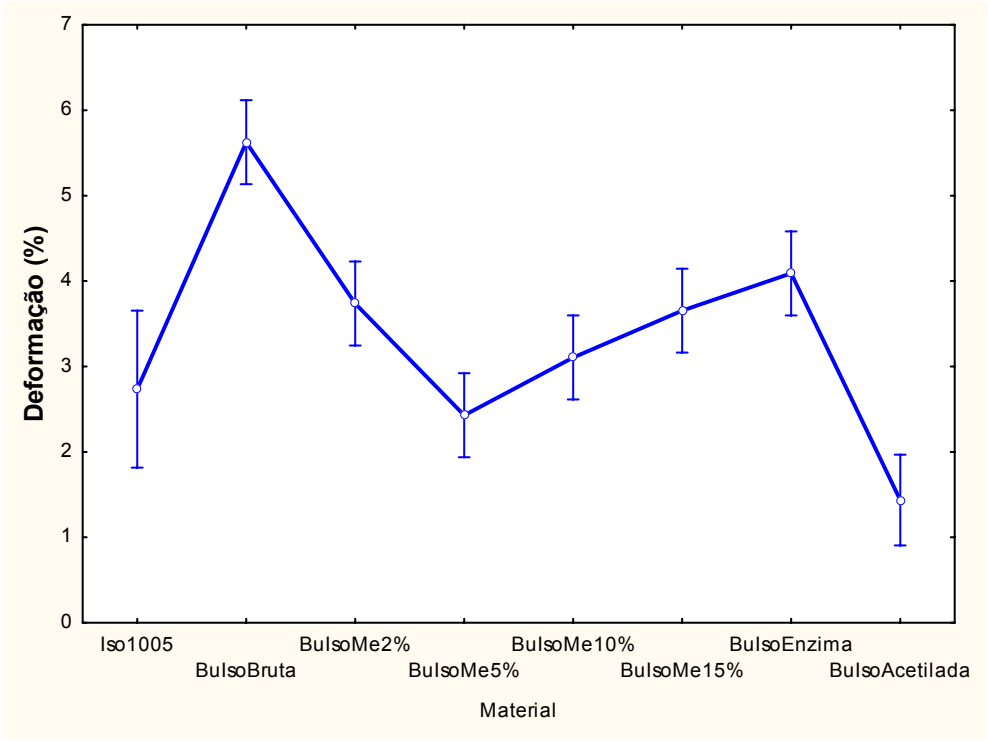


Figura A4.2- Deformação (%) em função do tipo de compósito.(compósito bucha/poliéster).

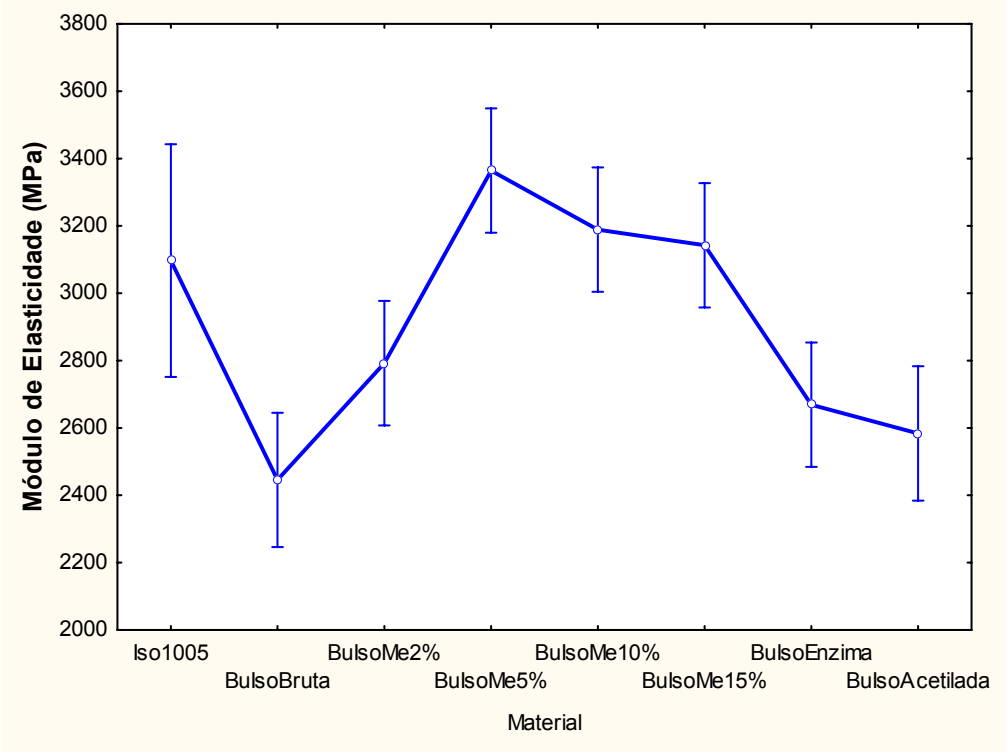


Figura A4.3- Módulo de Elasticidade (MPa) em função do tipo de compósito.(compósito bucha/poliéster).

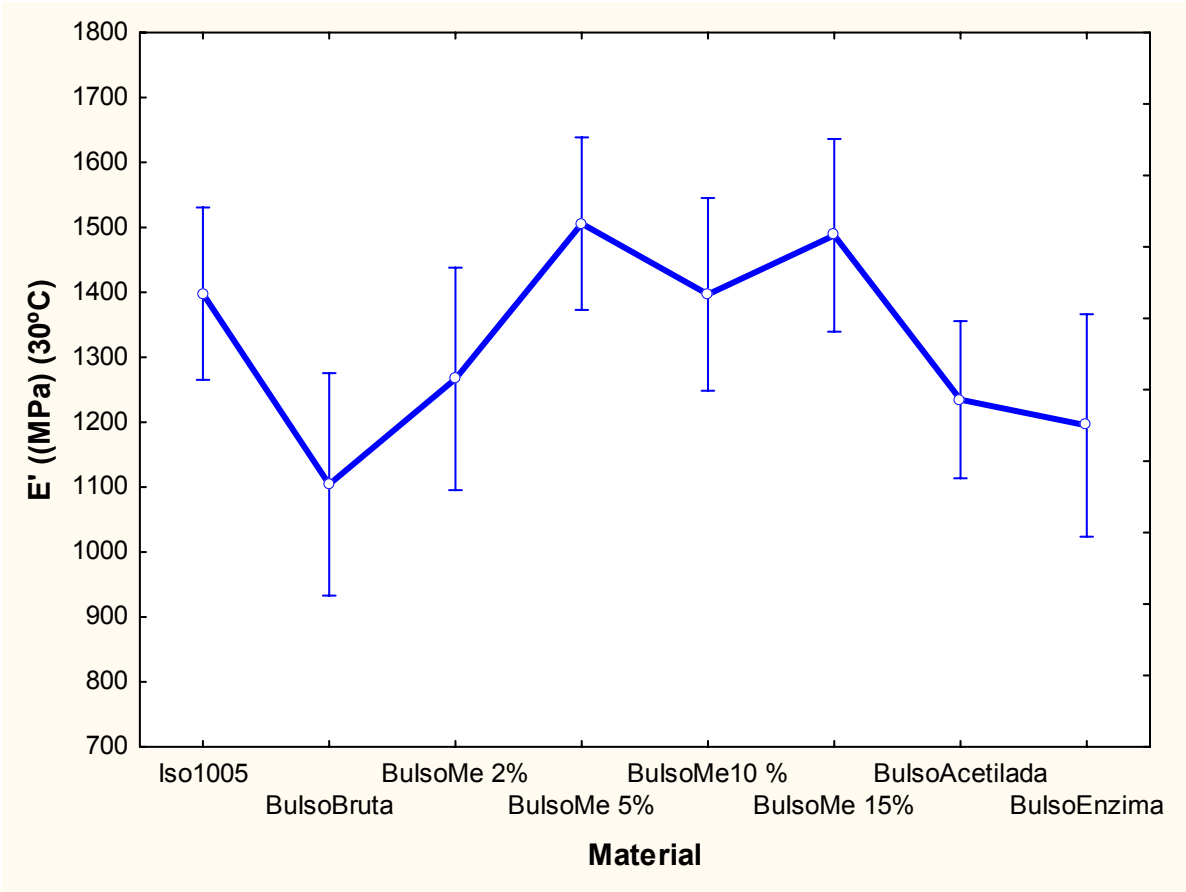


Figura A4.4- E’ (30ºC) (MPa) em função do tipo de material (compósito bucha/poliéster).

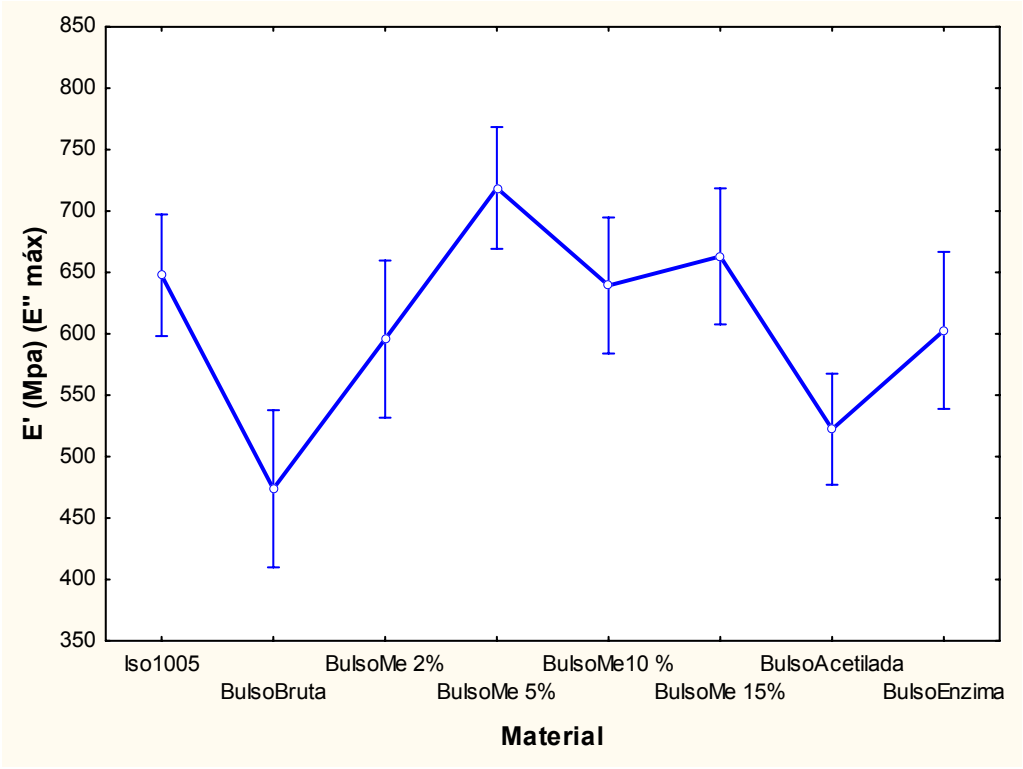


Figura A4.5- E’ (E’’máx) (MPa) em função do tipo de material (compósito bucha/poliéster).

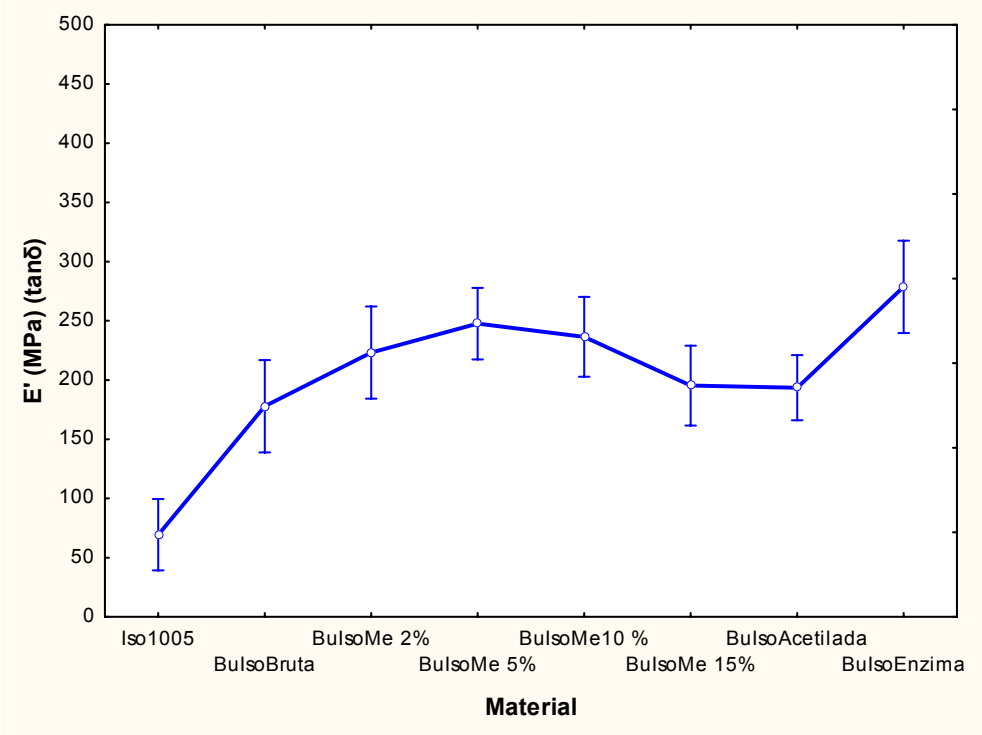


Figura A4.6- E’ (tanδ máx) (MPa) em função do tipo de material (compósito bucha/poliéster).

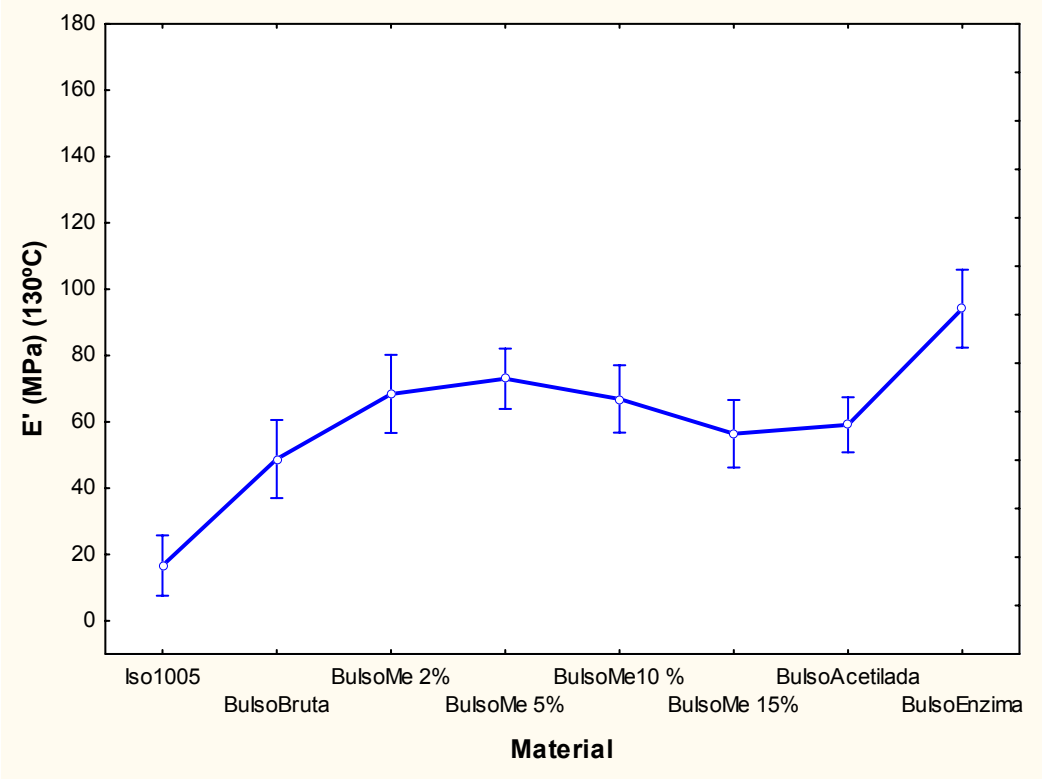


Figura A4.7- E’ (130^{o}C) (MPa) em função do tipo de material (compósito bucha/poliéster).

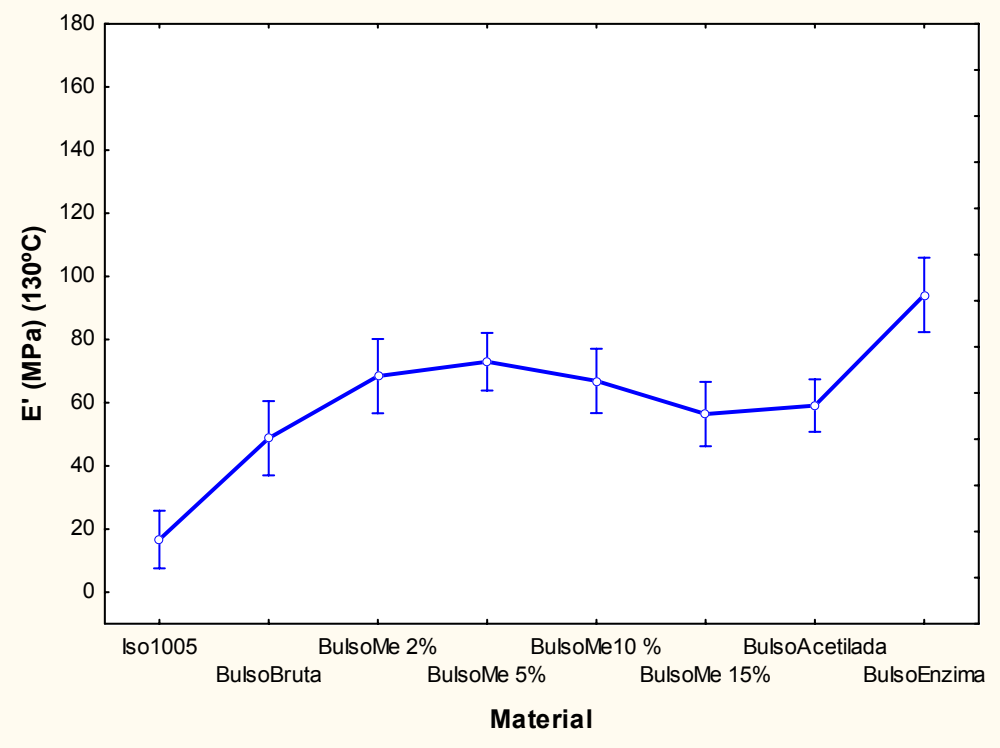


Figura A4.8- E’ (160^{o}C) (MPa) em função do tipo de material (compósito bucha/poliéster).

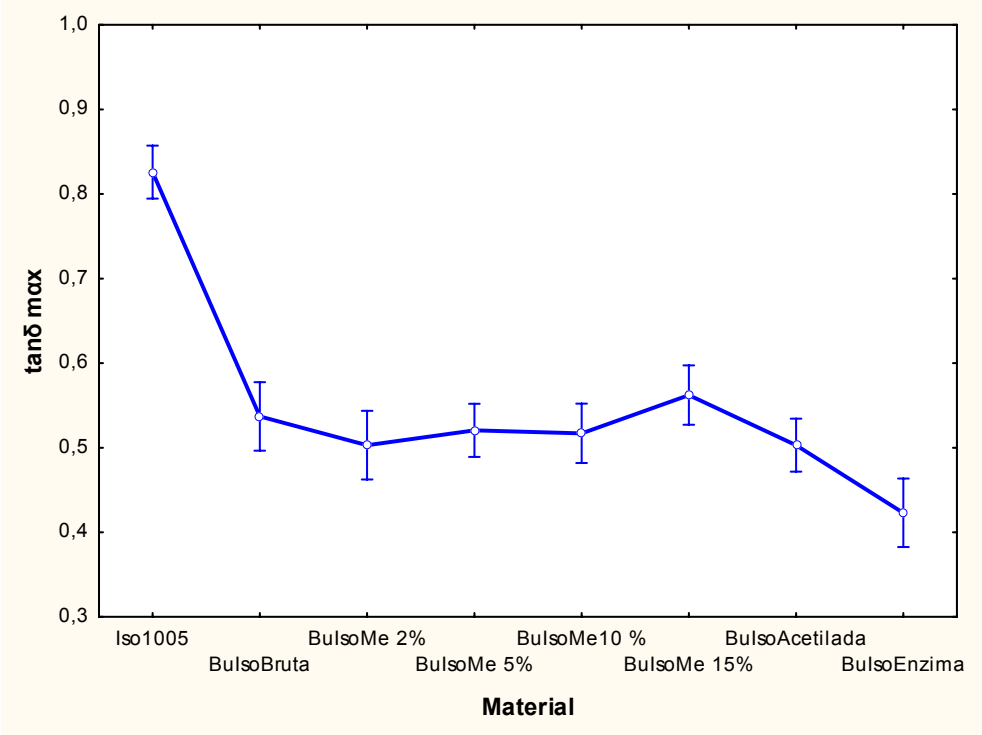


Figura A4.9- Intensidade de tanδ em função do tipo de material (compósito bucha/poliéster).

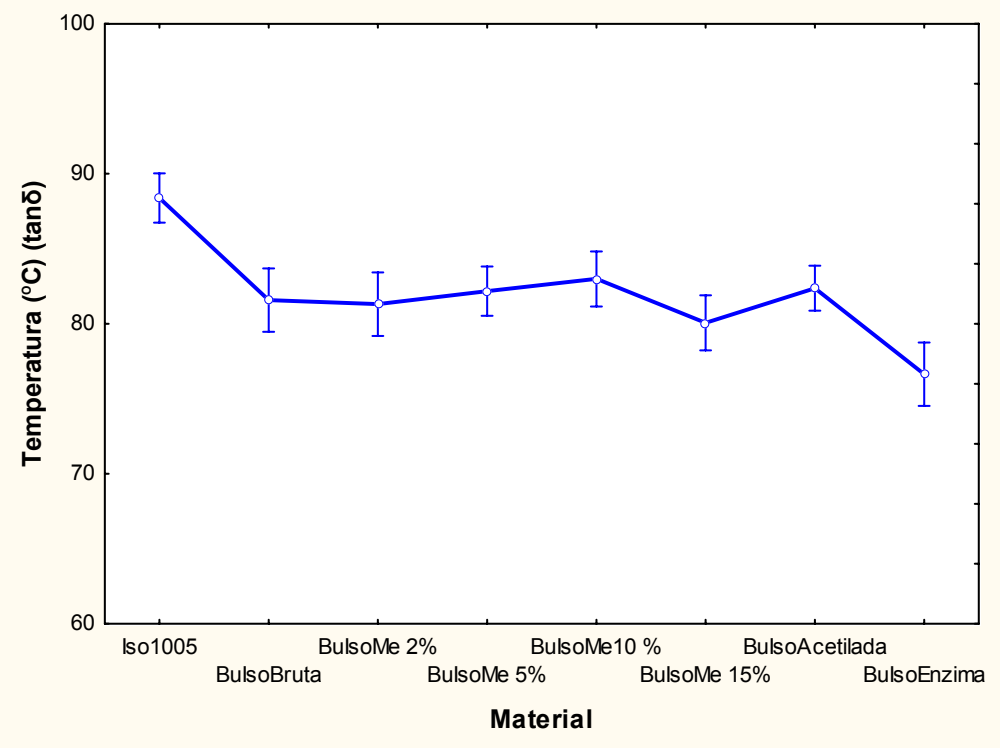


Figura A4.10- Tg (tanδ máx) em função do tipo de material (compósito bucha/poliéster).

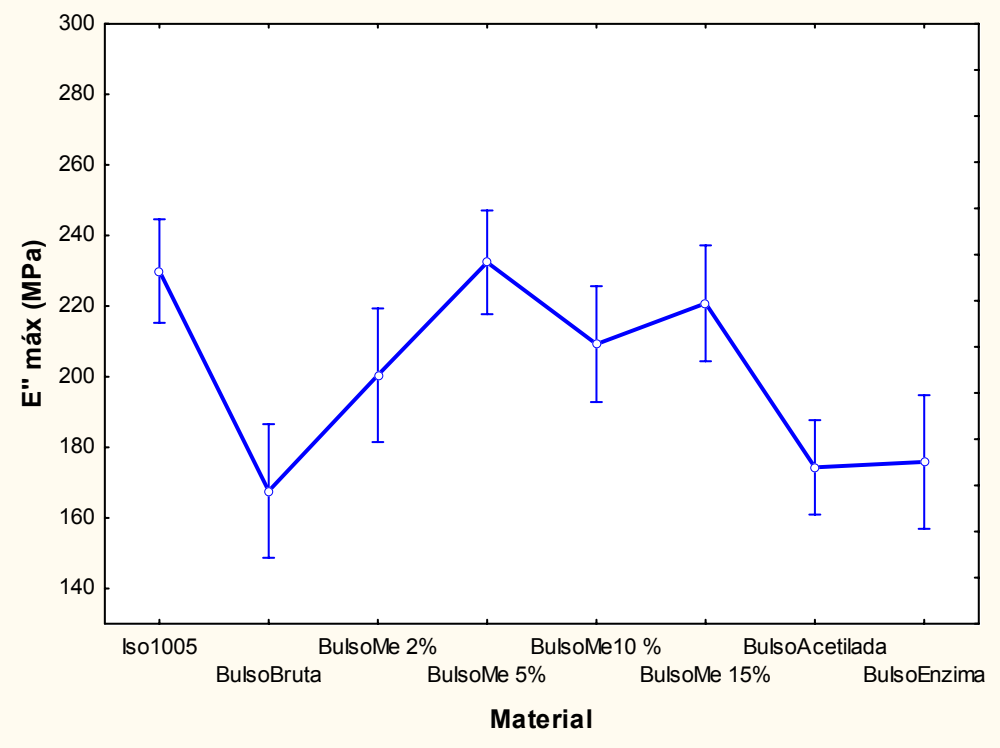


Figura A4.11- E'' máx (MPA) em função do tipo de material (compósito bucha/poliéster).

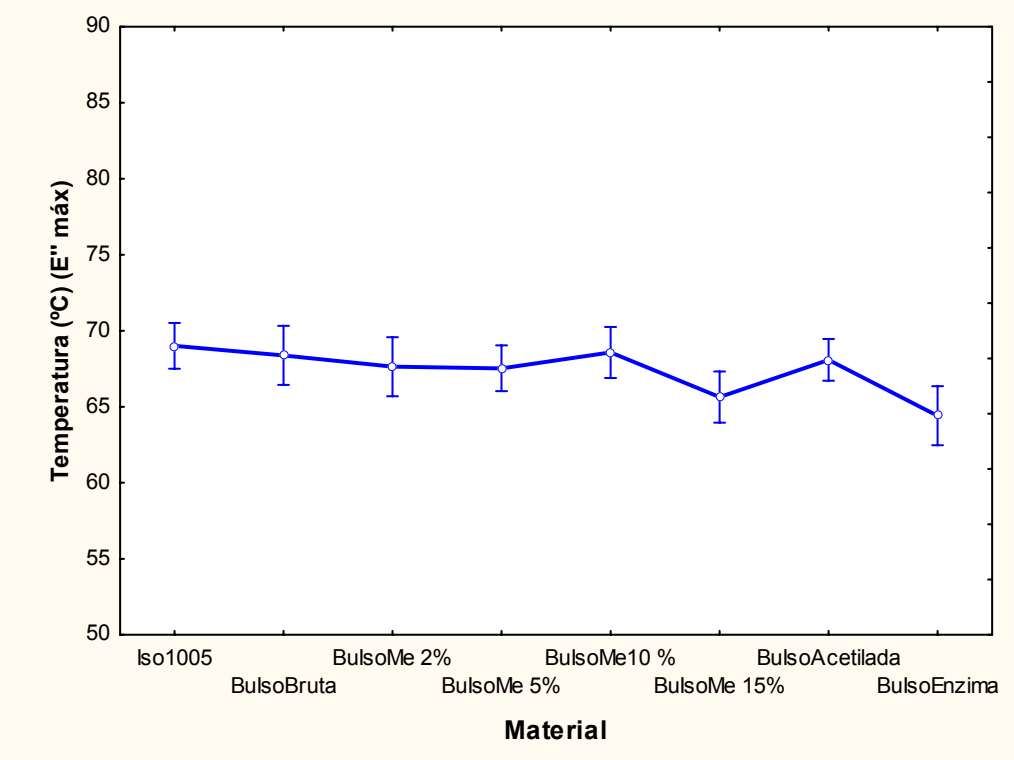


Figura A4.12-Temperatura (E'' máx) (^{o}C) em função do tipo de material (compósito bucha/poliéster).

Anexo 5

Energia de Ativação levantada para as fibras de Curauá e piaçava

As Figuras apresentadas neste anexo mostram a regressão obtida para os pontos experimentais das fibras de curauá e piaçava.

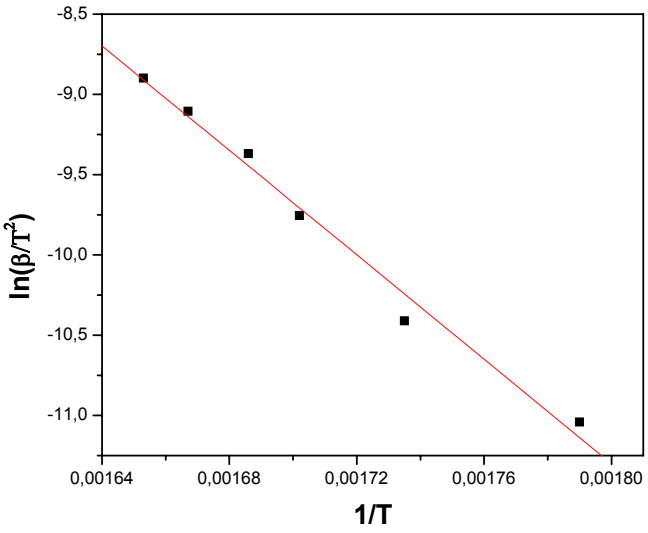


Figura A5.1- Procedimento de determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger (1957)-Tp1-Piaçava.

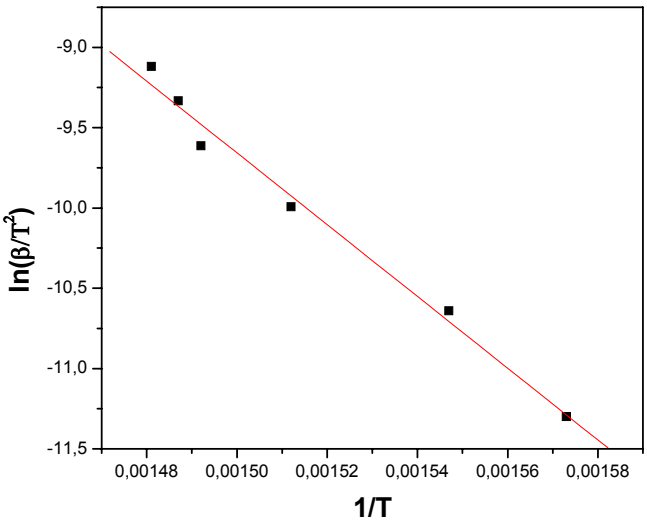


Figura A5.2- Procedimento de determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger (1957)-Tp2-Piaçava.

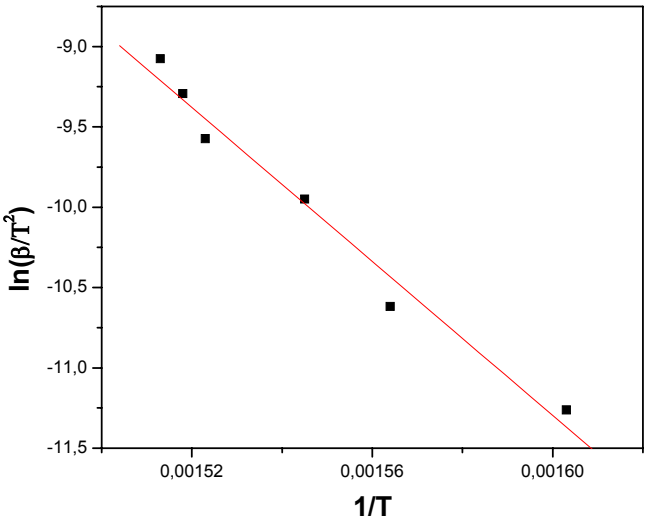


Figura A5.3- Procedimento de determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger (1957)-Curauá.

Anexo 6

Tabela 6.1-Efeito dos Tratamentos nas Propriedades Mecânicas de Flexão dos Compósitos.

Amostra	**Resistência à Flexão (MPa)**	**Deformação (%)**	**Módulo de Elasticidade (MPa)**
Piaçava Iso 1005 Me2%	---	DES**	DES
Piaçava Iso 1005 Me5%	AES*	---	AES
Piaçava Iso 1005 Me10%	---	---	---
Piaçava Iso 1005 Me15%	---	---	---
Piaçava Iso 1005 Me15+Ac3h	---	DES	---
CurauáEpóxi Me2%+escova	---	---	NA***
CurauáEp Escova+Me2%	---	---	NA
CurauáEpóxi Me5%+escova	---	---	NA
CurauáEpóxi Escova+Me5%	---	---	NA
CurauáEpóxi Enzima+Escova	---	---	NA
CurauáEpóxi Escova+Enzima	---	---	NA
Curauá Iso 1015 Me2%+escova	---	DES	AES
Curauá Iso 1015 Me2%+escova	---	DES	---
Curauá Isso 1015 Me5%+escova	---	DES	---
Curauá Iso 1015 Enzima+Escova	---	DES	---
Curauá Iso1015 Escova+enzima	---	DES	---

* AES- Aumento Estatisticamente Significativo;
** DES- Decréscimo Estatisticamente Significativo;
*** NA- Não Avaliado.

Tabela 6.2-Efeito dos Tratamentos nas Propriedades Mecânicas de Flexão dos Compósitos.

Amostra	**Resistência à Flexão (MPa)**	**Deformação (%)**	**Módulo de Elasticidade (MPa)**
Bucha Epóxi Me2%	---	DES	---
Bucha Epóxi Me5%	---	DES	AES
Bucha Epóxi Me10%	---	DES	AES
Bucha Epóxi Me15%	AES	DES	AES
Bucha Epóxi Enzima	---	DES	---
Bucha Epóxi Ac3h	---	DES	---
Bucha Iso 1005 Me2%	AES	DES	AES
Bucha Iso 1005 Me5%	AES	DES	AES
Bucha Iso 1005 Me10%	AES	DES	AES
Bucha Iso 1005 Me15%	AES	DES	AES
Bucha Iso 1005 Enzima	---	---	---
Bucha Iso 1005 Ac3h	---	---	---

* AES- Aumento Estatisticamente Significativo;
** DES- Decréscimo Estatisticamente Significativo;
*** NA- Não Avaliado.