

MIRTÂNIA ANTUNES LEÃO

**FIBRAS DE LICURI: UM REFORÇO ALTERNATIVO DE
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM – da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof^ª.dra. Eve Maria Freire de Aquino.

Co-orientadora: Prof^ª.dra. Djane Santiago de Jesus.

Natal
2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA – PPGEM**

TERMO DE APROVAÇÃO

MIRTÂNIA ANTUNES LEÃO

**FIBRAS DE LICURI: UM REFORÇO VEGETAL ALTERNATIVO DE
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM – da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito parcial para a obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA,

tendo sido aprovada em sua forma final.

Banca Examinadora

Prof^ª.dra. Eve Maria Freire de Aquino – Orientadora

Prof^ª.dra. Djane Santiago de Jesus – Co-orientadora

Prof. Dr. Raimundo Carlos Silvério Freire Júnior – Membro interno

Prof. Dr. Ricardo Fernandes Carvalho – Membro externo

Natal, Setembro de 2008.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que sempre me deu energia para continuar em frente.

Aos meus filhos Leonardo e Paulo que entendem que todos os caminhos possuem obstáculos e que me ajudam na retirada de cada um deles.

À Dra. Eve Maria Freire de Aquino, professora orientadora, pela socialização de seu conhecimento.

À Dra. Djane Santiago de Jesus, professora co-orientadora, por ter aceitado trilhar comigo este novo caminho.

Ao amigo Professor Antônio Pedro Gonçalves Gouvêa pelo companheirismo e disponibilidade.

À amiga Dra. Maria do Carmo Basto por estar sempre ao meu lado nas horas de difíceis.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFET-BA pelo investimento na qualificação de seus professores.

Ao Professor Rui Pereira Santana, ex-diretor do CEFET-BA pela realização do convênio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM), através do convênio CEFET-BA e UFRN, por fazer acontecer o curso.

À Dra. Núbia Moura Ribeiro da Coordenação de Pós-Graduação e Pesquisa do CEFET-BA pela presteza no atendimento a todas as solicitações.

Às Dras. Maria do Carmo Rangel Santos Varela, Heloysa Andrade e Maria Luiza Correia pela utilização dos laboratórios de ensaio da UFBA.

À engenheira Josiane Dantas pela utilização do laboratório de ensaio do SENAI/CIMATEC

Aos amigos e companheiros Dr.Elias Ramos, Dr.Anderson Leite, Dr.Marcus Navarro, Msr. Eduardo Marinho e Dra.Maria Dorotéia Costa Sobral pela torcida incondicional.

Mas, principalmente, aos companheiros Célia Cristina Pinto Souza, Francisco José Brito Duarte, Pollyana Silva Melo, Paulo Henrique Araújo e Simone Pereira de Lima pela ajuda na realização dos ensaios.

*“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência.
E para se chegar, onde quer que seja,
aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão.
É preciso, antes de tudo, querer.”*
(Amyr Klink)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGRAS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
INTRODUÇÃO	13
JUSTIFICATIVA	16
OBJETIVOS	18
OBJETIVO GERAL	18
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
CAPÍTULO 1	19
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - FIBRAS	19
1.1 DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS TÊXTEIS	19
1.1.1 Histórico	19
1.1.2 Fibras Naturais	22
CAPÍTULO 2	35
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – MATRIZES POLIMÉRICAS	35
2.1 DEFINIÇÃO DE MATRIZES POLIMÉRICAS	35
2.2 CLASSIFICAÇÃO DE MATRIZES POLIMÉRICAS	36
2.2.1 Matrizes Termoplásticas e Termofixas	36
2.2.2 Resina Poliéster	38
CAPÍTULO 3	40
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – MATERIAIS COMPÓSITOS	40
3.1 DEFINIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS	40
3.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	43
3.2.1 Características dos Compósitos Poliméricos	44
3.2.2 Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Naturais	45
3.3 INFLUÊNCIA DA INTERFACE NAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS	46
3.4 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	47
CAPÍTULO 4	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49

4.1	MATERIAIS	49
4.2	MÉTODOS.....	51
4.2.1	Caracterização das Fibras de Licuri	51
4.2.2	Ensaio Mecânicos nos Compósitos Laminares	65
CAPÍTULO 5		68
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE LICURI	68
5.2	COMPÓSITO REFORÇADO COM FIBRAS DE LICURI.....	86
5.2.1	Microestrutura do Compósito Reforçado com Fibras de Licuri	86
5.2.2	Ensaio de Tração Uniaxial Longitudinal no Compósito	88
5.2.3	Ensaio de Tração Uniaxial Transversal no Compósito	91
5.2.3	Ensaio de Flexão em Três Puntos no Compósito	93
CAPÍTULO 6		98
6.	CONCLUSÕES	98
CAPÍTULO 7		100
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolução do Mercado Mundial de Fibras Têxteis	21
Figura 1.2: Estrutura da Fibras Vegetal.....	24
Figura 1.3: Fibras de Côco.	27
Figura 1.4: Fibras de Juta.	28
Figura 1.5: Árvore que dá origem à fibra de Rami.	29
Figura 1.6: Fibras de Rami.	29
Figura 1.7: Planta do Sisal.....	30
Figura 1.8: Árvore de Licuri (<i>Syagrus coronata</i>)	31
Figura 1.9: Árvore de Licuri (<i>Syagrus coronata</i>)	32
Figura 1.10 (a) e (b): Frutos do <i>Syagrus coronata</i>	33
Figura 1.11: Fibras do Licuri.	33
Figura 1.12: Fibras de Curuauá prontas para impregnação em plástico reforçado.....	34
Figura 3.1: Compósito Particulado	41
Figura 3.2: Exemplo de Arranjo de Fibras em Matriz para Compósitos Fibrosos	42
Figura 3.3: Compósito Laminado	43
Figura 4.1: Confecção do Tecido de Fibras de Licuri	50
Figura 4.2 (a) e (b): Tecido de Fibra de Licuri.	50
Figura 4.3: Ensaio para a Determinação da Densidade Volumétrica	52
Figura 4.4: Ensaio para a Determinação do Teor de Umidade.....	53
Figura 4.5 (a) e (b): Ensaio para a Determinação do Teor de Solúveis em Água Fria	55
Figura 4.6 (a) e (b): Ensaio para a Determinação do Teor de Extrativos.....	57
Figura 4.7 (a) e (b): Ensaio para a Determinação do Teor de Cera.	58
Figura 4.8: Ensaio para a Determinação do Teor de Cera.....	59
Figura 4.9: Ensaio para a Determinação do Teor de Lignina.	60
Figura 4.10 (a) e (b): Ensaio para a Determinação do Teor Lignina.	60
Figura 4.11 (a) e (b): Ensaio para a Determinação do Teor de Celulose.	62
Figura 4.12: Corpo de prova com uma única fibra de licuri.....	65
Figura 4.13: Ensaio de Tração: (a) conjunto afixado a máquina; (b) ensaio de tração em uma fibra de licuri.	65
Figura 4.14: Máquina para os ensaios de tração uniaxial e flexão em quatro pontos.....	67
Figura 5.1: Morfologia da fibra de licuri: (a) fibra com muitos resíduos de folha aderidos à superfície; (b) fibra lavada em água corrente e seca em estufa a 60°C.....	69

Figura 5.2 (a) e (b): Fibra com parte da cutícula de cera retirada.....	69
Figura 5.3: Fibra livre de cera observada longitudinalmente: (a) epiderme; (b) epiderme com formação de estômato.	70
Figura 5.4: Fibra com parte da epiderme retirada.....	70
Figura 5.5 (a) e (b): Fibra livre de cera e epiderme e observada longitudinalmente.	71
Figura 5.6 (a) e (b): Fibra livre de cera e epiderme e observada transversalmente.	71
Figura 5.7: Perfil do Difratoograma do Licuri.....	72
Figura 5.8: Curva Termogravimétrica da fibra de licuri verde.....	74
Figura 5.9: Curva Termogravimétrica da fibra de licuri seca.....	75
Figura 5.10: Curva Térmica Diferencial da fibra de licuri seca.	77
Figura 5.11: Curva Térmica Diferencial da fibra de licuri verde.	77
Figura 5.12: Curva de absorção de água da fibra de licuri.....	83
Figura 5.13: Diagrama tensão versus deformação – Tração uniaxial da fibra de licuri.....	84
Figura 5.14: Microestrutura do Compósito – (a) Seção longitudinal da placa; (b) Seção transversal da placa	87
Figura 5.15: Diagrama Tensão x Deformação – Tração uniaxial longitudinal.	89
Figura 5.16: Corpo de prova fraturado na tração uniaxial longitudinal.....	90
Figura 5.17: Diferentes características da fratura final – Tração uniaxial longitudinal.....	90
Figura 5.18: Microfissuração transversal na matriz – Tração uniaxial longitudinal.	91
Figura 5.19: Diagrama Tensão x Deformação – Tração uniaxial transversal.	92
Figura 5.20: Fratura plana obtida nos ensaios de tração uniaxial transversal.	93
Figura 5.21: Ondulações nas fibras originando regiões ricas em resina e fibras.....	94
Figura 5.22: Diagrama Tensão x Deflexão – Flexão em três pontos.....	95
Figura 5.23: Fratura total da resina sem rompimento das fibras de licuri – Flexão em três pontos.	95
Figura 5.24: Corpo de prova fraturado no ensaio de flexão em três pontos.....	96
Figura 5.25: Curvatura sofrida pelo corpo de prova no ensaio de flexão em três pontos.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Classificação Geral das Fibras Têxteis	20
Tabela 1.2: Consumo de Fibras Têxteis no Brasil – 1995	21
Tabela 2.1: Ácidos e Glicóis Usados na Fabricação de Resina Poliéster	39
Tabela 3.1: Propriedades Físicas e Mecânicas de Fibras Vegetais e de Vidro.....	46
Tabela 5.1: Estudo Comparativo das Curvas Termogravimétricas das Fibras de licuri verde e seca.....	75
Tabela 5.2: Composição da Fibra de licuri.....	78
Tabela 5.3: Composição da Fibra de licuri Comparada com às Diversas fibras Vegetais.....	79
Tabela 5.4: Comparação do Teor de Cera de algumas Fibras Vegetais e da Fibra de Licuri	80
Tabela 5.5: Variação dos Diâmetros das Fibras de licuri.....	81
Tabela 5.6: Massa Específica da Fibra de Licuri.....	82
Tabela 5.7: Massa específica de algumas Fibras vegetais Comparadas a Fibra de licuri	82
Tabela 5.8: Percentual de Absorção de Água da Fibra de Licuri	83
Tabela 5.9: Absorção de Água de algumas fibras Vegetatis e a Fibra de Licuri.....	84
Tabela 5.10: Propriedades Mecânicas dos corpos de Prova submetidos à Tração Uniaxial.....	85
Tabela 5.11: Estudo comparativo entre as propriedades Físicas e mecânicas das Principais Fibras Usadas nos Compósitos Poliméricos e a Fibra de Licuri.....	86
Tabela 5.12: Estudo comparativo (variação percentual) entre os resultados de tração e flexão do compósito reforçado com fibras de licuri.	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CRFL – Compósito Reforçado com Fibras de Licuri

CP'S – Corpos de prova

CP – Corpo de prova

ET – Ensaio de tração uniaxial

IPT – Instituto de Pesquisa e Tecnologia

E – Módulo de elasticidade longitudinal

PP – Polipropileno

PE – Polietileno

TAPPI – Technical Association of Pulp and Paper Industry

τ – Tensão de Cisalhamento

σ – Limite de resistência à tração

ϵ – Deformação longitudinal de ruptura

RESUMO

Esta investigação baseia-se, em princípio, na busca de reforços naturais alternativos aos compósitos poliméricos, também denominados de plásticos reforçados. Neste sentido, o presente trabalho de pesquisa se inicia com um completo estudo de caracterização micro estrutural da **fibra de licuri**, essa como proposta alternativa de reforço aos compósitos poliméricos. A fibra de licuri é abundante na flora do estado da Bahia e originária da palmeira denominada Syagrus Coronata – (Martius) Beccari. Em seguida, foi realizado um estudo do desenvolvimento de um compósito laminar somente a base de fibras de licuri, de forma a se conhecer o comportamento da fibra quando impregnada com resina termofixa. O compósito foi desenvolvido na forma de estrutura laminar (placa com uma única lâmina de reforço) e fabricado industrialmente. A lâmina de reforço é de um tecido unidirecional de fibras de licuri confeccionado em um tear manual. O compósito tem em sua estrutura resina poliéster ortofitálica (insaturada) reforçada somente com fibras de licuri. O estudo da caracterização da fibra teve como base a determinação das propriedades físicas, químicas e de constituição. As mesmas foram realizadas através dos ensaios de: tração uniaxial, análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de difração de raios X (RDX), análises térmicas (TG e DTA), além da análise química das fibras. Com relação às propriedades mecânicas de resistência e rigidez do compósito, estas foram determinadas através dos ensaios de tração uniaxial e flexão em três pontos. Um estudo com o objetivo de conhecer a influência da aderência da interface fibra/matriz, na resposta final do compósito, se fez necessário. Para melhor entendimento do comportamento mecânico do compósito, análises macroscópicas e microscópicas ópticas da fratura foram realizadas.

Palavras-chaves: Compósitos poliméricos laminares, fibras de licuri, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

This research is based, at first, on the seeking of alternatives natural reinforced in place of polymeric composites, also named reinforced plastics. Therein, this work starts with a whole **licuri** fiber micro structural characterization, as alternative proposal to polymeric composites. Licuri fiber is abundant on the Bahia state flora, native from a palm tree called *Syagrus Coronata* – (Martius) Beccari. After, it was done only licuri fiber laminar composite developing studies, in order to know its behavior when impregnated with thermofix resin. The composite was developed in laminar structure shape (plate with a single layer of reinforcement) and produced industrially. The layer of reinforcement is a fabric-fiber unidirectional of licuri up in a manual loom. Their structure was made of polyester resin ortofitálica (unsaturated) only reinforced with licuri fibers. Fiber characterization studies were based on physical chemistry properties and their constitution. It was made by tension, scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (RDX) and thermal analyses (TG and DTA) tests, besides fiber chemistry analyses. Relating their mechanical properties of strength and hardness testing, they were determined through unit axial tension test and flexion in three points. A study in order to know fiber/matrix interface effects, in the final composites results, was required. To better understand the mechanical behavior of the composite, macroscopic and microscopic optical analysis of the fracture was performed.

Keywords: polymeric laminar composites, licuri fibers, mechanical properties.

INTRODUÇÃO

Com as aplicações dos materiais tornando-se cada vez mais diversificadas, faz-se necessária pesquisa sobre novos materiais cujas propriedades atendam as expectativas da demanda tecnológica. Estas expectativas levam pesquisadores a buscarem na conjugação de diferentes materiais às características finais desejadas não alcançadas com a utilização de um só material.

Nos dias atuais, a conjugação de propriedades através dos materiais compósitos atingiu tamanha importância que o futuro da aplicação de materiais está baseado no desenvolvimento de novos compósitos, que são materiais constituídos de um sistema de materiais pela mistura ou combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente insolúveis entre si.

Destacando-se por suas propriedades mecânicas específicas (resistência última e módulo elástico por unidade de peso), baixas densidade, fácil conformação e estabilidade dimensional, além da resistividade elétrica, e em alguns casos propriedades anticorrosivas, os compósitos poliméricos têm em sua estrutura macromoléculas formadas a partir de ligações covalentes e coesas entre si por fracas interações intermoleculares. Esta última característica estrutural limita a temperatura de uso dos polímeros, comparando-se com os outros tipos de materiais como no caso dos materiais cerâmicos e metálicos, (FARSAKH, 2000 e HERAKOVICH, 1997).

Na maioria das aplicações em forma de compósitos, os polímeros atuam como matriz aglomerante do reforço, estruturando as fibras e filamentos de alta resistência mecânica. É importante o conhecimento a fundo de todas as propriedades físicas, mecânicas e químicas de cada componente que combinadas proporcionarão ao compósito as características desejadas ao produto final.

Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos, com uma ou mais fases contínuas é a interface entre o reforço e a matriz, por ser a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. A região interfacial é a primeira 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. Portanto além das propriedades individuais de cada componente do compósito, a interface deve ser a mais adequada possível para aperfeiçoar a combinação das propriedades envolvidas. A

preocupação com a interface fez com que a tecnologia de fabricação de materiais compósitos desenvolvesse processos e/ou produtos para facilitar a acoplagem dos componentes na região interfacial.

A aplicação estrutural dos materiais compósitos vem crescendo nas últimas décadas em virtude do aperfeiçoamento nos processos de fabricação envolvidos, bem como da concepção de novos “tecidos” de reforço e estruturas laminares (MANDER, 1981; FERNANDO et al., 1988; MARON et al., 1989).

Destaque, também pode ser feito, para o crescimento do uso de compósitos à base de fibras “naturais”, principalmente em elementos estruturais submetidos a pequenos esforços. Isso porque as fibras naturais, em geral, apresentam menores valores nas propriedades mecânicas que as fibras sintéticas, impedindo assim o seu uso em elementos estruturais de médio e de alto desempenho.

A utilização de reforços naturais aos compósitos à base de resinas poliméricas continua sendo um desafio aos pesquisadores dessa classe de materiais. A procura de melhores propriedades físicas, mecânicas e químicas nas fibras naturais levam esses pesquisadores ao estudo de novas espécies que possam atender as exigências cada vez maiores, (MOE et al., 2002; AQUINO et al., 2007).

O presente trabalho de investigação tem como pretensão inicial a busca de novos reforços de origem natural e que possam associar-se de forma compatível às resinas poliméricas na formação de novos materiais compósitos. Neste contexto, a fibra de licuri, abundante no estado da Bahia e originária da palmeira *Syagrus coronata* (Martius) Becari, vem como pretendente a esse desafio.

Algumas informações adicionais sobre a fibra proposta podem ser destacadas. A *Syagrus coronata* (Martius) Becari é conhecida popularmente por Licuri. É uma palmeira nativa do Brasil, que ocorre nos estados de Minas Gerais, Bahia, Sergipe, Alagoas até o Sul de Pernambuco, em regiões de serras e vales. Algumas pesquisas sobre seu poder energético e alimentício são conhecidas, como no caso do Centro Federal de Educação Tecnológica da Bahia CEFET-BA, que desde 1993 realiza pesquisa neste sentido, além do desenvolvimento e melhoria de máquinas e equipamentos para a quebra e beneficiamento licuri, mas muito pouco se conhece sobre as propriedades de suas fibras.

A palmeira chega a medir de 7 a 11 metros de altura e 25 centímetros de diâmetro. Os cachos de licuri têm em média 1.357 frutos e a polpa e amêndoas podem ser consumidas *in natura*. Delas também é extraído um óleo usado na culinária e, além da polpa e da amêndoa do fruto, o licuri gera cera e folhas. As fibras e a casca dos frutos podem ser aproveitadas como fonte energética, como suporte para despoluição de efluentes e para trabalhos artesanais (DONATO, 2005).

Da família das palmáceas (*Cocos coronata*), de dupras – frutos carnosos providos de um núcleo muito duro – comestíveis, cuja medula fornece fécula e a semente óleo, é uma planta nativa do Brasil, conhecida também por ouricuri, aricuri, nicuri e alicuri (DONATO, 2005).

O licuzeiro é resistente a pragas e doenças e estima-se que resista produzindo por mais de cem anos. Não escolhe onde nascer naquelas terras secas – onde cair um coquinho é o lugar certo para brotar mais uma palmeira (CARTILHA MEC, 2006).

A fibra de licuri é obtida da folha da palmeira e possui maleabilidade suficiente para ser tecida. Neste sentido, a forma com que a mesma se apresenta neste trabalho é de um tecido unidirecional, obtido em tear manual.

Dentro do estudo proposto, atenção especial será dada ao estudo da caracterização microestrutural, das propriedades de resistência e rigidez, das propriedades físicas e químicas da fibra. Em seguida, será a vez do desenvolvimento de um compósito de resina polimérica (poliéster ortoftálica) e reforçada à base somente de fibras de licuri.

O compósito será desenvolvido na forma de uma lâmina e no estudo micrográfico da lâmina destaque será dado à adesão interfacial entre as fibras e a matriz. Esse estudo tem importância fundamental na resposta mecânica do produto final. O desempenho mecânico do compósito (resistência última, módulo elástico e fratura) é determinado a partir dos ensaios mecânicos de tração uniaxial longitudinal e transversal (paralelo e perpendicular à direção da fibra, respectivamente) e flexão em três pontos. O compósito foi fabricado na indústria Tecniplast C&A Ltda, na forma de uma placa, através do processo de fabricação de laminação manual (hand lay up).

JUSTIFICATIVA

Os materiais compósitos, que são resultados da união de materiais de natureza diferente e que juntos proporcionam melhores propriedades ou mais adequadas que suas estruturas originais, assumem uma posição cada vez mais relevante no cenário dos materiais, oferecendo propriedades que muitas vezes não conseguidas pelos materiais tradicionais.

Essa classe de materiais apresenta baixo peso e estão associadas, em alguns casos, à alta rigidez e resistência mecânica, excelentes resistências térmicas e à corrosão, além de propriedades elétricas potencializadas. Os materiais compósitos são hoje utilizados desde materiais esportivos até na indústria aeroespacial. Estima-se que 75% das peças dos aviões, por exemplo, são atualmente fabricadas com materiais compósitos.

Os compósitos poliméricos surgiram em meados do século XX e fazem parte de uma classe de material que possuem requisitos sempre considerados em projetos, ou seja, que buscam redução de peso, resistência química e elevada resistência mecânica e rigidez. Geralmente as fibras utilizadas nesses materiais são de origem sintética o que compromete o meio ambiente por não serem biodegradáveis.

A busca de novos compósitos que utilizam fibras naturais ou uma mistura de fibras naturais com fibras sintéticas como reforço visa à diminuição deste impacto sobre o meio ambiente. Outras vantagens que apresentam as fibras naturais em relação às fibras sintéticas se podem destacar, como por exemplo, o custo, a leveza e a tenacidade. Entretanto algumas destas fibras apresentam também alguns problemas, referente ao desempenho mecânico, a absorção de umidade, entre outros, obrigando a busca de novos materiais que correspondam às expectativas estruturais desejadas.

Syagrus coronata (Martius) Beccari pertence à subfamília Arecoideae, tribo Cocoeae, subtribo Butineae (NOBLICK, 1986). Essa subfamília é a maior entre as Arecaceae, reunindo atualmente 115 gêneros e 1500 espécies (UHL *et al.* 1995).

Dos diversos nomes pelos qual a espécie é conhecida popularmente, **licuri** é o nome mais utilizado no sertão baiano. A altura da palmeira varia de 6-10m e, embora floresça e frutifique o ano todo, a despeito de pequenas variações, os meses de março, junho e julho apresentam maior frutificação, caracterizando o período da safra (BONDAR, 1938; NOBLICK, 1986).

A espécie tem uma nítida preferência pelas regiões secas e áridas das caatingas, com uma área de distribuição que abrange do norte de Minas Gerais, ocupando toda a porção oriental e central da Bahia, até o sul de Pernambuco, incluindo os Estados de Sergipe e Alagoas (NOBLICK, 1986).

Diversas pesquisas têm sido feitas com relação ao seu fruto (altamente calórico) no setor de alimentação, com o objetivo de combate à desnutrição existente na região ou de seu emprego como energia alternativa e na produção do biodiesel. No entanto, pouco se conhece a respeito das propriedades de suas fibras, principalmente no que diz respeito a sua característica como reforço.

O presente trabalho de investigação pretende realizar, inicialmente, um estudo da caracterização microestrutural e das propriedades mecânicas, físicas e químicas da fibra de licuri e, bem como, desenvolver um novo compósito na forma de estrutura laminar (placa formada por uma única lâmina de tecido de reforço) envolvendo essas fibras com o intuito de se ter como viável sua aplicação em elementos estruturais de pequeno porte.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Esta investigação tem como objetivo principal a busca de reforços alternativos de origem vegetal, na obtenção de novos materiais compósitos poliméricos. A fibra de licuri surge com esse propósito e um estudo relacionado com sua microestrutura, resistência e rigidez, e bem como, das propriedades associadas ao desenvolvimento de um compósito somente a base dessas fibras será realizado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Caracterização microestrutural da fibra de Licuri através de análises com base na microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X;
- ❖ Estudo das propriedades físicas da fibra de Licuri através da análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA);
- ❖ Determinação das propriedades químicas através da caracterização química da fibra do Licuri;
- ❖ Determinação da resistência e rigidez da fibra de licuri através de ensaio de tração uniaxial;
- ❖ Desenvolvimento de um compósito polimérico na forma de estrutura laminar envolvendo fibras de licuri;
- ❖ Estudo do comportamento da adesão entre fibra e resina através de verificações micrográficas;
- ❖ Determinação da resistência e rigidez do compósito desenvolvido através dos ensaios de tração uniaxial e flexão em três pontos;
- ❖ Análise macroscópica da fratura do compósito em estudo.

CAPÍTULO - 1

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - FIBRAS

Este capítulo consta da primeira etapa da pesquisa bibliográfica a qual se refere ao tema em destaque nesse trabalho de investigação que é o uso de fibras naturais como reforço nos materiais compósitos poliméricos.

1.1 DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS TÊXTEIS

1.1.1 Histórico

As primeiras fibras têxteis a serem utilizadas eram feitas com materiais grosseiros como junco, gramíneas e cana, servindo para fabricação de cestos, redes de pesca e cordas nos tempos pré-históricos. Mais tarde novas técnicas foram desenvolvidas para utilização de materiais como o linho, a juta e o pêlo animal. A exploração da lã e da seda deu-se por volta do terceiro milênio antes de Cristo e no fim do século XIX surgiram às primeiras fibras manufaturadas obtidas a partir da celulose encontrada na polpa da madeira ou no línter do algodão, os raions e o acetato. As fibras sintéticas, tais como a poliamida (náilon), o poliéster, o acrílico, o elastano (lycra) e o polipropileno, advindas dos polímeros, foram desenvolvidas na década de trinta (site SEBRAE, 2005).

As fibras têxteis são classificadas em fibra naturais e fibras manufaturadas, sendo que estas últimas podem ser divididas em artificiais ou sintéticas.

Segundo POTTER (1967) as fibras naturais podem ser classificadas em vegetais (compostas basicamente por celulose), animais (originárias dos pêlos ou da secreção animal, são compostas por proteínas) e minerais (retiradas de certos tipos de rochas). A tabela 1.1 mostra a classificação geral das fibras têxteis.

As fibras manufaturadas surgiram a partir da necessidade do homem encontrar uma solução para minimizar os prejuízos causados pelas intempéries que comprometiam a safra e, por conseguinte diminuían os lucros. As desvantagens iniciais em relação às fibras naturais (aparência, toque e conforto) foram sanadas com o passar do tempo, através do aperfeiçoamento de novas técnicas de produção, tornando-as bastante competitivas.

O consumo de fibras manufaturadas representa aproximadamente 35% do total no Brasil, enquanto no mundo este percentual é de cerca de 50%. A tabela 1.2 mostra o consumo de fibras têxteis no Brasil – 1995.

Tabela 1.1 – Classificação geral das fibras têxteis.

Classificação Geral das Fibras Têxteis		
Naturais	Animal	Seda, Lã, Pêlo.
	Vegetal	Semente (Algodão, Kapok, Coco, etc.).
		Caule (Linho, juta, Rami, etc.).
		Folha (Abacaxi, Tenax, Sisal, curauá, etc.).
Mineral	Amianto	
Manufaturadas	Sintéticas	PP, PE, aramida, poliéster, náilon, acrílico, etc.
	Artificiais	Alginato, borracha, viscosa, acetato, tênsel, etc.
	Outras	Carbono, Vidro, metálica, cerâmica.

Fonte: Ladchumananandasivam, 2002.

As fibras manufaturadas ou fibras químicas, primeiramente as artificiais e em seguida as sintéticas, vêm progressivamente deslocando do mercado às fibras naturais, ocorrendo uma progressiva substituição das artificiais pelas sintéticas: hoje, o mercado está praticamente dividido entre fibras naturais e químicas.

As fibras artificiais são produzidas a partir da celulose, substância fibrosa encontrada na pasta de madeira ou no linter de algodão, daí serem também conhecidas por fibras celulósicas. As fibras sintéticas (acrílico, náilon, poliéster, polipropileno, entre outras) e a fibra elastomérica são originárias da petroquímica (site BNDES, 1995).

Seguindo a tendência mundial, a partir dos anos 70 à produção brasileira de fibras sintéticas vem ganhando importância no cenário nacional, ultrapassando a produção de fibras artificiais principalmente pela redução de seu custo de produção. O processo produtivo pouco favorável e a qualidade inferior das fibras artificiais também influenciaram esta troca de posição (OLIVEIRA, 1996). A figura 1.1 mostra a evolução do mercado mundial de fibras têxteis.

Tabela 1.2 – Consumo de fibras têxteis no Brasil – 1995.

<i>Tipos</i>	<i>Fibras</i>	<i>Mil t</i>	<i>%</i>
Naturais	Algodão	803,7	59,6
	Lã Lavada	8,2	0,6
	Rami	12,1	0,9
	Seda (Fio)	0,1	0,0
	Juta	44,5	3,0
	Subtotal	868,6	64,4
Artificiais	Viscose	44,1	3,3
	Acetato	5,8	0,4
	Subtotal	49,9	3,7
Sintéticas	Náilon	97,8	7,3
	Poliéster	194,2	14,4
	Acrílico	26,5	2,0
	Polipropileno	111,9	8,3
	Subtotal	430,4	31,9
	Total	1.348,9	100,0

Fonte: Carta Têxtil, 1996.



Figura 1.1 – Evolução do Mercado Mundial de Fibras Têxteis. Fonte: Carta Têxtil, 1996.

1.1.2 Fibras Naturais

As fibras naturais podem ser classificadas em vegetais, animais e minerais. Todas as fibras vegetais, como algodão, juta e sisal têm celulose em sua composição, enquanto fibras de origem animal, tais como lã e seda, consistem basicamente de proteínas.

As vantagens de se utilizar fibras naturais em relação a materiais tradicionais reforçantes, tais como fibras de vidro, talco e mica, são: baixo custo, alta tenacidade, boas propriedades mecânicas e térmicas, redução do desgaste de máquina, facilidade de separação e biodegradabilidade, dentre outras. Já foram relatados na literatura compósitos reforçados com fibra de madeira com propriedades específicas similares aos compósitos de polipropileno com fibra de vidro (FINKLER, M. et al, 2005).

A fibra natural mais utilizada em tecidos é o algodão, composto basicamente de celulose, contendo somente de 3 a 15% de material não celulósico. As fibras de algodão representam cerca de 90% das fibras naturais utilizadas no Brasil (Relatório MDIC, 2002).

❖ Fibras Vegetais

O emprego de fibras vegetais para o reforço de resinas poliméricas não é novo; contudo, houve preferência pelas fibras de vidro e cargas minerais como materiais de reforço com alto desempenho, devido às fibras vegetais possuírem grande volume (baixa densidade aparente), pouca estabilidade térmica e alta absorção de umidade.

Na última década, porém, o interesse pelas fibras vegetais aumentou novamente, devido ao fato de serem provenientes de fontes renováveis, biodegradáveis, recicláveis e representarem uma nova fonte de renda para população rural, além de trazerem economia de energia por meio da redução de peso dos componentes.

Outras vantagens das fibras vegetais em relação aos reforços convencionais (como as fibras de vidro), entre outras, são: baixo custo, baixa densidade, algumas com elevada tenacidade, propriedades aceitáveis de resistência mecânica específica, desgaste reduzido da ferramenta de corte, irritação respiratória reduzida, biodegradabilidade, boas propriedades térmicas, baixo conteúdo energético e uso reduzido de instrumentos para o seu tratamento ou processamento (RANA et al.2003; NARAYAN et al,1994 apud PAIVA et al,1999).

Segundo YOUNG, 1997, as fibras vegetais são agrupadas em cinco tipos, dependendo da parte e do tipo de vegetal do qual foi retirada e podem ser classificadas em:

- Fibras de Gramíneas: retiradas das hastes das plantas monocotiledôneas, tendo como exemplo os cereais (trigo, aveia, cevada, arroz e outros), além do junco, bambu e bagaço de cana.
- Fibras de Folhas: retiradas ao longo do comprimento das folhas. Exemplos típicos incluem a abacá, sisal e henequém.
- Fibras de Caule: São de maços retirados do interior da casca (caule) de hastes de plantas, tendo como exemplos, linho, Juta, cânhamo e kenaf.
- Fibras de Sementes e Frutos: Os exemplos mais comuns são o algodão, a paina e a esponja de *Luffa cylindrica*.
- Fibras de Madeiras: São fibras provenientes do xilema de vegetais (angiospermas e gimnospermas), tendo como exemplos os eucaliptos, abetuos, pinus, entre outros.

Cada fibra vegetal é constituída de várias fibras elementares fortemente ligadas entre si por um material de cementação, constituído principalmente de lignina. Esta possui uma parede espessa formada por várias microfibrilas que formam espirais ao longo do eixo da fibra, tendo um lúmen no centro. Cada fibra elementar é, em essência, um compósito em que as rígidas microfibrilas de celulose estão envolvidas por uma matriz de lignina e hemicelulose. A lignina atua como o material de cementação, unindo as microfibrilas e a hemicelulose como interface entre a microfibrila de celulose e a lignina (IPT, 1988).

As fibras diferem em sua composição e na orientação das fibrilas (ângulo espiral). Tais características dependem da origem da fibra e são determinantes nas suas propriedades mecânicas. A figura 1.2 mostra a estrutura de uma fibra vegetal.

Os principais componentes químicos das fibras vegetais são substâncias polares, tais como a celulose, a hemicelulose (ou polioses) e a lignina, com menores percentuais de outros componentes como pectina, cera e substâncias solúveis em água. A composição química varia ligeiramente de acordo com a região de cultivo, tipo de solo e condições climáticas.

Em geral, o teor de celulose varia entre 60-80%, o teor de lignina em torno de 5-20%, enquanto que outras misturas cerca de 20%, exceto para algumas espécies de algodão, onde o teor

de celulose pode chegar até 95% (SAHEB e JOG, 1999; IPT, 1988; CHAND et al., 1987; FENGEL e WEGENER, 1989; SJÖSTRÖM, 1993).

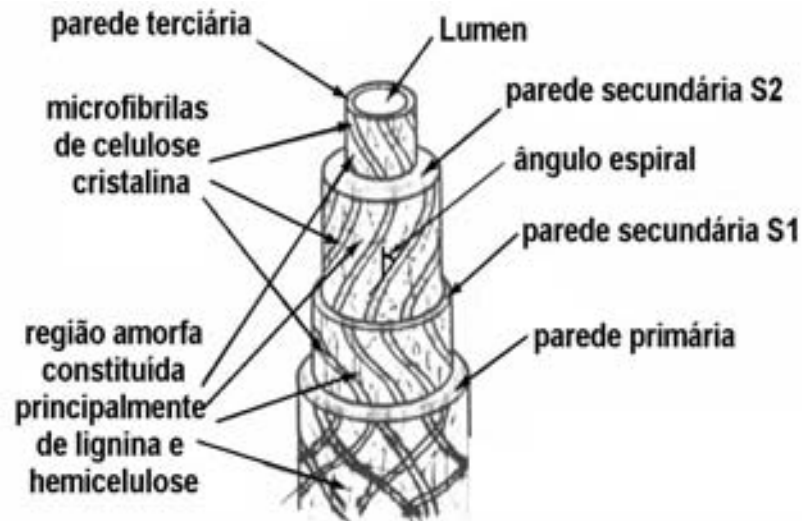


Figura 1.2 – Estrutura da fibra vegetal - Fonte: Banco de dados da BPMCC – DEM/UFRN, 2007.

Os constituintes menores incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em menor quantidade, os compostos inorgânicos. Os constituintes solúveis em solventes orgânicos, em água, ou ainda em ambos, são normalmente denominados extrativos. Os principais constituintes variam dentro de uma faixa relativamente grande e são dependentes do tipo de fibra.

As propriedades de cada constituinte contribuem para as propriedades como um todo.

- **Celulose:** É a mais abundante substância polimérica natural, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras, tanto conífera como folhosas. Sua estrutura é formada por carbono, pontes de hidrogênio e hidroxilas. As forças intermoleculares das pontes de hidrogênio, presentes nos grupos hidroxilas, fazem com que a estrutura cristalina se torne inerte em solventes comuns (MENDES, 1992 apud FONSECA, 1998);

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear constituído por um único tipo de unidade de açúcar. A celulose pode ser caracterizada como um polímero de alta massa molar, constituído exclusivamente de β-Dglucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero

linear (IPT, 1988; MORRISON e BOYD, 1981; FENGEL e WEGENER, 1989; FRAZ e BLASCHECK, 1990).

As moléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glucose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glucose de moléculas adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável por certa rigidez das cadeias unitárias, e o segundo, pela formação da fibra vegetal. Assim, as moléculas de celulose alinham-se formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares das fibras (SJÖSTRÖM, 1993).

A celulose exibe regiões cristalinas (altamente ordenada) e amorfas (altamente ramificada e desordenada). Materiais gasosos, água e outros líquidos podem penetrar facilmente nas fibrilas e nas micro-fibrilas devido aos inúmeros capilares e pequenos orifícios encontrados nas regiões amorfas da parede celular. O polímero por si é acessível à água e a agentes químicos através das regiões amorfas e através da superfície das regiões cristalinas (BALÁZSY e EASTOP, 1999).

- **Hemicelulose:** A Hemicelulose constitui de uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar que varia entre 25.000 a 35.000, os quais estão em estreita associação com a celulose e a lignina nos tecidos vegetais. O teor e a proporção dos diferentes componentes nas Hemicelulose de madeira e fibras variam grandemente conforme a espécie de árvore. A maior parte das Hemicelulose pode ser extraída por tratamento com soluções alcalinas e aquosas. Soluções alcalinas de hidróxido de sódio e potássio são as mais utilizadas para a extração de Hemicelulose (AZUMA et al., 1985; IPT, 1988; FENGEL, 1982; FENGEL e WEGENER, 1989; SJÖSTRÖM, 1993).

A hemicelulose é o componente responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da fibra. (BROWNING, 1963; FENGEL e WEGENER, 1989).

- **Lignina:** É uma substância macromolecular componente da madeira, ou seja, um polímero amorfo de composição química complexa que confere firmeza e rigidez estrutural ao conjunto de fibras de celulose, atuando como um agente permanente de ligação entre as células. As moléculas de lignina diferem dos polissacarídeos, por serem

constituídas de um sistema aromático composto por unidades de fenil-propano. Há maior teor de lignina em coníferas do que em folhosas e existem diferenças estruturais entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas (CHAND et al., 1987; IPT, 1988; FENGEL e WEGENER, 1989).

A maioria das ligninas contém quantidades variáveis de certos ácidos carboxílicos aromáticos na forma de éster. A constituição da lignina não é a mesma em todas as plantas, pois não é uma substância química definida, mas sim uma classe de compostos correlatos. Assim, sua macromolécula não pode ser descrita como uma combinação simples de algumas unidades monoméricas ligadas por alguns tipos de ligações, como no caso das celulosas e Hemicelulose (IPT, 1988; SJÖSTRÖM, 1993).

- **Extrativos vegetais:** Extrativos são compostos orgânicos (terpenóides, ácidos graxos, flavonóides, esteróides e outros compostos aromáticos) que não fazem parte da parede celular lignocelulósicas. São chamados de extrativos devido à sua facilidade de serem extraídos com água, solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor. Na sua maioria, esses materiais podem ser separados da porção lignocelulósicas por extração com solventes orgânicos e água. Esses constituintes são frequentemente responsáveis por determinadas características da planta como: cor, sabor, cheiro e resistência natural ao apodrecimento (BROWNING, 1963; BLEDKZI e GASSAN, 1999; LEWIN e GOLDENSTEIN, 1991). Os extrativos compõem uma extraordinária diversidade de compostos e sua ocorrência varia de acordo com a espécie vegetal, ocorrendo nas cascas, folhas, frutos e sementes em quantidades variáveis, porém, quase sempre superiores às encontradas na fibra. O teor de extrativos nas fibras gira em torno de 3 -10% (FENGEL, 1989; ROWEL et al., 2000; IPT, 1988; SJÖSTRÖM, 1993).

A seguir características de algumas de fibras naturais:

- **Côco** – As fibras de côco são materiais lignocelulósicos obtidos do mesocarpo de cocos (*cocos nucifera*), e se caracterizam pela sua dureza e durabilidade atribuída ao alto teor de lignina, em comparação às outras fibras naturais. Muito utilizadas em assentos para automóveis, ônibus e caminhões proporcionam maior conforto que os assentos convencionais, principalmente térmicos, já que esquenta menos, além de ser mais leve.

O reaproveitamento das cascas do côco, de onde são retiradas as fibras, é de suma importância, já que as mesmas são materiais que possuem um tempo de vida útil bastante reduzido, o que contribui para o aumento do lixo sólido, principalmente nos grandes centros urbanos. Assim, é importante o desenvolvimento de novas tecnologias que visem à diminuição desse lixo. Outra vantagem é de ser uma fonte renovável e biodegradável, ao contrário dos produtos utilizados a base de petróleo, como a espuma de poliuretano (GEETHAMMA et al, 1998). A figura 1.3 mostra fibras de côco.



Figura 1.3 – Fibras de Côco – Fonte: Site RFI, 2008.

A desvantagem desta fibra ainda é o maior preço em relação aos produtos derivados do petróleo.

- **Juta** – A juta é uma planta da família das *Filáceas* e sua fibra é obtida principalmente das espécies *Corchorus*, cultivadas em grande escala na Índia e Bangladesh. Planta de clima quente e úmido necessita de solo fértil e bem drenado para seu desenvolvimento. No Brasil, o seu plantio se dá na região alagadiça da Amazônia aonde encontra água em abundância e altas temperaturas.

Apresentando excelentes propriedades ecológicas, pois é biodegradável e durante seu crescimento controla a erosão, a fibra da juta é considerada longa, variando de 25 até 300 milímetros, sendo utilizada em sacarias, especialmente para armazenamento de produtos agrícolas e bolsas esportivas. No Brasil, são amplamente utilizadas para acondicionamento de batata, café e açúcar, principalmente em produtos que serão

exportados, sobretudo para países que adotam criterioso controle ambiental (OLIVEIRA, 1996). A figura 1.4 mostra fibras de juta.



Figura 1.4 – Fibras de Juta – Fonte: Site Fundaj, 2008.

- **Rami** – Rami é uma planta da família da *Urticaceae*, ver figura 1.5, e sua fibra é oriunda do líber da *Boehmeria Nivea* e da *Boehmeria Tenacissima*. Suas fibras pertencem à família das fibras longas, variando entre 150 a 200 milímetros, apresentando alta resistência, sendo esta, três vezes superior à do cânhamo, quatro vezes à do linho e oito vezes à do algodão.

É utilizada na fabricação de tecidos, cordas e barbantes, gerando também, devido a sua resistência, a celulose para a produção de papel moeda. É também usado na fabricação de mangueiras, pneus e fios de pára-quadras. Os tecidos feitos de rami são mais ásperos que o linho, porém com a adição de outras fibras sintéticas este problema é minimizado, tornando-o um substituto do linho, pelo seu menor custo (OLIVEIRA, 1996). A figura 1.6 mostra fibras de Rami. O Brasil é o terceiro maior produtor mundial perdendo apenas para a China e as Filipinas, sendo no Paraná a maior concentração da cultura.



Figura 1.5 – Árvore que dá origem à fibra Rami – Fonte: Banco de dados da BPMCC – DEM/UFRN, 2008.



Figura 1.6 – Fibras de Rami – Fonte: Site Terrastock, 2008.

- **Sisal** – A fibra do sisal é retirada da folha de uma planta originária do México, a *Agave Sisalana Perrine*, sendo atualmente o Brasil o maior produtor do mundo e a Bahia responsável por 80% da produção nacional. Planta altamente resistente a clima seco e inóspido, pertencem à família das fibras longas com suas fibras variando de 90 a 120 centímetros. A figura 1.7 mostra a planta do sisal.



Figura 1.7 – Planta do sisal – Fonte: DESER, 2008.

É a fibra vegetal mais dura e resistente que existe! “Uma fibra sintética pode demorar até 150 anos para se decompor no solo, enquanto a fibra de sisal, em meses torna-se um fertilizante natural” (site sisalandia, 2007). O sisal é muito utilizado para confecção de produtos artesanais tais como bolsas, chapéus, cintos, cortinas, etc., cordas de vários usos, inclusive navais, barbantes para vários tipos de embalagens, tapetes, na produção de estofados, adubos orgânicos, biofertilizantes e sacaria.

A fibra de sisal se destaca entre as fibras foliares, em termos de qualidade e de aplicação comercial, e também por possuir um dos maiores valores de módulo de elasticidade. Estudos recentes demonstram que o sisal pode ser utilizado como reforço para polímeros comerciais, tais como o polietileno e a borracha natural (VARGHESE et al, 1994, JOSEPH et al, 1995).

As fibras de sisal são também empregadas na indústria automobilística em substituição a fibra de vidro, tendo como uma das vantagens a maior capacidade de absorção da transpiração humana, o que resulta em maior conforto para os utilizadores de veículos automotivos, principalmente os profissionais que passam longos períodos sentados. Empresas como a Mercedes Benz da Alemanha utilizam em seus estofamentos fibras vegetais. Também a utilização do sisal como reforço de peças plásticas na indústria automobilística tem sido bastante satisfatório.

Várias indústrias fornecedoras de peças plásticas para as montadoras de automóveis, ônibus e caminhões já vêm utilizando fibras vegetais em suas formulações, dentre os quais se destacam fibras vegetais nas seguintes peças: revestimentos internos da cabina (teto, parede traseira e portas), apoio de cabeça e encosto de banco, pára-sol externo, painel de instrumentos, bolsa de ferramentas, encapsulamento de cabina/ motor e pára-choque (MORASSI, 1994).

- **Licuri** – O licuri (*Syagrus coronata*) (Martius) Beccari pertence à família das Palmáceas (*Cocos coronata*) e ocorre desde o norte de Minas Gerais até o sul de Pernambuco, abrangendo toda a área oriental e central da Bahia, ocupando também os estados de Sergipe e Alagoas (NOBLICK, 1986) em regiões de serras e vales, sendo seus frutos ricos em cálcio, magnésio, cobre e zinco.

As figuras 1.8 e 1.9 mostram a árvore de licuri (*Syagrus coronata*).



Figura 1.8 – Árvore de Licuri (*Syagrus coronata*) – Fonte: CARTILHA MEC, 2005.

É uma planta reconhecida na composição da caatinga. Mede de 8 m a 11 m, tendo folhas com mais ou menos 3 m de comprimento, pinadas de pecíolo longo com bainha

invaginante, e seus folíolos, de coloração verde-escura, estão arranjados em vários planos (LORENZI, 1992).

O licuri é essencial na região agreste, pois seus frutos e sementes são comestíveis e formam a base alimentar de muitas aves silvestres. A ararinha-azul-de-lear, por exemplo, é uma das espécies mais conhecidas e preciosas que faz uso desse coquinho. Vivendo no sertão baiano, na região do Raso da Catarina, esse pássaro está ameaçado de extinção - restam apenas cerca de 500 exemplares selvagens - e a sua sobrevivência como espécie está intimamente ligada à existência do Licuri (CEMAVE, 2006). As figuras 1.10 (a) e (b) mostram os frutos do *Syagrus coronata*.



Figura 1.9 – Árvore de Licuri (*Syagrus coronata*).
Fonte: Site Instituto Nacional do Semi-árido (INSA), 2008.

Apesar de conseguir nascer e crescer sobre o cascalho e de precisar de pouca umidade para sobreviver, ao contrário do que poderia parecer por sua aparência agreste, ocorre naturalmente em solos de boa fertilidade. Segundo LORENZI, as terras dos sertões são terras boas, que produzem uma grande quantidade de sementes viáveis, disseminadas facilmente por animais silvestres. A figura 1.11 mostra as fibras do licuri.

O licuri é uma das principais palmeiras da região semi-árida do nordeste do Brasil, onde é nativo. Segundo BONDAR (1938) poder-se-ia mesmo precisar que a palmeira licuri é baiana.

Suas folhas também são muito utilizadas para confecção de artesanatos por mulheres e crianças em todo semi-árido baiano.



(a)



(b)

Figura 1.10 (a) e (b) – Frutos do *Syagrus coronata* – Fonte: Site Wikimedia, 2008.



Figura 1.11 – Fibras de Licuri (*Syagrus coronata*) – Fonte: Foto da autora, 2007.

Pouca ou nenhuma literatura é encontrada em relação às propriedades de suas fibras, mas sabe-se experimentalmente de sua grande resistência pela utilização das mesmas na confecção de redes de pesca.

- **Curauá** – O curauá é uma planta da família das Bromeliaceas, gênero *Ananas* e espécie *Ananas Erectifolius*. Dentre as fibras naturais comumente utilizadas em compósitos poliméricos, a fibra de curauá vem ganhando destaque por ser originária e cultivada na Amazônia, região de destaque nas questões de preservação do meio ambiente. Além de apresentar propriedades físicas e mecânicas que superam às das fibras de sisal e juta, mais conhecidas e utilizadas.

As fibras de curauá são originadas das folhas e podem apresentar comprimentos variando de 40 a 60 cm. Os tipos de fibras de curauá mais conhecidos são as dos tipos: roxo e branco. A figura 1.12 mostra as fibras já limpas e “penteadas” e prontas para serem usadas com reforço (AQUINO E SILVA, 2008).



Figura 1.12 – Fibras de Curauá prontas para impregnação em plástico reforçado. Fonte: Banco de dados da BPMCC – DEM/UFRN, 2008.

CAPÍTULO - 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - MATRIZES POLIMÉRICAS

Este capítulo consta da segunda etapa da pesquisa bibliográfica, a qual se refere a mais um tema abordado nesse trabalho de investigação, ou seja, um breve relato sobre os tipos de matrizes mais usadas no processo de impregnação dos materiais compósitos poliméricos.

2.1 DEFINIÇÃO DE MATRIZES POLIMÉRICAS

A matriz nos materiais compósitos, além de dar a forma ao produto final, tem por finalidade básica atuar como um meio de transferência de carga para os reforços, através da área de contato entre a fibra e a matriz, e proteger o reforço da abrasão mútua, danos e meios de degradação (CORREIA, 1988).

As matrizes se classificam em: orgânicas (poliméricas), metálicas e cerâmicas. As matrizes poliméricas são as mais utilizadas devido à versatilidade de formulação e baixo custo de processamento, quando comparadas com outras matrizes (VINCENZINE, 1995).

Por reações de polimerização entendem-se aquelas em que substâncias simples (monômeros) reagem entre si, combinando suas moléculas e formando moléculas maiores, caracterizadas pela repetição de uma unidade básica (“mero”). Por essa razão, os produtos desse tipo de reação são também conhecidos como polímeros (MANO 1985).

O número de vezes que a unidade básica na molécula do polímero é repetida representa o grau de polimerização. Normalmente, maiores graus de polimerização asseguram melhores propriedades físicas do produto e, por isso, o objetivo da produção de polímeros será o de obter os chamados altos polímeros, para materiais plásticos em geral. Entretanto, ao contrário do que ocorrem com os produtos químicos comuns, os polímeros se constituem, na verdade, de uma mistura de moléculas com pesos moleculares variados, estatisticamente distribuídos em torno de um valor médio. Assim sendo, também o grau de polimerização é um valor médio, o qual dá uma indicação do comprimento médio das moléculas presentes na resina (MANO 1985).

2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS MATRIZES POLIMÉRICAS

Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, admitindo conformação em ziguezague (polímeros lineares) ou podem apresentar ramificações, cujo grau de complexidade pode ir até o extremo da formação de retículos, resultando então o que se denomina polímero reticulado, ou polímero com ligações cruzadas, ou polímero tridimensional. Como conseqüências imediatas, surgem propriedades diferentes no produto, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade (ODIAN, 1991).

Os ramos laterais dificultam a aproximação das cadeias poliméricas, portanto diminuindo as interações moleculares, acarretam prejuízo às propriedades mecânicas, “plastificando” internamente o polímero (ODIAN, 1991).

Os polímeros podem ser agrupados em função do tipo de reação utilizada em sua obtenção e quanto à técnica de polimerização empregada. Esses fatores afetam significativamente as características dos polímeros produzidos. Existem quatro técnicas industriais empregadas na polimerização de um monômero: a polimerização em massa, em dispersão, em suspensão e em emulsão. Cada uma destas técnicas possui condições específicas, originando polímeros com características diferentes (BOTELHO, 2006).

Em função do comportamento mecânico, os polímeros são classificados em três grupos:

- Borrachas ou elastômeros – possuem longa faixa de elasticidade na temperatura ambiente, baixo módulo e deformações elevadas;
- Plásticos (termoplásticos ou termofixos) – possuem como componente principal um polímero orgânico sintético, tendo usualmente por base resinas sintéticas ou polímeros naturais modificados e são passíveis de receber diferentes formas (MILLER e BRISTON, 1975);
- Fibras – são filamentos que possuem elevada razão entre o comprimento e sua seção transversal, módulo elevado, deformação relativamente pequena.

2.2.1 Matrizes Termoplásticas e Termofixas

As características tecnológicas, que impõe diferentes processos tecnológicos, são à base da classificação dos polímeros termoplásticos e termofixos (termorrígidos). Os polímeros lineares

ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, são chamados termoplásticos. Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos (Site educar, 2003).

Os polímeros termoplásticos, sob efeito de temperatura e pressão, amolecem assumindo a forma do molde. Nova alteração de temperatura e pressão reinicia o processo, sendo, portanto, recicláveis. Em nível molecular, à medida que a temperatura é elevada, as forças de ligação secundárias são diminuídas (devido ao aumento do movimento molecular), de modo tal que o movimento relativo de cadeias adjacentes é facilitado quando uma tensão é aplicada. Os termoplásticos são relativamente moles e dúcteis e compõem-se da maioria dos polímeros lineares e aqueles que possuem algumas estruturas ramificadas com cadeias flexíveis (FIGUEIREDO et al, 2006).

As matrizes termoplásticas possuem como parâmetros de escolha na impregnação dos plásticos, a alta tenacidade, o baixo custo de processamento e temperatura de uso de até 225°C. Os tipos mais comuns são: o polipropileno, a poliamida (Nylon) e os policarbonatos.

As principais desvantagens do uso das resinas termoplásticas como fase contínua nos compósitos, podem ser caracterizadas pela baixa resistência mecânica e baixo módulo elástico, limitando a sua aplicação estrutural (sempre com o uso de fibras curtas).

As principais características que essas resinas podem levar aos seus compósitos são: alta resistência à abrasão e ao ataque químico, elasticidade e tenacidade. A temperatura que afeta as propriedades pode variar de 150° a 170° C, dependendo do tipo de resina. Pode possuir também alta resistência à chama e ao impacto, baixa resistência ao ataque de solventes orgânicos, tornando-se frágeis e quebradiços (apresentando microfissuras), como no caso dos policarbonatos.

Os polímeros termofixos ou termorrígidos, sob efeito de temperatura e pressão, amolecem assumindo a forma do molde. Nova alteração de temperatura e pressão não faz efeito algum, tornando-os materiais insolúveis, infusíveis e não-recicláveis. Durante o tratamento térmico inicial, ligações cruzadas covalentes são formadas entre cadeias moleculares adjacentes; essas ligações prendem as cadeias entre si para resistir aos movimentos vibracionais e rotacionais da cadeia a temperaturas elevadas, sendo que o rompimento destas ligações só ocorrerá sob temperatura muito elevadas. Os polímeros termofixos são geralmente mais duros, fortes e frágeis

do que os termoplásticos, e possuem melhor estabilidade dimensional (FIGUEIREDO et al, 2006).

As matrizes termofixas podem ser escolhidas para o processo de impregnação em função dos muitos parâmetros, tais como: são mais baratas, mais leves e a maioria apresenta certa resistência à exposição ambiental. Os tipos mais comuns são: a resina epóxi, a resina poliéster insaturada e a resina fenólica.

As principais desvantagens dessas resinas são: apresentam comportamento quebradiço, impõe limites no uso pela temperatura, apresentam, em geral, sensibilidade à degradação ambiental devido à umidade e sensibilidade à radiação e oxigenação no espaço.

A sua temperatura de uso pode variar de 180° C (epóxi) a 300° C (polimida). A principal característica que essas resinas podem levar aos seus compósitos é sua resposta ao calor, já que em geral são isotrópicas, não se dissolvendo ao aquecer-las. No entanto perdem suas propriedades elásticas à temperatura de distorção térmica. Algumas resinas, por exemplo a resina fenólica, têm excelentes características elétricas, boa resistência às altas temperaturas, ao fogo, ao choque, à abrasão, ao ataque químico e a dissolventes orgânicos. Os compósitos a base de resinas poliéster (insaturado) apresentam ampla versatilidade em suas propriedades físicas e mecânicas, já que dependem de constituintes e processo de curado, baixo custo e fácil manuseio e processamento.

2.2.2. Resina Poliéster

A resina poliéster constitui uma família de polímeros de alta massa molar, resultantes da condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, classificando-se como resinas saturadas ou insaturadas dependendo especificamente dos tipos de ácidos que irão caracterizar a ligação entre os átomos de carbono da cadeia molecular (BLASS, 1988). A tabela 2.1 mostra os ácidos e glicóis usados na fabricação de resina poliéster.

As resinas poliésteres são classificadas de acordo com o material utilizado na sua fabricação (Site Silaex, 2007.):

- Resina Poliéster Ortoftálica – Mais comum e de uso generalizado;

- Resina Poliéster Isoftálica – Aplicada em moldes feitos de fibras de vidro, em tubulações e piscinas;
- Resina Poliéster Isoftálica com NPG – Apresenta alta cristalinidade e boa flexibilidade, além de ser resistente a temperaturas elevadas, água natural e às manchas;
- Resina Poliéster Tereftálica – Possui resistências físicas pouco superiores a ortoftálica, porém, baixa resistência a UV;
- Bisfenólicas – Possui melhores características químicas e térmicas

Tabela 2.1 – Ácidos e glicóis usados na fabricação de resina poliéster.

<i>Ácidos Insaturados</i>	<i>Ácidos Saturados</i>	<i>Glicóis</i>
Maleico	Ortoftálico	Propileno
Fumárico	Isoftálico	Etileno
Maleico na forma de anidrido maleico	Hexacloro-endo-metileno-tetra-hidroftálico (HET ácido)	Neopentil (NPG)
	Ortoftálico na forma de anidrido ftálico	Dihidróxido dipropóxido bisfenol “A”
		Dibromoneopentil

Fonte: Hollaway, 1994.

CAPÍTULO - 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – MATERIAIS COMPÓSITOS

Este capítulo consta da terceira e última etapa da pesquisa bibliográfica e se refere a um dos temas específicos nesse trabalho de investigação que é a utilização dos materiais compósitos poliméricos nas variadas formas estruturais e de constituições.

3.1 DEFINIÇÕES, CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS.

O uso de materiais compósitos, ou seja, materiais formados a partir da combinação de dois ou mais constituintes individuais têm alcançado cada vez mais espaço em vários segmentos da indústria. Esta crescente utilização deve-se ao fato de que os materiais compósitos possibilitam uma boa sinergia na interação entre os diferentes componentes que o formam, oferecendo melhores características estruturais para determinadas aplicações que seus constituintes não ofereciam individualmente. Somem-se a isto os fatores econômicos e ambientais que dificilmente seriam alcançados com algum outro material não compósito.

Os compósitos para aplicações mais sofisticadas só apareceram em larga escala na primeira metade do século XX, com a chegada da produção comercial de resinas plásticas. No início, utilizou-se fibra natural como reforço: madeira, tecidos, serragem, etc. Em 1940 passou-se a utilizar compósitos com matriz polimérica reforçados por fibras de vidro e isso deu origem à era dos compósitos avançados. O que temos observado é que períodos pós-guerra resultam em desenvolvimento tecnológico e foi isso o que aconteceu com a utilização dos compósitos que teve o seu avanço depois da Segunda Guerra Mundial. Passando a ser bastante utilizado nas indústrias: aeroespacial, aeronáutica, automobilística, naval e elétrico-eletrônica (HAGE, 1989).

O principal objetivo da preparação de materiais compósitos é imprimir novas propriedades aos materiais, principalmente no ponto de vista do comportamento mecânico, como aumento de resistência mecânica aliada a diminuição do peso. Um exemplo é o concreto que resiste bem a compressão, mas tem baixa resistência à tração, entretanto ao formar um compósito com o aço passa a ter boa resistência à tração. A adoção e a importância da utilização de materiais combinados reportam-se a História da humanidade, como fabricação de tijolos no

antigo Egito e de espadas medievais. O novo material obtido deverá possuir uma estrutura com características homogêneas na análise macroscópica.

Os compósitos são materiais de moldagem estruturais, constituídos por uma fase contínua conhecida como matriz e que abrange três tipos: cerâmica, polimérica e metálica; e por uma fase descontínua ou dispersa chamada de reforço, de carga ou de agregado, dependendo do tamanho ou do formato de suas partículas. Na natureza também encontramos materiais compósitos com é o caso da madeira que é constituído por fibras de celulose (fase descontínua) envolvida por uma matriz (fase contínua) de lignina. Por ser um material constituído de várias fases, além das propriedades de cada constituinte, o compósito apresenta ainda propriedades intermediárias decorrentes da formação de uma região interfacial.

A adesão de um material a outro está associada ao estabelecimento de interações que podem ser dos tipos: eletrostáticas, ligações de hidrogênio, ligações covalentes ou forças de Van der Waals. A natureza destas interações está associada à afinidade química entre a matriz e a fase dispersa. Geralmente as cargas (fase dispersa) apresentam natureza hidrofílica enquanto que o polímero (matriz) tem natureza hidrofóbica (NETO, 2006).

Quanto à classificação dos compósitos, a literatura apresenta vários tipos de acordo com o tipo dos materiais constituintes e dos processos de fabricação. Um desses tipos de classificação define compósitos em termos da morfologia de seus agentes de reforço: compósitos particulados, com fibras ou fibroso e laminados.

- **Compósitos Particulados** – imersão de partículas de um ou mais materiais em uma matriz de composição. A figura 3.1 mostra exemplo de compósito particulado:

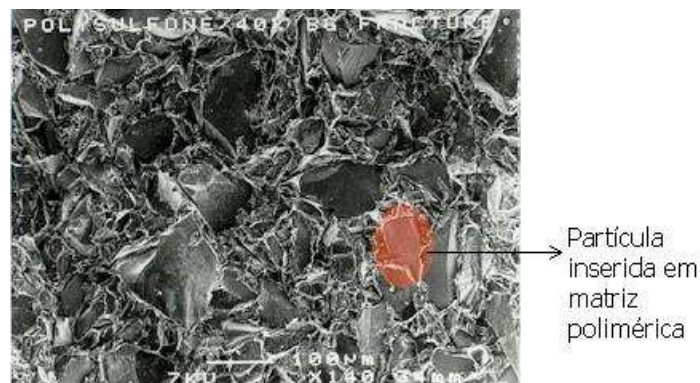


Figura 3.1 – Compósito particulado – Fonte: LEPC – UFMG, 2007.

- **Compósitos com Fibras ou Fibroso** – são constituídos por uma união de fibras longas ou curtas em meio de uma matriz atuante, como material de reforço. O arranjo das fibras pode ser uni direcional ou em várias direções. A figura 3.2 mostra exemplo de arranjo de fibras em matriz para compósito fibroso.

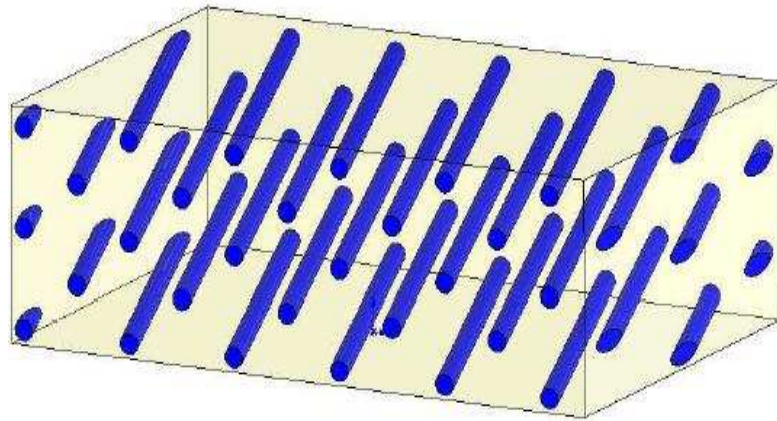


Figura 3.2 – Exemplo de arranjo de fibras em matriz para compósito fibroso
Fonte: Site MAXWELLLAMBDA, 2007.

- **Compósitos Laminados** – Laminação de diferentes camadas, de materiais distintos, combinando suas características mecânicas. Existem vários exemplos desta classe de material como laminados bimateriais, ou estruturas “sanduíche”, em que o núcleo mais macio é coberto com chapas de maior resistência mecânica. Consegue-se atingir uma alta resistência à flexão nessas estruturas sanduíche, utilizando camadas finas de um material rígido intercaladas por um núcleo espesso e de pouca resistência. A figura 3.3 mostra exemplo de compósito laminado.

Os compósitos podem apresentar-se também na forma de lâminas, nesse caso o mesmo é caracterizado por uma única camada (tecido) impregnada pela matriz. São também denominadas de unidades básicas de um material compósito e a determinação de suas propriedades mecânicas de resistência e rigidez é primordial na determinação da resposta mecânica para o caso dos laminados.

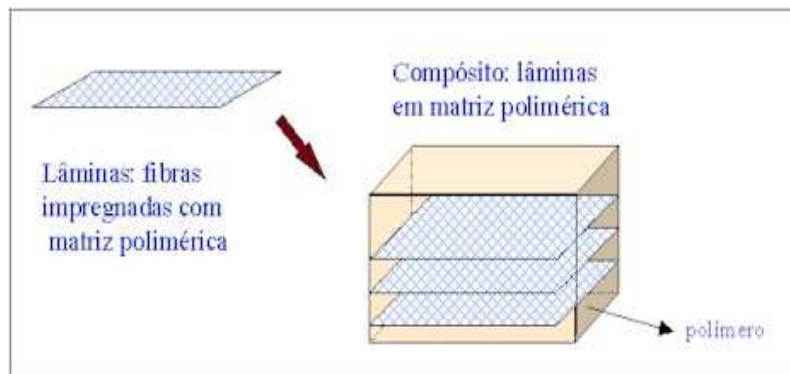


Figura 3.3 – Compósito laminado - Fonte: LEPC – UFMG, 2007.

3.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

São materiais de moldagem estruturais constituídos por uma fase contínua polimérica (plástico) reforçada por uma fase descontínua fibrosa e que se agregam físico-quimicamente após um processo de polimerização (curado), ou seja, são também denominados de plásticos reforçados com fibras.

Geralmente a fase descontínua é formada por fibra de vidro, aramida ou de carbono, dependendo da aplicação final. A fase polimérica é normalmente constituída por uma resina termofixa do tipo poliéster insaturada (ortoftálica, tereftálica, isoftálica ou bisfenólica), dissolvida em solvente reativo como o estireno ou ainda uma resina éster vinílica ou epóxi.

Na moldagem destas duas fases ocorre um “endurecimento” polimérico através de um processo de cura, que acopla as duas fases, proporcionando ao material final, propriedades especiais que definem sua moderna e ampla aplicabilidade. Propriedades como leveza, flexibilidade, durabilidade, resistência e adaptabilidade, transformam os compósitos poliméricos nos materiais do futuro.

Várias resinas termoplásticas e termofixas vêm sendo utilizadas como matrizes em compósitos. As resinas termofixas mais utilizadas em compósitos de alto desempenho são as fenólicas, epóxis, bismaleimidadas e poliamidas. Essas resinas exibem excelente resistência a solventes assim como a altas temperaturas. Estima-se que mais de três quartos de todas as matrizes de compósitos poliméricos sejam constituídas por polímeros termofixos (MATTEWS et al, 1994 apud PAIVA et al, 1999).

Nos últimos anos a procura por materiais ecologicamente corretos tem desenvolvido materiais de matrizes poliméricas com fibras naturais. Os baixos custos destas fibras, originárias de fontes renováveis e inesgotáveis, a baixa densidade, menor abrasão nas máquinas de processamento e a boa adesão a matriz fazem que o uso destas fibras em compósitos estruturais cresça no setor industrial.

3.2.1 Características dos Compósitos Poliméricos

- **Leveza** – Devido ao peso específico das resinas e das fibras de reforço, os produtos fabricados a partir dos compósitos poliméricos apresentam um baixo peso específico, o que faz com que sejam amplamente utilizados nas indústrias aeronáutica, naval e automobilística.
- **Resistência Química** - Apresentam excepcional inércia química permitindo sua utilização em ambientes agressivos quimicamente. Além disso, inúmeros aditivos especiais e resinas específicas estão à disposição no mercado para solucionar aplicações que requeiram propriedades além das usuais.
- **Durabilidade** – Apresentam alta durabilidade em consequência de sua composição e ao crosslinking polimérico formado durante o processo de moldagem.
- **Resistência Mecânica** – Apresentam excelente resistência mecânica devido às suas características e a variedade de combinações que podem ser realizadas entre as resinas e os materiais de reforço.
- **Resistência às Intempéries** – Apresentam grande resistência aos efeitos do vento, da umidade, do sol e das oscilações térmicas. Além disso, quando características não usuais são requeridas, aditivos como protetores de UV, agentes anti-dust, resinas especiais são amplamente utilizáveis.
- **Facilidade na Manutenção** – Apresentam fáceis e simples técnicas de reparo e manutenção.
- **Flexibilidade Arquitetônica** – Os compósitos têm uma grande vantagem sobre outros materiais estruturais, pois moldes com formas complexas são facilmente adaptáveis aos processos em utilização.

3.2.2 Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Naturais

Os compósitos reforçados com fibras naturais podem ser alternativas, técnica e economicamente viável, em relação àqueles que usam fibras sintéticas, como a fibra de vidro. A incorporação de materiais lignocelulósicos como componente reforçante em compósitos poliméricos tem recebido atenção crescente devido aos seus preços e volume de aplicações. Esses materiais apresentam diversas vantagens sobre materiais inorgânicos, podendo citar baixa densidade e grande deformabilidade (PACHECO et al., 2000).

A utilização de fibras sintéticas para o reforço de plásticos e borrachas (polímeros) é uma técnica extensivamente empregada na indústria para a obtenção de materiais com melhor desempenho mecânico. A substituição de fibras sintéticas por fibras vegetais é uma possibilidade bastante importante, pelo fato desta fibra ser de uma fonte renovável, biodegradável e de baixo custo e por provocar menor impacto ambiental (MATTOSO et al, 1996).

O uso de fibras vegetais como reforço em compósitos poliméricos com o objetivo de substituir total ou parcialmente as fibras sintéticas tem recebido muita atenção nos últimos anos. (AQUINO et al, 1997). Isto porque as fibras vegetais apresentam vantagens importantes como: baixo custo, baixa densidade, boa resistência mecânica, baixa abrasividade aos equipamentos de processo e também por serem provenientes de fontes renováveis de matéria-prima, disponíveis em todo o mundo. Além disto, as fibras vegetais são biodegradáveis e não são tóxicas ou poluentes, de modo que o seu descarte não acarreta problemas ambientais.

As principais desvantagens no emprego dessas fibras em compósitos poliméricos são relacionadas à natureza polar e hidrofílica bem como à susceptibilidade destas fibras a ataques de fungos e bactérias. A natureza hidrofílica das fibras vegetais resulta em pobre umectação e adsorção de grande parte dos polímeros em sua superfície, resultando em fraca adesão interfacial polímero-fibra (MARROQUIM, 1994).

As fibras vegetais ou lignocelulósicas possuem menor densidade e provocam menor desgaste do que as sintéticas nos equipamentos convencionais de processamento de polímeros (Lignocellulosics-Plastics Composites, 1996). Além disso, o Brasil é, sem dúvida, um dos países que possuem a maior biomassa do mundo e a maior extensão territorial cultivável, potenciais estes que devem ser mais bem explorados. A tabela 3.1 mostra as propriedades físicas e mecânicas de fibras vegetais mais pesquisadas e usadas em compósitos poliméricos, e bem como da fibra de vidro/E.

Tabela 3.1 – Propriedades físicas e mecânicas de fibras vegetais e de vidro.

Fibras	Massa Específica Real (Kg/m³)	Absorção Máxima (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Coco	1177	93.8	95 a 118	2.8
Sisal	1370	110	347 a 378	15.2
Juta	1500	214	240 a 550	17.4 a 32
Vidro-E	2500	-	3500 a 4500	73 a 87

Fonte: SAVASTANO JÚNIOR et al., 1994.

3.3 INFLUÊNCIA DA INTERFACE NAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

A adesão na interface fibra/matriz exerce profunda influência sobre as propriedades do material compósito. Se a interação ocorre via ligação química (e não somente via, por exemplo, ligações hidrogênio), as interações são as mais intensas que se pode esperar (MORI et al, 2007).

As propriedades mecânicas de polipropileno (PP) reforçado com fibras são fortemente influenciadas pelo tipo e grau de interações interfaciais alcançadas, dependendo da eficiência do agente de acoplagem e do compatibilizante interfacial polimérico usado no compósito.

O modelo clássico da micromecânica de reforço em compósitos poliméricos estipula que a interface polímero/reforço seja composta de uma camada restrita fina e rígida, de perfeita adesão interfacial ou com altas forças friccionais entre fibra e matriz, para assegurar uma eficiente transferência de tensão (PLUEDDEMANN, 1991).

As características interfaciais dos materiais compósitos dependem dos aspectos estruturais das vizinhanças e das propriedades físicas e químicas dos constituintes dos compósitos (RANA et al, 1998; GU et al, 2000).

O desenvolvimento de uma ligação química ou de uma interação de natureza física pode fornecer a adesão desejada entre a fibra e a matriz. Quando essa interação não ocorre com a intensidade necessária, pode-se recorrer ao uso de modificadores (GAUTHIER et al, 1998; RANA et al, 1998).

Quando a ligação matriz-fibra é fraca pode ocorrer uma diminuição da resistência à oxidação por facilitar a exposição da fibra e ainda, estimular a oxidação no interior do compósito. Nem sempre uma melhoria na adesão promove aumento na resistência do compósito, principalmente com relação ao impacto (PAIVA et al, 1999).

3.4 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

O desenvolvimento e a maneira com que os diferentes componentes dos compósitos são combinados estão intimamente relacionados com seus métodos e processos de fabricação. O processo de fabricação a ser utilizado na fabricação de um compósito depende do que se quer obter como produto final (formato da peça, dimensão, e acabamento) e a escala de produção necessária na fabricação. KELLY (1983) classifica os tipos de processos mais em uso nos plásticos reforçados em função do tipo de molde a ser utilizado: molde aberto ou fechado.

Processos em molde aberto utilizam, em geral, baixa tecnologia e baixa escala produção. São eles:

- **Laminação manual (Hand Lay Up):** Feltros de fibras enrolados, mechas trançadas, mantas e outros tecidos de fibras são colocados sobre o molde e impregna-se com resina utilizando-se um pincel. Para melhorar o processo de impregnação, são usados rolos com o objetivo de eliminar bolhas. O processo continua com a colocação das camadas até a obtenção da espessura (ou configuração) desejada para a peça. O moldado é curado sem calor nem pressão.
- **Laminação à pistola (Spray Up):** Fios cortados e resina são projetados simultaneamente em um molde preparado e um rolo é passado para melhorar o processo de impregnação (diminuindo a presença de bolhas) e antes que a resina endureça.
- **Centrifugação:** Misturas de fibras e resina são introduzidas em um molde rotatório e curadas "in situ".
- **Enrolamento (Filament Winding):** A modelagem é feita através de enrolamento das fibras contínuas (roving) sobre molde rotatório. Também podem ser utilizados mantas ou

tecidos intercalados às etapas de enrolamento do roving. Este processo é bastante utilizado na fabricação de peças cilíndricas e tubulações.

Os processos em molde fechado são caracterizados pela presença de molde e contramolde, bem como pelo uso de alta tecnologia e produção em média e alta escala. São eles:

- **Moldagem por compressão:** Processo utilizando o pré-impregnado (preg-preg - SMC, BMC, HMC, etc.), ou seja, semiprodutos acabados, onde as fibras já se encontram previamente impregnadas pela resina ao serem colocadas no molde aquecido.
- **Injeção:** Processo utilizado para alta produção e na confecção de peças de formas variadas. A injeção da resina é feita por pressão em um molde fechado contendo em seu interior um reforço pré-formado. Os processos mais conhecidos são: RTM (Resin Transfer Molding), RIM (Resin Injection Molding) e R-RIM (Reinforced RIM).
- **Pultrusão:** Neste processo fibras impregnadas com resinas são tracionadas através de moldes aquecidos, produzindo assim a polimerização da resina. É o processo utilizado na obtenção de perfis.

CAPÍTULO - 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo se apresenta uma exposição sobre a confecção do tecido de fibra de licuri, o qual é utilizado na obtenção do compósito. Em seguida se expõe todos os ensaios realizados e necessários à análise microestrutural da fibra de licuri, à caracterização da mesma em termos da determinação de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Por fim apresentam-se com detalhe todos os procedimentos usados na obtenção do compósito, ressaltando os materiais e métodos utilizados nesse processo.

4.1 MATERIAIS

O material compósito idealizado nesse trabalho de investigação tem a forma estrutural de uma lâmina, ou seja, apenas uma camada do tecido de reforço é impregnada. Neste sentido, tendo-se optado pela utilização da fibra natural de licuri (*Syagrus coronata*) como material de reforço, se fez necessário, em princípio, a confecção do tecido a partir dessa fibra.

As fibras utilizadas para confecção do tecido são oriundas da cidade de Caldeirão Grande, no semi-árido do estado da Bahia, e retiradas de palmeiras de licuri de um mesmo solo. O tecido do tipo unidirecional foi confeccionado através de um tear manual, conforme figura 4.1.

Na confecção os fios são formados por um conjunto de fibras entrelaçadas, que formam um cilindro de diâmetros irregulares ao longo do seu comprimento. Essa grande irregularidade nos diâmetros torna imprecisa a medição a olho nu ou, mesmo, com o auxílio de aparelhos micrométricos.

Para classificar os fios, estabelecendo as necessárias diferenças entre os mesmos e servindo de orientação nas transações comerciais, no seu uso para a fabricação de determinado tecido ou na comparação de um fio com outro, foi então criada uma forma de expressar, o diâmetro do fio, denominado "titulação" de fios ou "numeração" de produtos de fiação, uma vez que o mencionado processo se estende também aos demais produtos, tais como mantas, fitas, pavios, filamentos, etc.



Figura 4.1 – Confeção do tecido de fibras de licuri – Fonte: Foto da autora, 2007.

O título de produtos têxteis de um fio é representado por um número que expressa uma relação entre um determinado comprimento e o peso correspondente. O título encontrado no tecido de fibras de licuri utilizado neste trabalho foi de 1600,4700 Tex/6 ou 0,368642 Ne/6.

A Gramatura ou Gramagem é a medida da densidade, expressa em gramas por metro quadrado (g/m^2). A gramatura obtida no tecido de fibras de licuri utilizado neste trabalho foi de 418,2068 g/m^2 . A figura 4.2 (a) e (b) mostra o tecido confeccionado com fibras de licuri.



(a)



(b)

Figura 4.2 (a) e (b) – Tecido de fibra de licuri.

As fibras transversais observadas no tecido têm como finalidade manter as mechas do mesmo paralelas.

A resina empregada para confecção do compósito foi do tipo poliéster insaturada ortofitálica tendo, em média, resistência à tração e módulo longitudinal de 30 MPa e 7,0 GPa respectivamente.

Os compósitos laminares foram obtidos industrialmente (Tecniplast ind. Ltda) na forma de placas (lâminas) e utilizando a técnica de laminação manual (hand lay up), onde o tecido de fibras de licuri foi impregnado pela resina poliéster ortoftálica, muito comum na indústria do plástico reforçado.

A placa confeccionada apresenta dimensões de 45 cm de largura e 65 cm de comprimento. As fibras foram utilizadas “in natura”, sem qualquer tratamento prévio, no intuito de não adicionar novos custos à produção do compósito.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização da Fibra de Licuri

Devido a pouca literatura encontrada sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas da fibra do licuri houve a necessidade da caracterização da mesma. As fibras de licuri foram caracterizadas através de ensaios de tração, análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de difração de raios X (RDX), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), além da análise química das fibras (constituição).

- *Geometria das Fibras* – Na determinação do diâmetro da fibra foi utilizado um micrometro de engrenagem (Mitutoyo) com precisão de 0,01 mm, sendo feitas três medidas ao longo do comprimento das fibras (duas nas extremidades e uma no centro), num total de quinze fibras. Como este método apresentou pouca variação, foi calculada a média aritmética dos diâmetros cada fibra e depois considerados a média dos diâmetros de todas as fibras.

Os comprimentos das fibras foram medidos através de uma trena com precisão de 1,0 mm, sendo medidas 215 fibras e determinadas às faixas de variação dessa dimensão.

- *Massa Específica ou Densidade Volumétrica* – Para a determinação da massa específica das fibras de licuri foi utilizado um recipiente graduado sendo utilizados aproximadamente 5,0 g de fibras secas em estufa a 105 ± 3 °C para cada amostra. A metodologia consistiu em cortar as fibras em comprimentos médios de 30 mm para melhor introdução através do gargalo do recipiente e secá-las em estufa até a constância de massa, ou seja, até que duas pesagens consecutivas, espaçadas de 2 horas, não apresentassem variação de massa de mais de 0,1%. O recipiente foi preenchido com um determinado volume de água ficando as fibras imersas por 24 horas para que o aumento no volume da água fosse determinado, permitindo, assim, que os vazios das fibras fossem ocupados pela água. A figura 4.3 mostra o ensaio para a determinação da densidade volumétrica da fibra de licuri.



Figura 4.3 – Ensaio para a determinação da densidade volumétrica.

O teste foi realizado em três amostras e a massa específica da fibra (μ) foi obtida através da equação 4.1 sendo m_{fi} a massa de fibras secas e Δv a variação de volume da água contida no recipiente graduado.

$$\mu = \frac{m_{fi}}{\Delta v} \quad (4.1)$$

- *Teor de Umidade* – Como os materiais lignocelulósicos são altamente higroscópicos é muito importante à determinação do teor de umidade dos mesmos. Conforme norma (ABCP M1), para determinação do teor de umidade das fibras de licuri quando expostas ao ar, no ambiente do laboratório, as fibras foram cortadas em um comprimento de cerca de 30 mm e expostas ao ar por 24 horas, sendo então determinado o peso das fibras secas ao ar (P_a), através de uma balança eletrônica, com precisão de 0,0001 g. Em seguida as fibras foram secas, em uma estufa à temperatura de 105 ± 2 °C, até a constância de peso (aproximadamente por 24 horas). O sistema foi resfriado até a temperatura ambiente em um dessecador e novamente foi determinado o peso das fibras secas (P_e). A figura 4.4 mostra o ensaio para a determinação do teor de umidade da fibra de licuri.



Figura 4.4 – Ensaio para a determinação do teor de umidade.

O teste foi realizado em duas amostras e o teor de umidade das fibras secas ao ar (H) foi calculado em percentual pela equação 4.2 onde P_a é o peso de fibras seca ao ar e P_e o peso de fibras secas em estufa.

$$H = \frac{P_a - P_e}{P_a} \quad (4.2)$$

- *Absorção de Água* – Na determinação da absorção de água pelas fibras de licuri, amostras foram secas em estufa a 105 ± 3 °C até a constância de peso. As fibras secas foram transferidas para um dessecador, resfriadas até temperatura ambiente, e determinado o peso das fibras secas (P_e) através de uma balança eletrônica, com precisão de 0,0001 g, sendo em seguida imersas em água. A seguir foram feitas várias determinações do peso em intervalos de 5,0 minutos, 30 minutos, 1 hora e 2 horas. Procedeu-se então determinações em intervalos de 24 horas até o sexto dia. Em seguida, em intervalos de 48 horas, até atingir o ponto de saturação. O excesso de água das amostras foi retirado com um papel absorvente. O ponto de saturação foi determinado quando o peso da amostra atingiu valor constante. Para o cálculo da absorção de água (A) em percentual, foi utilizada a equação 4.3 onde P_{ut} é o peso úmido das fibras em gramas no tempo t e P_e é o peso das fibras secas em estufa, em gramas.

$$A = \frac{P_{ut} - P_e}{P_e} \quad (4.3)$$

- *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)* – A superfície das fibras previamente recobertas com ouro foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu SS-550) no sentido longitudinal e transversal. Foram utilizadas fibras in natura, fibras lavadas em água corrente e fibras tratadas com etanol/tolueno para a retirada da cera.
- *Ensaio de Difração de Raios X (RDX)* – A estrutura cristalográfica das fibras foi analisada através de ensaio de difração de Raios-X (RDX). Para esta análise foi utilizado o método do pó, com grãos abaixo de 50μ e varredura foi de 0° a 80° com tubo de cobre e com tensão e corrente de 40,0 kV e 30,0 mA respectivamente. O equipamento utilizado foi um Shimadzu XRD- 6000. O índice de cristalinidade foi calculado pela equação 4.4 onde I_{CS} é o índice de cristalinidade, I_A é o pico de intensidade do pico amorfo e I_C é o pico de intensidade do pico cristalino.

$$I_{CS} = 1 - \frac{I_A}{I_C} \quad (4.4)$$

- *Análise Química* – A superfície das fibras apresenta ceras e outras substâncias incrustantes como hemicelulose, lignina e pectina que forma uma camada externa espessa (REDDY and YANG, 2005). As ceras fornecem uma camada de proteção na superfície das fibras, aumentando a oleofilicidade e hidrofobicidade das superfícies (SETTI et al., 1999, JOHNSON et al., 1973). Conduziram-se análises para a determinação do teor dos constituintes principais, ou seja, extrativos, lignina, celulose, hemicelulose e cinzas apenas para a fibra de licuri neste trabalho. Análises complementares como: solúveis em água fria e teor de ceras foram realizados para verificar se há interferência de solúveis nos dados de sorção (sistema estático e agitado) e para justificar a impermeabilidade das fibras por água.

a) Teor de solúveis em água fria – Os solúveis em água fria incluem os sais orgânicos, açúcares, resinas e taninos. De acordo com a norma TAPPI T1 m-59, a amostra contendo aproximadamente 2,0 g de fibra seca, foi pesada através de uma balança eletrônica, com precisão de 0,0001 g e transferida para béquer de 400 ml contendo 300 ml de água destilada. O sistema foi mantido sob agitação constante por 48 horas à temperatura ambiente e o conteúdo do béquer foi transferido quantitativamente para um cadinho filtrante previamente tarado. As figuras 4.5 (a) e (b) mostram o ensaio para a determinação do teor de solúveis em água.



(a)



(b)

Figura 4.5 (a) e (b) – Ensaio para a determinação do teor de solúveis em água fria.

As fibras livres de solúveis em água fria foram lavadas com aproximadamente 150 ml de água destilada, por sucção. O material foi seco em estufa a 105 ± 3 °C até peso constante. As fibras secas e livres de solúveis em água fria foram transferidas para um dessecador, resfriadas até temperatura ambiente e pesadas.

Dois testes foram realizados sendo que o cálculo, em percentual, do teor de solúveis em água (S) foi realizado utilizando a equação 4.5 onde P_e é o peso das amostras antes da imersão e P_f o peso das amostras após a imersão.

$$S = \frac{P_e - P_f}{P_e} \quad (4.5)$$

b) Teor de extrativos – O objetivo deste experimento, além de determinar o teor de extrativos que devem ser removidos antes de qualquer análise química, foi preparar a chamada “Fibra livre de extrativos”. A metodologia utilizada foi baseada na norma TAPPI T264 om-88 na qual uma amostra de aproximadamente 10 g de fibra seca em estufa a 105 ± 3 °C, foi submetida a uma seqüência de extração em tubo de soxhlet em etanol/tolueno (1:2) e etanol durante 6h e 4h, respectivamente, seguido da extração durante 1 h com água quente por imersão. O etanol/tolueno foi usado para substituir o etanol/benzeno, devido às características cancerígenas do benzeno. O etanol/tolueno extrai graxas, óleos, gorduras, ceras, compostos insolúveis em éter etílico, algumas resinas e, possivelmente, algumas gomas. Água quente foi usada para extrair taninos, gomas, açúcares, amido e pigmentos (KLOCK e MUÑIZ, 1999). O material resultante foi seco em estufa a 105 ± 3 °C até peso constante. As fibras secas e livres de extrativos foram transferidas para um dessecador, resfriadas até temperatura ambiente e pesadas.

O teste foi realizado em duas amostras e o cálculo, em percentual, do teor de extrativos (E) foi realizado conforme a equação 5.6 onde P_e é o peso das fibras antes da extração e P_n o peso das fibras após extração.

$$E = \frac{P_e - P_n}{P_e} \quad (4.6)$$

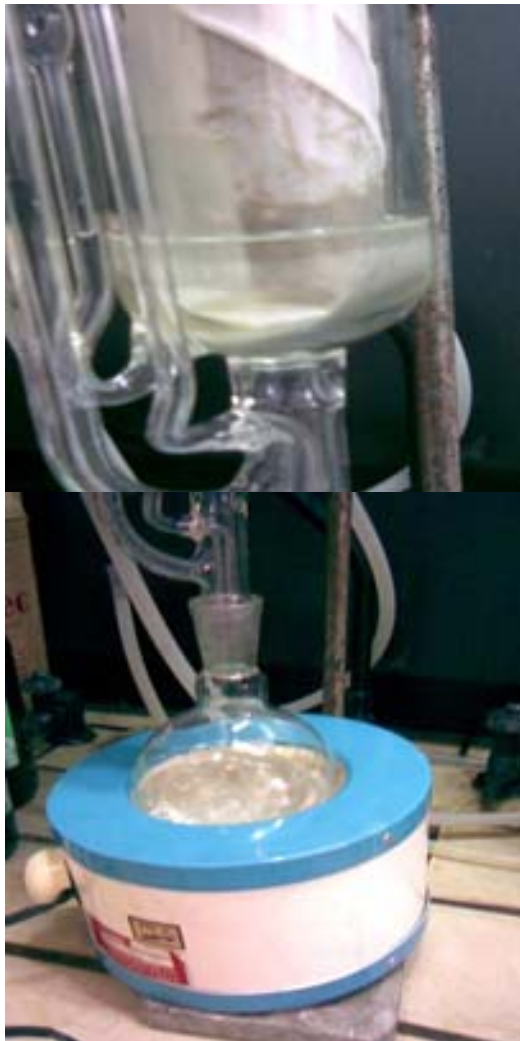
As figuras 4.6 (a) e (b) mostram o ensaio para a determinação do teor de extrativos da fibra de licuri.



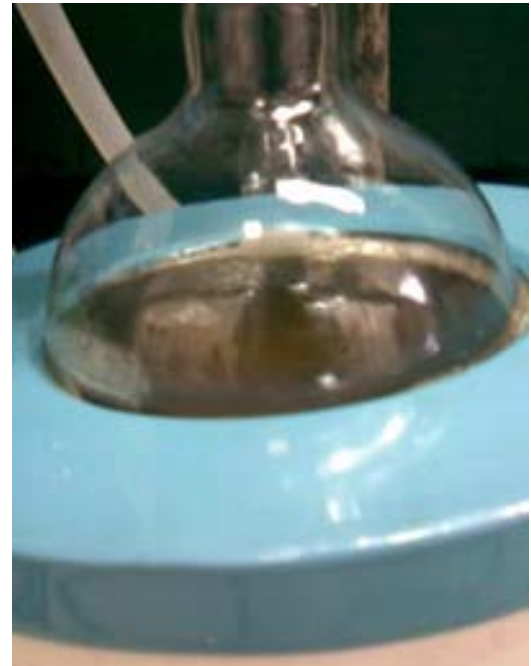
Figura 4.6 (a) e (b) – Ensaio para a determinação do teor de extrativos.

c) Teor de cera – As ceras formam uma camada de proteção nas fibras (AZIZ e ANSELL, 2004) que confere um caráter oleofílico e hidrofóbico nas superfícies (JOHNSON et al., 1973). As ceras são constituídas de diferentes tipos de alcoóis, os quais são insolúveis em água e em diversos ácidos (palmítico, oleaginosos, esteárico), porém podem ser extraídos com solventes orgânicos. As figuras 4.7 (a) e (b) e 4.8 mostram o ensaio para a determinação do teor de cera da fibra de licuri.

A remoção de ceras se deu pela extração em soxhlet em um procedimento semelhante ao dos extrativos, porém com uso do metanol-tolueno em um reciclo durante 24 h. (BLEDZKI e GASSAN, 1999). Uma amostra de aproximadamente 4,0 g de fibra seca foi submetida a uma extração em tubo de soxhlet em metanol / tolueno (1:2) em reciclo durante 24h. O material resultante foi seco em estufa a 105 ± 3 °C até peso constante. As fibras secas e livres de ceras foram transferidas para um dessecador, resfriadas até temperatura ambiente e pesadas.



(a)



(b)

Figura 4.7 (a) e (b) – Ensaio para a determinação do teor de cera.

O teste foi realizado em duas amostras e o cálculo do teor de cera (C) em percentual foi realizado conforme a equação 4.7 onde P_e é o peso das fibras antes da extração e P_m o peso das fibras após a extração.

$$C = \frac{P_e - P_m}{P_e} \quad (4.7)$$



Figura 4.8 – Ensaio para a determinação do teor de cera.

d) Teor de lignina – A lignina se caracteriza pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e susceptibilidade à hidrólise alcalina. No método de determinação da lignina klasson (norma TAPPI T222 m-88), os carboidratos da amostra livre de extrativos são hidrolisados por ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 72%, e a lignina insolúvel no ácido é filtrada, e posteriormente seca e pesada. A uma amostra de aproximadamente 1,0 g de fibras secas e livres de extrativos foram adicionados 15 ml de ácido sulfúrico a 72% e após 24h á temperatura ambiente adicionou-se 560 ml de água destilada e levou-se o sistema a refluxo por 4h. A lignina insolúvel no ácido foi filtrada em funil de vidro sinterizado, previamente tarado, e lavada varias vezes com água destilada. Em seguida foi seca em estufa a $105 \pm 3^\circ C$ até a obtenção de um peso constante. Depois foi transferida para um dessecador onde foi resfriada até temperatura ambiente para ser pesada.

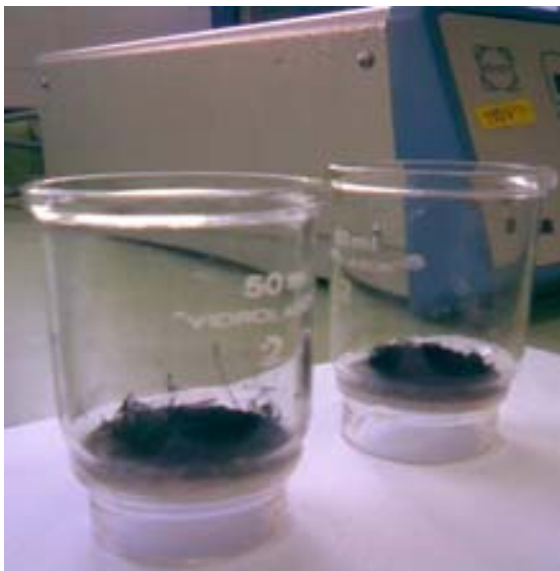
O teste foi realizado em duas amostras e o cálculo, em percentual, do teor de lignina (L) foi realizado conforme a equação 4.8 onde P_l é o peso da lignina obtida e P_i o peso inicial da amostra.

$$L = \frac{P_l}{P_i} \quad (4.8)$$

As figuras 4.9 e 4.10 (a) e (b) mostram o ensaio para a determinação do teor de lignina da fibra de licuri.



Figura 4.9 – Ensaio para a determinação do teor de lignina.



(a)



(b)

Figura 4.10 (a) e (b) – Ensaio para a determinação do teor de lignina.

e) Teor de Cinzas – A determinação de componentes inorgânicos (K, Ca, Si e Mg), reportada como teor de cinzas, pode ser aplicada para todos os tipos de madeiras e fibras.

O teor de cinzas das fibras de licuri foi determinado de acordo com a norma TAPPI T15 m-58, expresso em porcentagem de peso da amostra seca em estufa. Uma amostra de aproximadamente 1,0 g de fibra de licuri foi pesada em cadinho de porcelana previamente tarado a 600 °C. Aqueceu-se o cadinho em placa de aquecimento para promover a carbonização da amostra e levou-se o sistema ao forno mufla onde permaneceu por 4h a uma temperatura de 600 °C. As amostras calcinadas foram transferidas para um dessecador onde foi resfriada até temperatura ambiente para ser pesada. O teste foi realizado em duas amostras e o cálculo do teor de cinzas (T_c) em percentual foi realizado conforme a equação 4.9 onde P_{tc} é o peso das cinzas e P_y o peso da amostra.

$$T_c = \frac{P_{tc}}{P_y} \quad (4.9)$$

f) Teor de Celulose – A determinação do teor de celulose foi feita de acordo com o descrito nas normas ABTCP – TAPPI 2000, denominado Método do ácido nítrico.

A uma amostra de aproximadamente 1,0 g de fibras de licuri secas e livres de extrativos foi adicionada uma alíquota de 25 ml de uma solução de ácido nítrico-ácido acético (90 ml de ácido nítrico + 732 ml de ácido acético glacial gerando 1,0 L de solução aquosa.) e levada a refluxo por 25 minutos em temperatura de 120 °C. O sistema foi resfriado até temperatura ambiente e o resíduo de celulose foi filtrado á vácuo em cadinho de placa sinterizada previamente tarado, lavado com 500 ml de água quente e em seguida com 25 ml de etanol, seca em estufa a 105 ± 3 °C até peso constante e transferido para um dessecador onde foi resfriado até temperatura ambiente para ser pesado.

O teste foi realizado em três amostras e o cálculo, em percentual, do teor de celulose (α) foi realizado conforme a equação 4.10 onde P_α é o peso da celulose encontrada e P_x o peso inicial da amostra.

$$\alpha = \frac{P_\alpha}{P_x} \quad (4.10)$$

As figuras 4.11 (a) e (b) mostram o ensaio para a determinação do teor de celulose da fibra de licuri.



(a)

(b)

Figura 4.11 (a) e (b) – Ensaio para a determinação do teor de celulose.

f) Teor de Hemicelulose – A holocelulose corresponde à fração de celulose e hemicelulose juntas. Neste trabalho para determinação da hemicelulose foi utilizado o método descrito na norma TAPPI T19 om-54 para determinação da holocelulose, determinou-se a celulose, e por diferença a hemicelulose.

Pesaram-se três amostras de 3g de fibra moída e seca em erlenmeyers de 250 ml. Adicionou-se 120,0 ml de água destilada, 1,0 ml de ácido acético (Synth) e 2,5 g de clorito de sódio (Sigma-Aldrich). Cobriram-se os recipientes com erlenmeyers de 150 ml e aqueceu-se a mistura à temperatura de 70 °C. Após 1h, adicionou-se 1,0ml de ácido acético glacial (Synth) e 2,5 g de clorito de sódio. Repetiu-se o procedimento. Ao final de 3h a mistura foi resfriada para temperatura abaixo de 10°C. A mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado previamente tarado. Lavou-se com água até o filtrado sair incolor e com pH igual ao da água utilizada. Em seguida lavou-se com três porções de metanol (Synth) e secou-se em estufa a vácuo à temperatura de 50 °C. Transferiu-se o filtrado para o dessecador e pesou-se até atingir massa constante.

O cálculo, em percentual, do teor de holocelulose (Z) foi realizado conforme a equação 4.11 onde m_1 é a massa de hemicelulose encontrada e m_2 a massa inicial da amostra.

$$Z = \frac{m_1}{m_2} \quad (4.11)$$

- *Análises Térmicas* – Nas análises térmicas foram utilizadas amostras de fibras de licuri secas e verdes com o intuito de observar se as amostras apresentavam alguma diferença de comportamento.

(1) *Termogravimétrica (TG)* – É a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. O ensaio possibilita através da curva TG, entre outras aplicações, a análise da perda de massa da amostra frente à temperatura. Dessa forma é possível avaliar a estabilidade do material analisado.

O ensaio de TG foi definido para as seguintes condições:

- a. Detector – TGA - 50H
- b. Célula – Platinum
- c. Atmosfera – Ar
- d. Taxa – 50.00ml/min.
- e. Taxa temperatura – 10°C/min.
- f. Faixa de ensaio – 0° até 500°C
- g. Peso – 6.801 mg para fibra de licuri seco e 4.452 mg para a fibra de licuri verde.

(2) *Análise Térmica Diferencial (DTA)* – É a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto que a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra de referência se mantém igual até a ocorrência de alguma alteração física ou química da amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra se mantém temporariamente menor que a referência.

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-lo como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc.

O registro resultante de uma análise DTA é uma curva térmica que representa o diferencial de temperatura ou do tempo e registra os fenômenos energéticos desenvolvidos durante o processo de variação de temperatura imposto à amostra.

O ensaio de DTA foi definido para as seguintes condições:

- h. Faixa de temperatura – 0 a 500° C
 - i. Atmosfera – ar ambiente (50cc/min.)
 - j. Taxa de aquecimento – 10° C/min.
 - k. Peso – 6.700 mg para a fibra de licuri seca e 4.502 mg para a fibra de licuri verde
- *Ensaio de Tração Uniaxial* – O ensaio à tração em fibras vegetais não é, ainda, normalizado devendo ser levado em consideração à influência do comprimento da fibra e a variabilidade de diâmetro ao longo da mesma na análise dos resultados.

Neste trabalho, quinze fibras (com o comprimento de 200 mm) foram ensaiadas a uma velocidade de ensaio de 10 mm/min. para determinação da resistência à tração. No ensaio foram seguidas recomendações da norma **ASTM D3822-96**.

Determinou-se a resistência à tração em cada fibra colocando-a em uma moldura confeccionada em papel (figura 4.12), onde existe um orifício alongado que conteria o comprimento da fibra a ser tracionado.

A fibra foi colada à moldura através fita adesiva tomando-se o cuidado de utilizar um comprimento aderido que promovesse uma ancoragem suficiente e garantisse que somente seriam transmitidos, ao seguimento livre, esforços de tração. A utilização da fita adesiva também serviu para evitar o dilaceramento da fibra pela pressão exercida pelas garras da máquina de tração. Em seguida, o conjunto foi fixado às garras da máquina e cortou-se lateralmente a moldura para que a carga de tração aplicada atuasse somente na fibra.

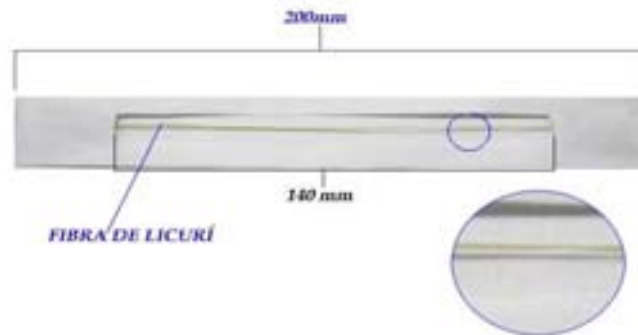
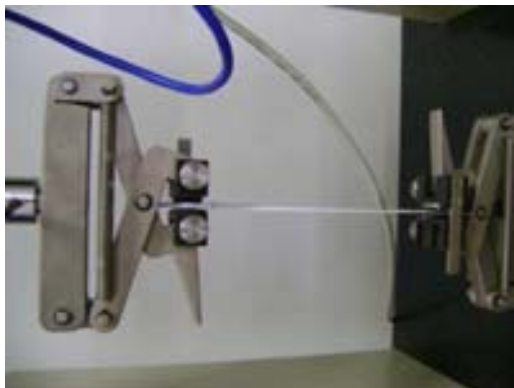
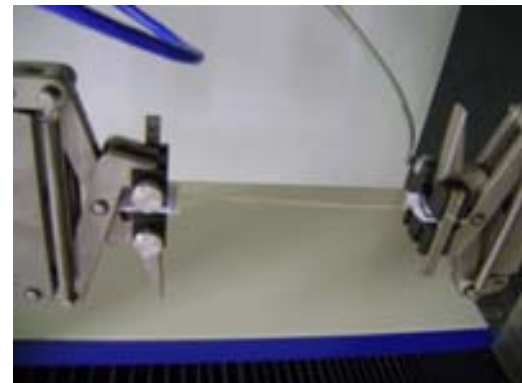


Figura 4.12 – Corpo de prova com uma única fibra de licuri.

As figuras 4.13 (a) e (b) mostram o conjunto afixado à máquina e o ensaio de tração de uma fibra de licuri, respectivamente. O equipamento utilizado foi um sistema de ensaios Emic DL 2000.



(a)



(b)

Figura 4.13 – Ensaio de tração: (a) conjunto afixado à máquina; (b) ensaio de tração em uma fibra de licuri.

4.2.2 Ensaio Mecânicos nos Compósitos Laminares

O comportamento mecânico do compósito laminar foi determinado através dos ensaios de tração uniaxial e flexão em três pontos. Os mesmos foram realizados à temperatura ambiente (25°C), em um equipamento Shimadzu AG-I, ver figura 4.14. Os corpos de prova (CP's) foram cortados utilizando-se um disco com fio de corte diamantado e suas laterais lixadas e polidas segundo as técnicas de metalografia.

As dimensões dos CP's e as especificações de execução dos ensaios seguiram as normas ASTM D3039-00 e ASTM D790-96 para os ensaios de tração uniaxial e flexão em três pontos, respectivamente. Os corpos de provas (CP's) foram cortados da placa, sendo necessário o uso de lingüetas (tabs) para melhor adaptação dos mesmos às garras da máquina de ensaio para o caso do ensaio de tração uniaxial.

As propriedades mecânicas de resistência, rigidez (módulo de elasticidade) e deformação na fratura foram determinadas para os dois ensaios. No caso do ensaio de tração uniaxial, foram determinadas as tensões (resistência) últimas e os módulos de elasticidade tanto para a direção longitudinal (onde a direção da fibra coincide com a da aplicação da carga) quanto transversal, ou seja, a direção de aplicação da carga é perpendicular à direção da fibra. No caso dos módulos de elasticidade os mesmos foram medidos antes do início do dano. A figura 4.15 mostra a máquina para os ensaios de tração uniaxial e flexão em três pontos.

Durante a realização dos ensaios, foram tomados alguns cuidados especiais, tais como ajustes dos corpos-de-prova nas garras da máquina, para minimizar os problemas de “arraste” no início do carregamento e garantir, dimensões precisas do comprimento útil do CP. Foram ensaiados oito CP's nas mesmas condições de ensaios, onde foram selecionados como ensaios válidos, os corpos-de-prova que romperam dentro do comprimento útil do mesmo, ou seja, com comportamento final de acordo com a norma ASTM D3039/D-00.

Com relação ao ensaio de flexão em três pontos, foram ensaiados o mesmo número de CP's e a resistência à flexão foi definida como sendo a tensão originada da carga responsável pela fratura do corpo-de-prova. A mesma é medida na superfície inferior (onde atuam as tensões de tração) do corpo-de-prova. Igual que o ensaio de tração uniaxial, os valores referentes à rigidez (módulo de elasticidade) foram determinados antes do início do dano.

Os valores da resistência à flexão, da rigidez e da deflexão máxima foram determinados através das equações segundo norma ASTM D790-90. Todos os ensaios foram realizados na temperatura de $25\text{ °C} \pm 2$. Após a realização dos ensaios mecânicos, foi feita uma análise macroscópica das características da fratura em todos os corpos de prova.



Figura 4.14 – Máquina para os ensaios de tração uniaxial e flexão em quatro pontos.

CAPÍTULO - 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados, inicialmente, os resultados obtidos para a caracterização da fibra do licuri, além de uma análise da microestrutura do novo compósito laminar. Em seguida são expostos e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos propostos para o compósito reforçado com fibras de licuri. Por último, as características da fratura final dos corpos de prova submetidos a esses ensaios mecânicos são analisadas através do estudo macroscópico da fratura.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE LICURI

- *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As figuras 5.1 (a) e (b) e 5.2 (a) e (b) e mostram a morfologia da fibra de licuri em sua condição natural ensaiada longitudinalmente através de microscopia eletrônica. A fibra da figura 5.1(a) não sofreu qualquer espécie de limpeza, podendo-se perceber bastantes resíduos de folha aderidos à sua superfície. Já na figura 5.1 (b) a fibra se apresenta lavada em água corrente e seca em estufa a 60 °C.

Nota-se que a fibra é revestida por uma cutícula espessa formada de cera, o que corrobora com o alto percentual de cera encontrado na análise química apresentada na tabela 5.2, o que impede a visualização de sua estrutura interna. As figuras 5.2 (a) e (b) mostram a fibra com parte da cutícula de cera retirada, permitindo a visualização de parte de sua epiderme.

A presença de cera nas folhas de algumas plantas, como ocorre com o licuri, é possivelmente consequência de sua adaptação às regiões secas, uma vez que essa camada cerífera dificulta a perda de água por transpiração e protege a planta contra o ataque de fungos.

Procedeu-se a retirada da cera conforme (BLEDZKI e GASSAN, 1999) e outra microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada agora com a fibra livre de cera, para melhor análise de sua estrutura interna.

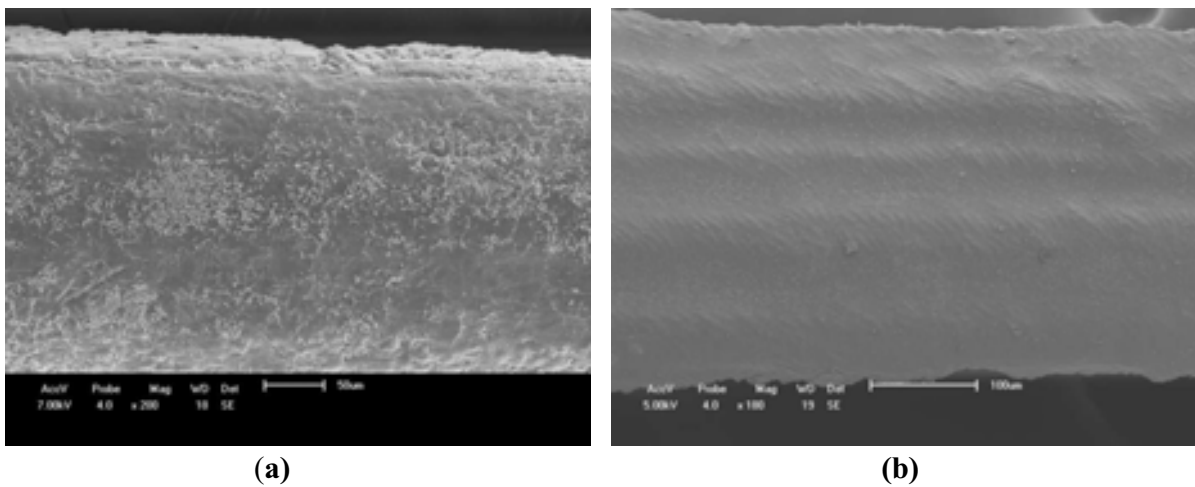


Figura 5.1 – Morfologia da fibra de licuri: (a) fibra com muitos resíduos de folha aderidos à superfície; (b) fibra lavada em água corrente e seca em estufa a 60 °C.

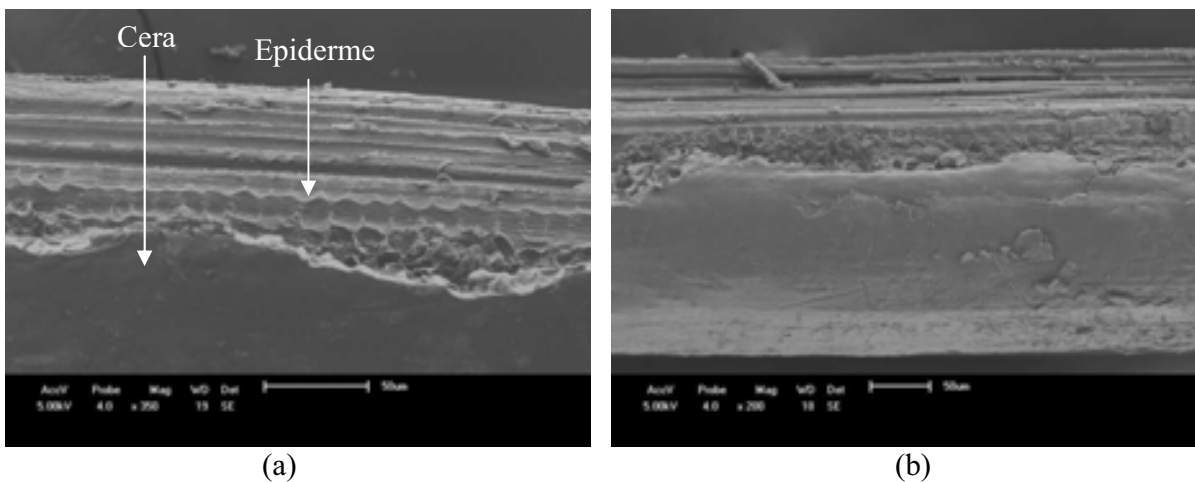


Figura 5.2 (a) e (b) – Fibra com parte da cutícula de cera retirada.

As figuras 5.3 (a) e (b) mostram a epiderme da fibra, após a retirada da cera (observação longitudinal). Percebe-se que nas duas figuras ainda é possível visualizar alguns resquícios de cera. Ainda na figura 5.3 (b) nota-se a formação do estômato ou aparelho estomático que é uma diferenciação da célula da epiderme para as trocas de gasosos entre a planta e o ambiente.

As células da epiderme são as responsáveis pela produção da cera. A figura 5.4 mostra a fibra com parte da epiderme retirada, com a visualização na parte inferior das células parênquimas.

Na realidade a denominação de “fibras” é dada para um conjunto de células de diferentes tecidos a saber: a epiderme, as células parênquimas e os tecidos condutores.

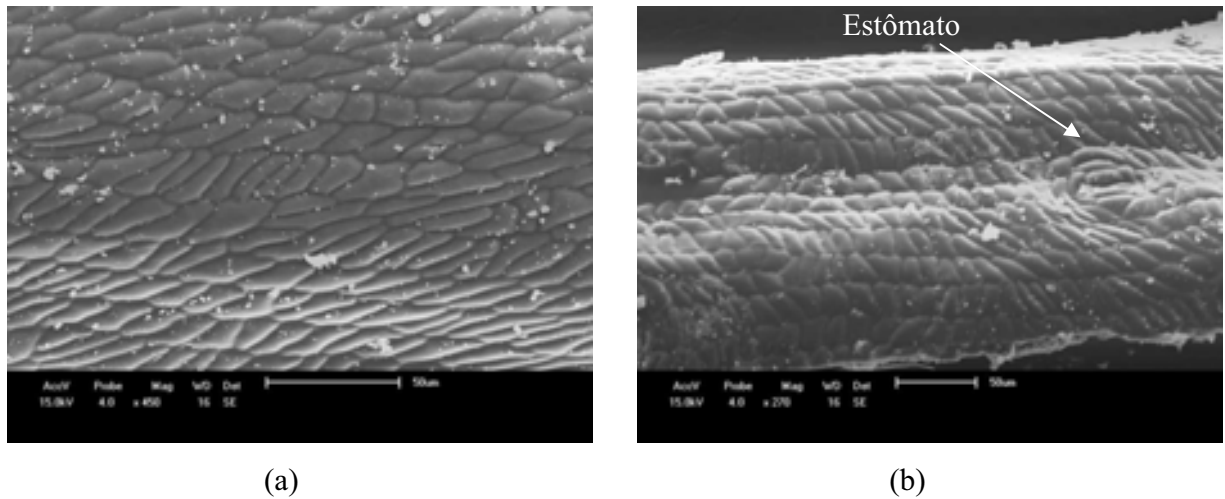


Figura 5.3 – Fibra livre de cera observada longitudinalmente: (a) epiderme; (b) epiderme com formação de estômato.

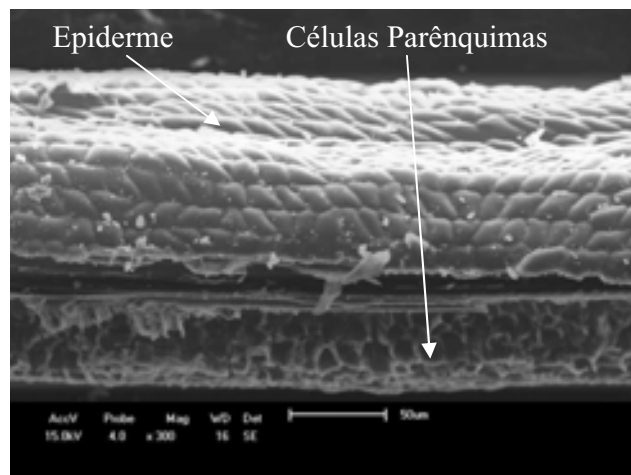
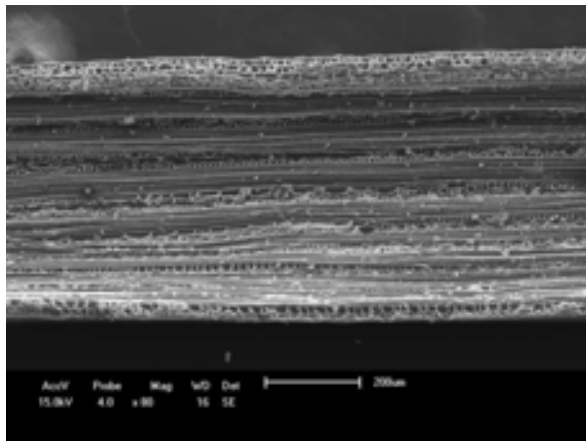


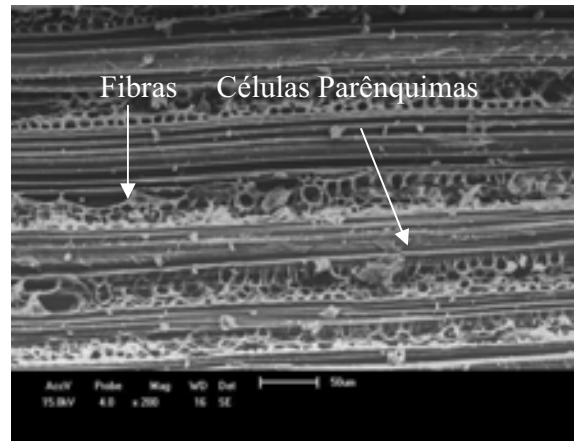
Figura 5.4 – Fibra com parte da epiderme retirada.

A epiderme é o tecido de revestimento primário, geralmente de camada única (unisseriado) e não possui espaços intercelulares. Em órgãos aéreos, é revestida pela cutícula, que reduz o ressecamento.

Os parênquimas são os tecidos localizados entre a epiderme e os tecidos condutores. Eles desempenham várias funções, como preenchimento, assimilação, reserva e secreção. Suas células são vivas e possuem vacúolo grande. Os tecidos condutores, fibras propriamente ditas, são responsáveis pelo transporte de nutrientes através das plantas e pela resistência das mesmas. Estes tecidos são caracterizados por fibras compridas e afiladas. As figuras 5.5 (a) e (b) mostram a fibra livre de cera e da epiderme, observadas longitudinalmente onde é possível visualizar os tecidos condutores (fibras) e as células parênquimas e as figuras 5.6 (a) e (b) mostram a fibra livre de cera e da epiderme observadas transversalmente onde vemos as células parênquimas.

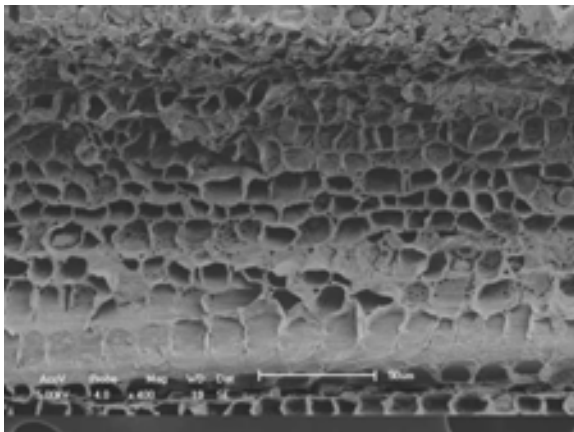


(a)

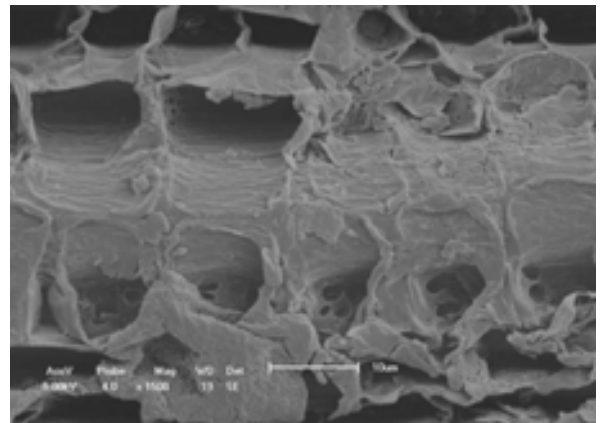


(b)

Figuras 5.5 (a) e (b) – Fibra livre de cera e epiderme observada longitudinalmente.



(a)



(b)

Figuras 5.6 (a) e (b) – Fibra livre de cera e epiderme e observada transversalmente.

- *Ensaio de Difração de Raios X (RDX)*

A técnica de difração de raios X é um método de identificação das fases cristalinas presentes em um material, desde que se conheça a composição aproximada do mesmo. Através do comparativo entre fichas cristalográficas de referência de elementos puros já conhecidos com o difratograma obtido pelo material a ser analisado, pode se afirmar que determinados elementos estão presentes no material em análise.

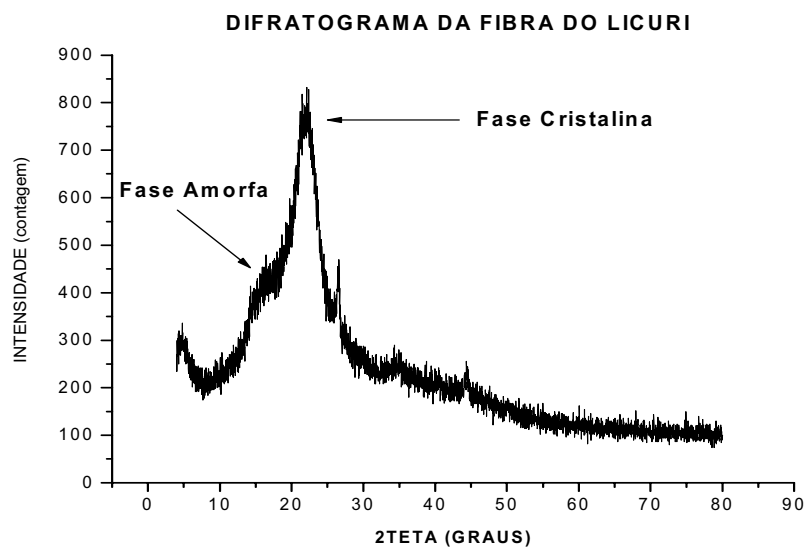


Figura 5.7 – Perfil do difratograma do licuri.

Através da avaliação da estrutura cristalográfica do material ensaiado podemos observar duas fases distintas uma amorfa pela provável presença de lignina e de hemicelulose e uma cristalina pela presença da celulose. A figura 5.7 mostra o perfil do difratograma da fibra do licuri.

O grau de cristalinidade influencia as propriedades mecânicas, pois está relacionado com as ligações secundárias moleculares que existem em grande número em regiões cristalinas e com o nível de compactação nessas regiões. Assim pode-se esperar que o índice de cristalinidade possa dar um indicativo do módulo elástico do material (SILVA, 2008).

O índice de cristalinidade encontrado foi de 0,4545, ou seja, 45% da constituição da fibra se apresenta sobre a forma cristalina.

- *Análises Térmicas*

Como foi dito anteriormente neste ensaio utilizou-se amostras de fibras de licuri seca e verde (pouco tempo de secagem) com o intuito de se fazer uma comparação do comportamento das duas amostras. As curvas termogravimétricas e de análises térmicas diferenciais para as fibras de licuri secas e verdes são apresentadas a seguir nas figuras de 5.5 a 5.8.

(1) *Termogravimetria (TG)*

Pela figura 5.8 observa-se que a fibra de licuri verde começa a perder massa em uma temperatura em torno 38,60 °C com a perda de massa de 0,358 mg (8.041 %). Quando chega aproximadamente aos 276,86 °C ele inicia o patamar e a massa se reduz em 0,730 mg (16.397 %) e permanece assim até os 334,63 °C quando tem uma grande perda de massa de 1,748 mg (39.263 %).

A partir de 334,63 °C a perda é contínua, porém de maneira mais suave que o trecho anterior. Quando a temperatura fica em torno de 483,14 °C a perda de massa é de 0,859 mg (19.295 %). Neste ponto a massa é de 0,757 mg. A partir daí a amostra continua a perder massa, mas de maneira mais lenta e suave até praticamente todo o material ser consumido no ensaio.

Pela figura 5.9 observa-se que a fibra de licuri seca começa a perder massa em uma temperatura em torno 40,83 °C com a perda de massa de 0,481 mg (7.072 %). Quando chega aproximadamente aos 282,07 °C inicia o patamar e a massa se reduz em 1,291 mg (18.983 %) e permanece assim até os 328,18 °C quando tem uma grande perda de massa de 2,613 mg (38.421 %).

A partir de 328,18 °C a perda é contínua, porém de maneira mais suave que o trecho anterior. Quando a temperatura fica em torno de 456,36 °C a perda de massa é de 1,911 mg (28.099 %). Neste ponto a massa é de 0,505 mg. A partir daí a amostra continua a perder massa, mas de maneira mais lenta e suave até praticamente todo o material ser consumido no ensaio.

A tabela 5.1 mostra um estudo comparativo das curvas termogravimétricas das fibras de licuri verde e seca.

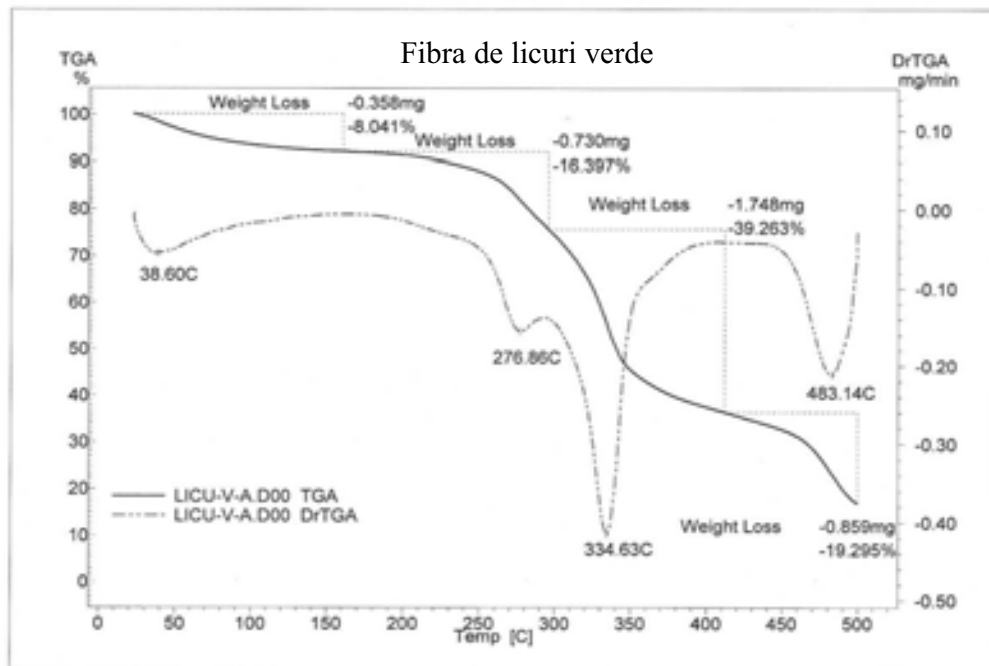


Figura 5.8 – Curva termogravimétrica da fibra de licuri verde.

Conforme resultados encontrados, podemos verificar que as degradações térmicas que ocorrem tanto na fibra verde de licuri quanto na fibra seca acontecem em quatro estágios e que as curvas termogravimétricas de ambas as amostras apresentam as mesmas características.

Como os materiais lignocelulósicos se degradam termicamente na faixa de 150 °C a 500 °C (SILVA, 2008), a perda de massa observada até 100 °C é considerada estar relacionada à perda de umidade, da poliose e seus componentes (xilose, manose, glucose e outros) e substâncias voláteis. Podemos supor então, que o primeiro decréscimo de massa (8.041% para a fibra verde e 7.072 para a fibra seca), a qual está condizente com o valor obtido na caracterização da fibra de licuri, tabela 5.2 (8,08 %), ocorre pela perda de umidade.

Considerando também, que os componentes dos materiais lignocelulósicos volatilizam mais intensamente em distintas faixas de temperatura: as hemiceluloses entre 200 °C e 300 °C, a celulose entre 240 °C e 350 °C e a lignina entre 350 °C e 500 °C (BRADBURY et al., 1979; CONESA et al., 1995; RESENDE, 1995; SALAZAR & CONNOR, 1983), podemos concluir que o segundo decréscimo de massa (16.397% para a fibra verde e 18.983 % para a fibra seca) está relacionado à perda de cera e hemicelulose (poliose).

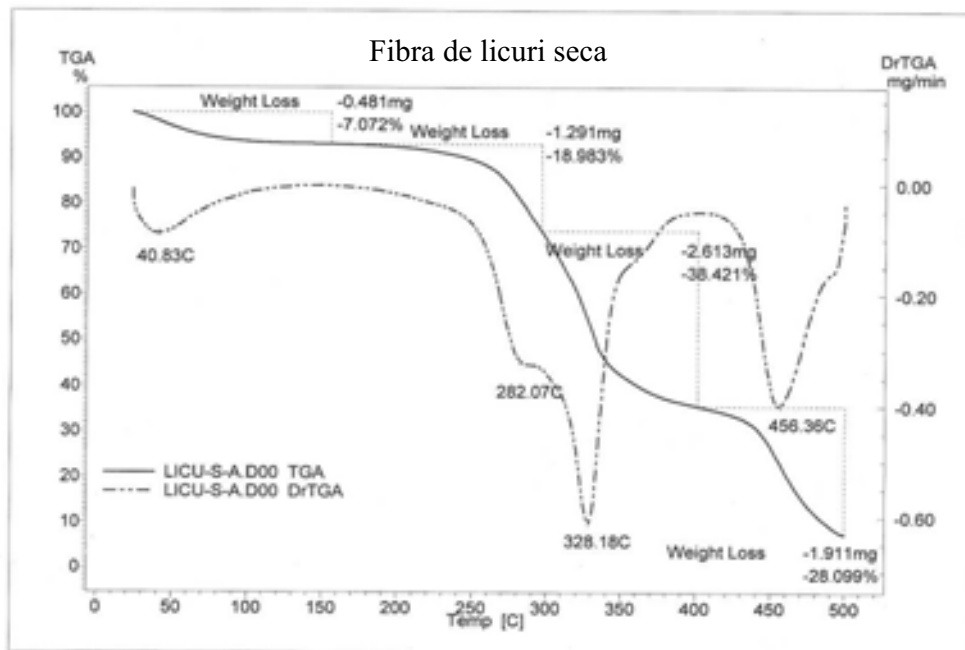


Figura 5.9 – Curva termogravimétrica da fibra de licuri seca.

Tabela 5.1 – Estudo comparativo das curvas termogravimétricas das fibras de licuri verde e seca.

<i>Fibra de licuri verde</i>			<i>Fibra de licuri seca</i>		
PERDA DE MASSA		FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	PERDA DE MASSA		FAIXA DE TEMPERATURA (°C)
(mg)	(%)		(mg)	(%)	
0,358	8,041	0 – 38,60	0,481	7,072	0 – 40,83
0,730	16,397	38,60 – 276,86	1,291	18,983	40,83 – 282,07
1,748	39,263	276,86 – 334,63	2,613	38,421	282,07 – 328,18
0,859	19,295	334,63 – 483,14	1,911	28,099	328,18 – 456,36

Segundo MENDES a celulose é a mais abundante substância polimérica natural e existe em maior proporção nas plantas, constituindo de 40 % a 50 % de quase todas as plantas.

No terceiro estágio, através das curvas termogravimétricas (fibra verde e fibra seca), notamos que a celulose se degrada de forma rápida em ambos os casos a partir de 276 °C e

282,07 °C para a fibra verde e fibra seca respectivamente. Notamos ainda que nas faixas de 334,63 °C a 483,14 °C e 328,18 °C a 456,36 °C, ainda acontece a degradação da celulose.

A lignina se apresenta como o componente mais hidrofóbico da madeira, atuando como material cimentante ou adesivo entre as fibras (PETTERSEN, 1984) além de conferir dureza e rigidez à parede celular, sendo o último material lignocelulósico a se degradar. Pelas curvas termogravimétricas (figuras 5.5 e 5.6) vemos que a degradação da lignina se inicia em torno de 334,63 °C e 328,18 °C (fibra verde e fibra seca) e que a finalização ocorre após 500 °C, já que nesta temperatura ainda restam 17,004% de massa de fibra de licuri verde e 7,425 % de massa de fibra de licuri seca. No processo de obtenção do teor de cinzas, item 4.1.2.1 letra (e), a temperatura utilizada no processo foi 600 °C com a obtenção de um teor de cinzas de 2,8606 %, tabela 5.2, o que podemos concluir que o final de degradação da lignina acontece na faixa de 500 °C a 600 °C.

2) *Análise Térmica Diferencial (DTA)*

As análises térmicas diferenciais da fibra de licuri verde e fibra de licuri seca foram realizadas, entretanto os eventos térmicos encontrados foram muito pequenos, apresentando pontos caloríficos poucos significativos, conforme figuras 5.10 e 5.11. Para a fibra de licuri verde não foram apresentados resultados exotérmicos permanecendo os mesmos abaixo de zero (figura 5.11). Para a fibra de licuri seca podemos observar um pico exotérmico numa escala máxima de 2,0 μ W o que remete também para um valor pouco significativo para análise das fibras (Figura 5.10).

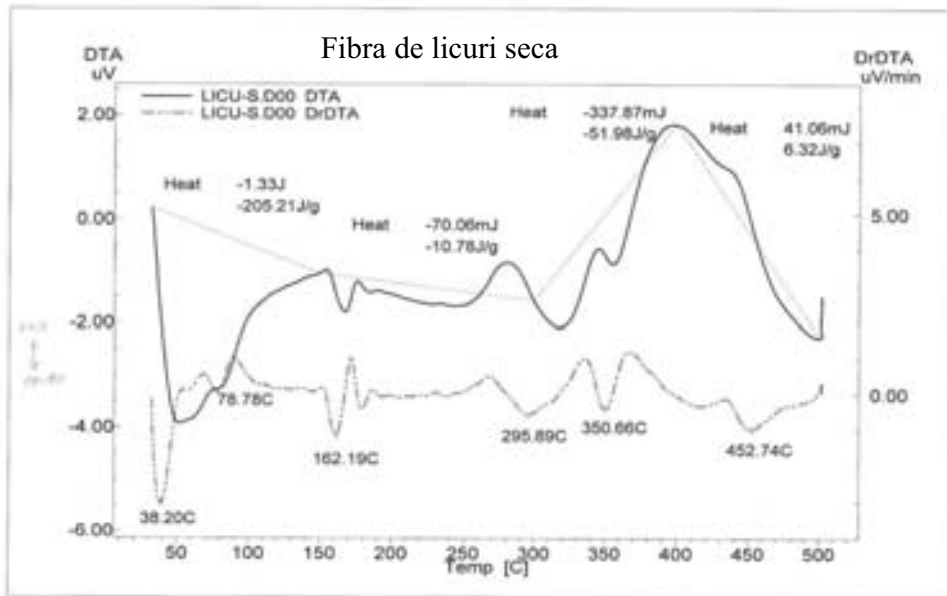


Figura 5.10 – Curva térmica diferencial da fibra de licuri seca.

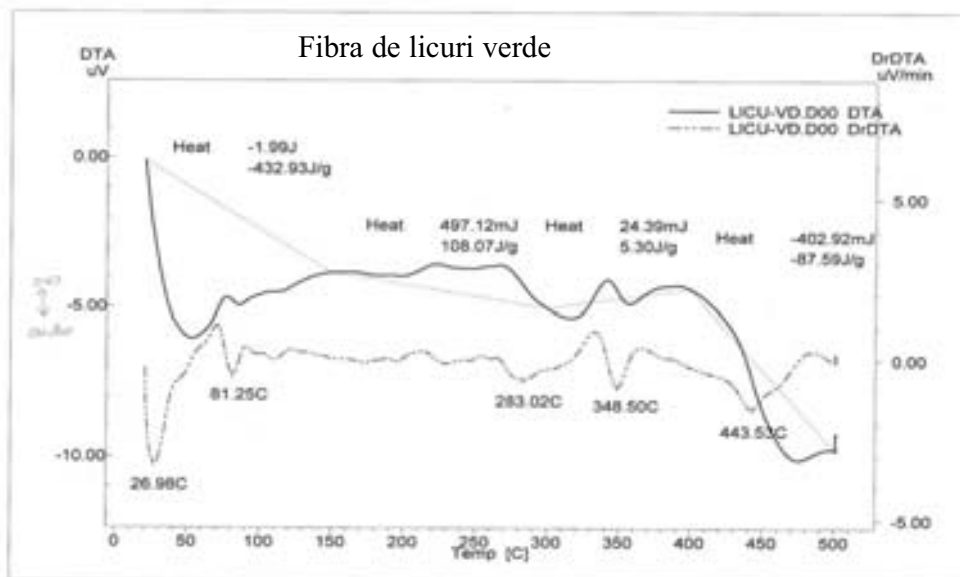


Figura 5.11 – Curva térmica diferencial da fibra de licuri verde.

- *Análise Química*

Segundo a literatura a composição das fibras varia mesmo para plantas da mesma espécie, conseqüentemente, também suas propriedades. A tabela 5.2 mostra a composição da fibra de licuri determinada neste trabalho.

Tabela 5.2 – Composição da fibra de licuri.

<i>Componente</i>	<i>Valor médio (%)</i>
α -Celulose	53,21 \pm 4,08
Hemicelulose	11,61 \pm 1,07
Lignina	20,69 \pm 0,14
Extrativos	20,86 \pm 1,30
Solúveis em água fria	17,60 \pm 0,66
Cinzas	2,86 \pm 0,02
Umidade	8,08 \pm 0,00
Cera	12,72 \pm 0,38

Comparando os resultados encontrados com os das demais fibras lignocelulósicas extraídas de várias referências, em porcentual sobre massa seca, tabela 5.3, podemos observar que os resultados indicam uma grande variação na composição de certo componente para uma única fibra.

As fibras de licuri apresentam um teor de celulose menor do que as do sisal, algodão, curauá e juta, entretanto, maior que a do côco e outras fibras vegetais; já a concentração da lignina é bem maior que a maioria, só perdendo para o côco.

Também o teor de extrativos das fibras de licuri é muito superior aos das fibras citadas.

As fibras de côco apresentam um teor de umidade maior que as outras fibras, que ficaram na mesma faixa, sem variações significativas.

As fibras de sisal e de licuri apresentaram um teor de cinzas bastante superior às fibras de côco e as de algodão.

O teor de cera das fibras de licuri, tabela 5.4, é a maior em relação às demais fibras apresentadas na literatura. Esse alto teor pode ter influência na adesão da interface fibra/matriz na obtenção de compósitos poliméricos. Esse problema pode ser solucionado com um tratamento superficial prévio na fibra.

Tabela 5.3 – Composição da fibra de licuri comparada às diversas fibras vegetais.

<i>Componente %</i>	<i>Licuri</i>	<i>Sisal</i>	<i>Côco</i>	<i>Algodão</i>	<i>Curauá</i>	<i>Juta</i>
α -Celulose	53,21	65,8 ^d 67,0 ^e 73,0 ^c 77,0 ^g	36 – 43 ^e 43,4 ^k 46,0 ^j 47,0 ⁱ 47,7 ^l	82,7 ^d 90,0 ^g	70,7 – 73,6 ^b	61 – 71,5 ^a
Hemicelulose	11,61	10,1 ^c 12,0 ^d	0,25 ^k 15,0 ⁱ 21,0 ^j 25,9 ^l	5,7 ^d	9,9 ^b	13,6 – 20,4 ^a
Lignina	20,69	6,5 ^h 7,6 ^c 9,9 ^d 12,0 ^e	17,8 ^l 27,2 – 33,8 ^h 31,0 ^{(i) (j)} 41 – 45 ^e 45,8 ^k	0,2 ^h 1,0 ^g	7,5 – 11,1 ^b	12 – 13 ^a
Extrativos	20,86	6,2 ^c	4,0 ^j 6,8 ^l	–	–	–
Solúveis em água	17,60	16,2 ^a	–	1,0 ^a	–	1,1 ^a
Cinzas	2,86	3,1 ^c	0,8 ^l 2,22 ^k	0,6 ^d	–	–
Umidade	8,08	6,0 ^g 11,7 ^c	12 ^g	8,0 ^g	–	–
Cera	12,72	2,0 ^a	–	0,6 ^a	–	0,5 ^a

Fonte: ^a YOUNG, 1994; ^b AQUINO et al., 2008; ^c SYDENSTRICKER et al., 2003; ^d BLEDZKI and GASSAN, 1999; ^e GEETHAMMA et al., 1998; ^g EDWARDS et al., 1997; ^h KELLEY et al., 2004; ⁱ HILL et al., 1998; ^j KHALIL et al., 2001; ^k KHEDARI et al., 2005; ^l RAVEENDRAN et al., 1995.

Quanto ao teor de solúveis em água as fibras de licuri apresentaram maior percentual que todas as outras fibras, estando o teor do sisal bem próximo.

Tabela 5.4 – Comparação do teor de ceras de algumas fibras vegetais e da fibra de licuri.

<i>Fibras</i>	<i>Ceras (%)</i>
Algodão ^a	0,6
Juta ^a	0,5
Sisal ^a	0,3
Rami ^a	0,3
Linho ^a	1,5
Paina ^b	1,5
Licuri	12,716

Fonte: ^a BLEDZKI and GASSAN, 1999; ^b ANNUNCIADO, 2005.

- *Geometria das Fibras*

A relação entre o comprimento e o diâmetro da fibra é fator determinante na transferência de esforços para a matriz dos compósitos. Outro ponto interessante é a seção transversal irregular das fibras vegetais, bem como seu aspecto fibrilado, que exercem influência positiva sobre a ancoragem dessas fibras, junto a matrizes frágeis (SAVASTANO JÚNIOR, 1997).

Como já foi dito anteriormente foram medidos os diâmetros de quinze fibras de licuri, sendo feitas três medidas ao longo do comprimento de cada fibra, medidas realizadas nas extremidades e no centro da fibra, para verificação das variações dos diâmetros das mesmas. A tabela 5.5 mostra as variações dos diâmetros das fibras de licuri.

As fibras vegetais apresentam uma grande variação nos diâmetros medidos entre fibras da mesma espécie, bem como variação nos diâmetros medidos ao longo de seu próprio comprimento, fato este explicado pelo fato das fibras não terem suas seções transversais perfeitamente circulares.

Para este trabalho calculou-se o diâmetro médio a partir das três medidas de cada fibra (duas nas extremidades e uma no centro) e a média dos diâmetros médio das quinze fibras.

Tabela 5.5 – Variação dos diâmetros das fibras de licuri.

<i>Fibra n.º</i>	\varnothing_1 (mm)	\varnothing_2 (mm)	\varnothing_3 (mm)	$\varnothing_{\text{médio}}$ (mm)
01	0,150	0,165	0,180	0,165
02	0,120	0,120	0,150	0,130
03	0,180	0,150	0,165	0,165
04	0,110	0,120	0,180	0,137
05	0,160	0,160	0,160	0,160
06	0,170	0,150	0,140	0,150
07	0,110	0,140	0,140	0,130
08	0,140	0,140	0,140	0,140
09	0,140	0,130	0,120	0,130
10	0,150	0,160	0,150	0,157
11	0,150	0,140	0,160	0,150
12	0,125	0,150	0,120	0,132
13	0,140	0,140	0,140	0,140
14	0,150	0,150	0,150	0,150
15	0,130	0,160	0,160	0,150
*$\varnothing_{\text{médio}}$ (mm)				0,141

* \varnothing → diâmetro da fibra.

O diâmetro médio da fibra de licuri encontrado neste trabalho foi de **0,141mm**.

- *Massa Específica ou Densidade Volumétrica*

Três amostras de fibras de licuri foram ensaiadas para a determinação da massa específica ou densidade volumétrica da fibra. As amostras de números 01 e 03 apresentaram valores iguais, enquanto a amostra de número 02 apresentou uma pequena discrepância das outras duas (tabela 5.6). Para este trabalho foi utilizado o valor médio das três massas específicas encontradas.

A tabela 5.7 mostra um comparativo da massa específica de algumas fibras vegetais e da fibra de licuri onde podemos observar que a fibra de licuri e a fibra de Paina são menos densas que a água diferentemente das fibras de sisal e de côco.

Tabela 5.6 – Massa específica da fibra de licuri.

<i>Amostra n.º</i>	<i>Massa específica em g/cm³</i>
01	0,532
02	0,562
03	0,532

Tabela 5.7 – Massa específica de algumas fibras vegetais comparadas a fibra de licuri.

<i>Fibra</i>	<i>Massa específica em g/cm³</i>
Sisal ^a	1,177
Côco ^a	1,370
Licuri *	0,542
Paina ^b	0,620

Fonte: ^a SAVASTANO et al., 1994; ^b ANNUNCIADO, 2005.

* valor médio.

- *Absorção de Água*

Segundo SAVASTANO JÚNIOR, devido à grande porcentagem volumétrica de vazios permeáveis, a absorção de água pelas fibras vegetais é muito alta já nos primeiros instantes de imersão. Como consequência direta, advém à interferência negativa na relação água/aglomerante da matriz, intumescimento e posterior retratação da fibra. Por outro lado, o elevado volume de vazios contribui para menor peso, maior absorção acústica e menor condutibilidade térmica dos componentes obtidos.

A tabela 5.8 e a figura 5.12 mostram o percentual de absorção de água pelas fibras de licuri em função do tempo, enquanto a tabela 5.9 faz um comparativo entre da absorção de água de algumas fibras vegetais com a fibra de licuri.

Tabela 5.8 – Percentual de absorção de água da fibra de licuri.

<i>Absorção (%)</i>	<i>Tempo (h)</i>
80,60	0,08
89,76	0,5
89,80	1,0
91,28	2,0
96,81	24
98,72	48
99,43	72
100,30	96
105,51	120
103,16	144
109,93	192
110,34	240
109,98	288

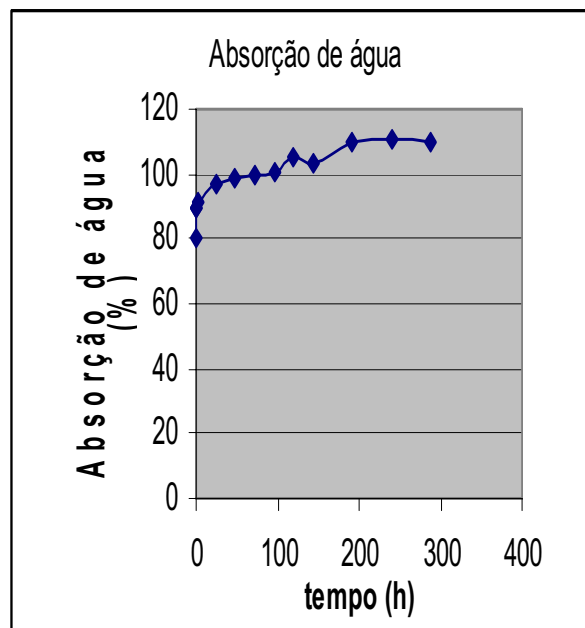


Figura 5.12 – Curva de absorção de água da fibra de licuri.

Tabela 5.9 – Absorção de água de algumas fibras vegetais e a fibra de licuri.

<i>Fibras</i>	<i>Absorção Máxima %</i>
Côco ^a	93,80
Sisal ^a	110,00
Malva ^a	182,80
Licuri	109,98

Fonte: ^a SAVASTANO et al., 1994.

- *Ensaio de Tração*

Quinze corpos de prova (CP's) foram ensaiados conforme recomendações da norma ASTM D3822-96 para obtenção das propriedades mecânicas de resistência e rigidez (módulo de elasticidade) da fibra de licuri. A figura 5.13 mostra os resultados obtidos nos ensaios de tração uniaxial das quinze fibras.

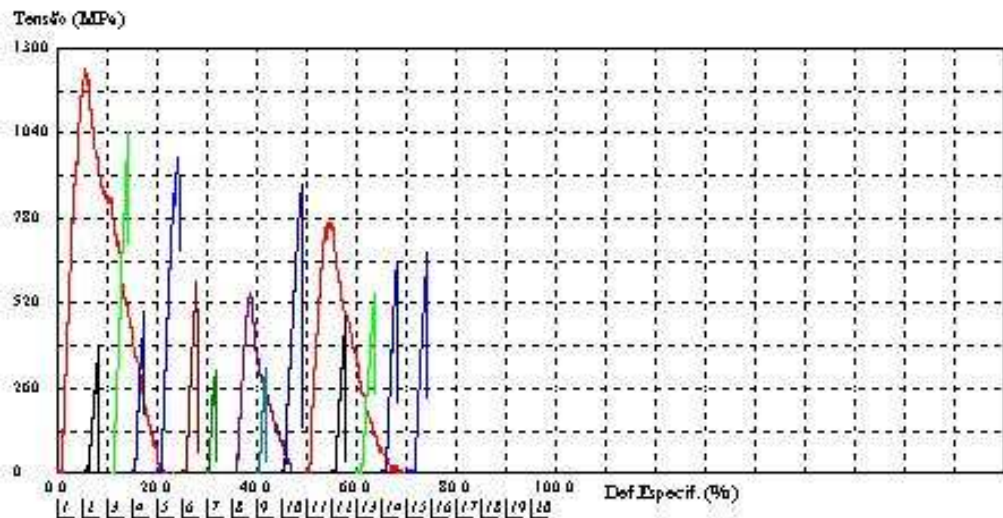


Figura 5.13 – Diagrama tensão versus deformação – Tração uniaxial da fibra de licuri.

Como podemos observar existe uma grande variação nos resultados obtidos para resistência à tração e módulo de elasticidade de uma única fibra, fato este explicado devido à grande variação entre os diâmetros medidos ao longo do comprimento de uma fibra vegetal.

Dos resultados obtidos, apesar da grande dispersão comum às fibras naturais, a resistência da fibra de licuri se mostra dentro do patamar das fibras vegetais de maior resistência mecânica, como a fibra de curauá e juta. Mesmo comportamento é observado com relação à rigidez.

Os valores do módulo de elasticidade longitudinal (medido na direção de aplicação da carga) e resistência última à tração obtidos no ensaio de tração uniaxial para as fibras são apresentados na tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Propriedades mecânicas dos corpos de prova submetidos à tração uniaxial.

<i>Fibra</i> <i>n.º</i>	<i>Resistência à tração</i> <i>(MPa)</i>	<i>Módulo de elasticidade</i> <i>(MPa)</i>
01	902,0	6411,9
02	449,1	20459,7
03	762,6	26735,5
04	523,4	32918,7
05	750,0	5263,2
06	515,9	31516,5
07	369,8	43251,5
08	558,1	36421,3
09	383,0	31942,4
10	715,5	9477,9
11	674,7	8911,0
12	551,0	4465,6
13	558,1	22604,9
14	565,6	27274,2
15	595,4	30704,7

A tabela 5.11 apresenta um estudo comparativo entre as propriedades físicas e mecânicas das principais fibras usadas nos compósitos poliméricos e a fibra de licuri.

Tabela 5.11 – Estudo comparativo entre as propriedades físicas e mecânicas das principais fibras usadas nos compósitos poliméricos e a fibra de licuri.

<i>Fibra</i>	<i>Diâmetro (μm)</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>Resistência à tração (MPa)</i>	<i>Módulo de elasticidade (GPa)</i>	<i>Deformação (%)</i>
Algodão ^a	16 – 21	1,5 – 1,6	287 – 597	5,5 – 12,6	7 – 8
Juta ^a	200	1,3	393 – 773	26,5	1,5 – 1,8
Licuri	132 – 165	0,53 – 0,56	369,8– 902,0	4,5 – 43,25	—
Linho ^a	—	1,5	345 – 1035	27,6	2,7 – 3,2
Rami ^a	—	1,5	400 – 938	61,4 – 128	3,6 – 3,8
Sisal ^a	50 – 300	1,45	511 – 635	9,4 – 22	3 – 7
Côco ^a	100 – 450	1,15 – 1,45	131 – 175	4 – 13	15 – 40
Curauá/ro ^a	49 – 93	—	665 – 1300	20 – 33	—
Curauá/br ^a	60 – 100	—	859 – 1404	20 – 36	—
Vidro – E ^a	8 – 14	2,5	2000 – 3500	70	1,8 – 3,2
Kevlar-49 ^a	12	1,48	2800 – 3792	131	2,2 – 2,8
Carb.IM8 ^a	5	1,8 – 1,9	4300 – 5171	270 – 310	1,4 – 1,8

^a Fonte: Banco de dados da BPMCC – DEM/UFRN, 2008.

5.2 – COMPÓSITO REFORÇADO COM FIBRAS DE LICURI

5.2.1 – Microestrutura do Compósito Reforçado com Fibras de Licuri.

A análise microestrutural do compósito foi obtida através da microscopia ótica com o objetivo de observar a influência do processo de fabricação *hand lay up* na qualidade da interface fibra/matriz e, conseqüentemente, da distribuição das mechas do tecido após o processo de impregnação. A figura 5.14 (a) e (b) demonstra aspectos da microestrutura do compósito, tanto na direção longitudinal quanto transversal, onde se observa um alto percentual da resina comparado ao de fibras.

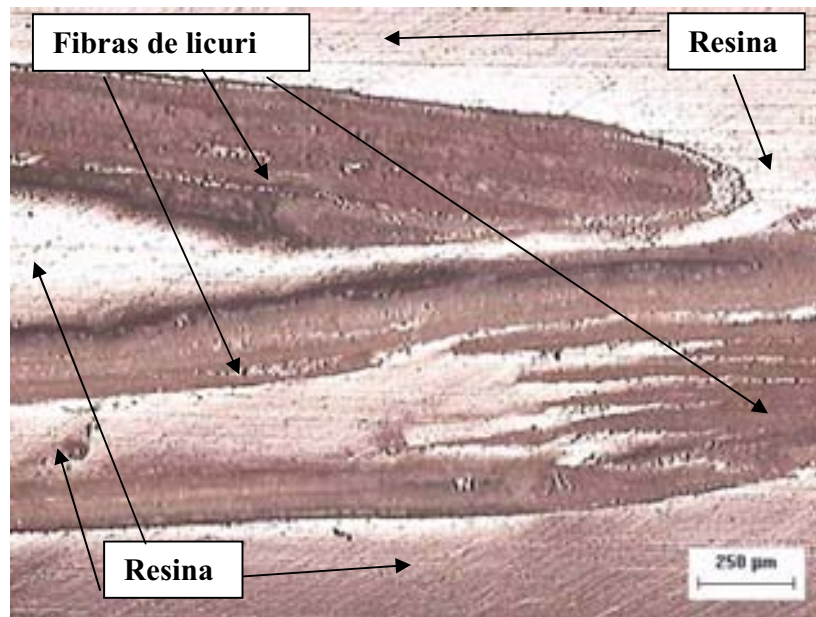


Figura 5.14 – Microestrutura do Compósito – (a) Seção longitudinal da placa.

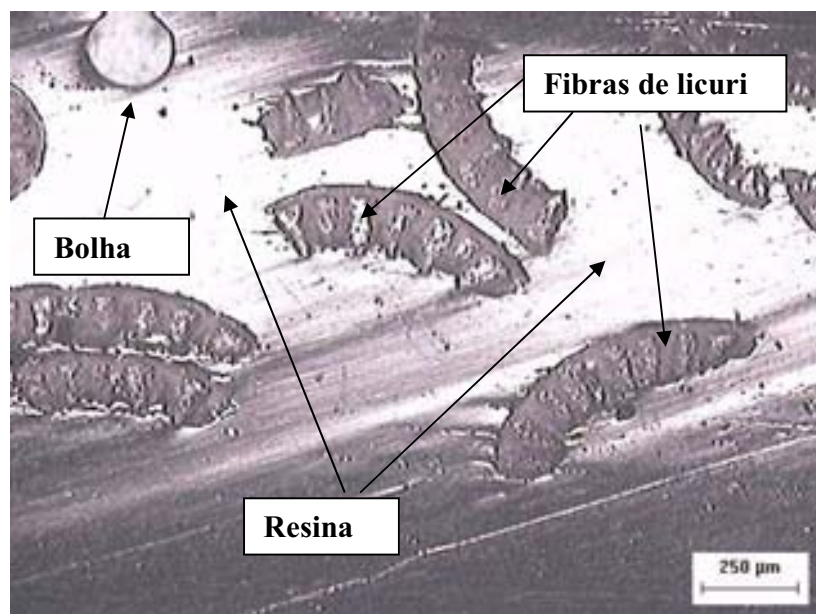


Figura 5.14 – Microestrutura do Compósito – (b) Seção transversal da placa.

Esse alto percentual de resina é consequência não só de processo de fabricação como também do tipo de tecido de reforço obtido de forma totalmente artesanal e sem controle do título (densidade linear) das mechas em sua confecção. Esses fatos comprometem o processo de impregnação, dificultando a eliminação do excesso de resina principalmente na face em contato

com o molde da peça. A figura 5.14 (b) mostra apenas seções frontais de algumas mechas das fibras de licurí separadas de uma forma desordenada devido ao tipo de tecido e forma de impregnação.

5.2.2 – Ensaio de Tração Uniaxial Longitudinal no Compósito

Os ensaios de tração uniaxial com a carga aplicada no sentido paralelo às fibras (longitudinal) mostram que a dispersão dos valores referentes à tensão e a deformação (desvio padrão) encontrada nos resultados foi maior para a tensão última que para o módulo de elasticidade longitudinal, principalmente após a carga de início do dano (fissura na matriz), conforme mostra a figura 5.15. Essa dispersão para a tensão última (tensão de fratura) e para o módulo de elasticidade foi de 2,26 e de 0,23, respectivamente. Ressalta-se que o cálculo do módulo elástico longitudinal (medido na direção da carga) foi calculado em um intervalo de tensão e deformação antes do início do dano no compósito.

A tensão última do compósito na tração longitudinal foi em média de **36 MPa** enquanto que o módulo elástico longitudinal, também em média, foi de **2,48 GPa**. Apesar de o compósito mostrar uma resistência à tração um pouco superior à da resina poliéster, o módulo longitudinal apresentou um valor bem menor. Segundo HERAKOVICH, 1997, os valores da resistência à tração e do módulo longitudinal da resina de poliéster são, em média, de 30 MPa e 7,0 GPa, respectivamente.

Estes dados analisados juntamente com a característica da fratura levam a conclusão de que parâmetros importantes como uma limpeza prévia nas fibras para retirada total da palha, a eliminação do alto teor de cera, o controle de título (densidade linear) das mechas na confecção do tecido de reforço e o tipo de processo de fabricação empregado, podem levar a valores mais altos na resposta mecânica do compósito. O controle destes parâmetros garante um melhor processo de impregnação e conseqüentemente a qualidade da interface fibra/matriz, fator responsável pela transferência da carga interna ao compósito.

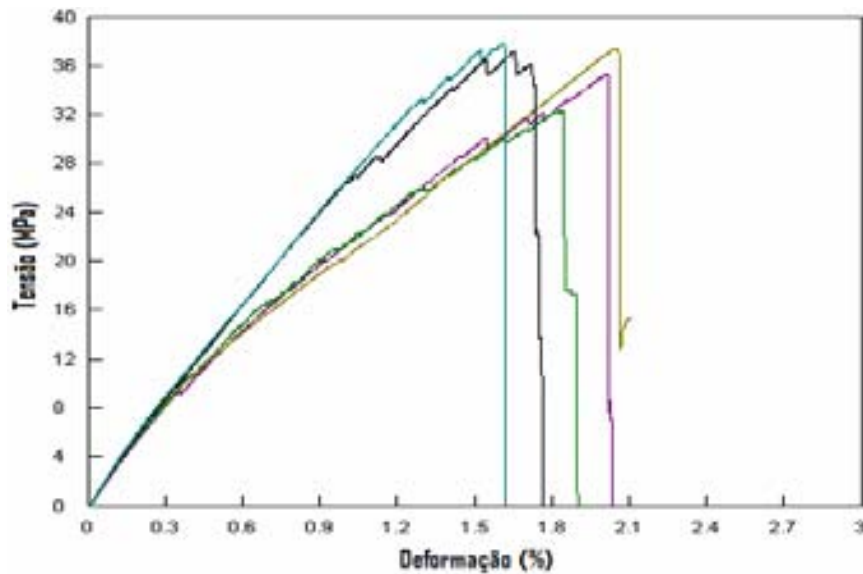


Figura 5.15 – Diagrama Tensão x Deformação – Tração uniaxial longitudinal.

Uma impregnação do reforço por parte da matriz que resulte em uma interface sem presenças de defeitos de fabricação, como bolhas, ou ainda sem desvios (ondulações) na orientação das fibras, pode resultar em mecanismo de dano mais uniformemente distribuído, tornando a característica final da fratura coerente com a dos materiais tidos como “quebradiços” sob a ação de tensões normais. Esse comportamento “quebradiço” na fratura é caracterizado pela fratura na seção a 90° da aplicação da carga, onde atuam as tensões normais, como acontece com os plásticos reforçados.

Todos os comentários feitos acima são pertinentes ao quadro do mecanismo de fratura observado nos ensaios de tração longitudinal no compósito. De fato, os desvios ocorridos na orientação das fibras inicialmente devido à forma artesanal na confecção do tecido e posteriormente agravados pelo tipo de processo de fabricação, feito manualmente, resultaram em um comportamento totalmente irregular da fratura final, conforme mostrado nas figuras 5.16 e 5.17.

Observa-se nas figuras 5.16 e 5.17 que as diferentes formas da fratura final são responsáveis pela variação nas curvas tensão x deformação após certa intensidade da carga aplicada, ver figura 5.15. Observou-se também, que a fratura começava originando uma seção plana (coerente com a fratura de materiais quebradiços), mas ao encontrar fibras com desvios em relação à direção da carga, a fratura seguiu percursos diferentes buscando regiões ricas em resina,

que apresentam resistência menor à propagação da mesma. Esses fatos influem diretamente na resposta mecânica final do compósito.



Figura 5.16 – Corpo de prova fraturado na tração uniaxial longitudinal.



Figura 5.17 – Diferentes características da fratura final – Tração uniaxial longitudinal.

Ressalta-se ainda que em relação ao estudo da qualidade da interface fibra/matriz, o mesmo só pode ser conclusivo através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Todos os corpos de prova antes da fratura final apresentaram uma microfissuração transversal intensa na matriz distribuída ao longo de todo o comprimento do corpo de prova. Esse processo de fratura pode ser visto na figura 5.18.

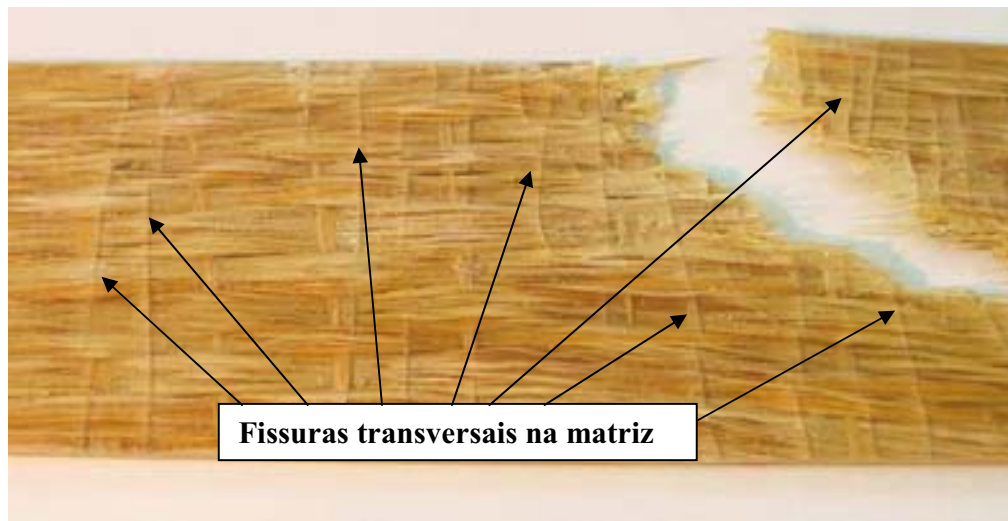


Figura 5.18 – Microfissuração transversal na matriz – Tração uniaxial longitudinal.

5.2.3 – Ensaio de Tração Uniaxial Transversal no Compósito

O ensaio de tração uniaxial com a carga aplicada perpendicular à direção da fibra, no caso de lâminas, pode servir para medir qualitativamente a resistência da interface fibra/matriz, já que esse estudo é desenvolvido mais no sentido comparativo entre vários sistemas fibras/matriz (CAHN, R. W. et al, 1997). Os resultados obtidos nesse tipo de ensaios realizados no compósito, sejam relacionados às propriedades mecânicas ou com relação à característica da fratura (apesar de não fazerem parte de um estudo comparativo), mostram uma débil aderência interfacial.

A figura 5.19 mostra o diagrama Tensão x Deformação onde valores médios da tensão última transversal de 2,79 MPa e de um módulo de elasticidade transversal de 1,9 GPa foram obtidos. Os desvios padrões encontrados (igual ao ensaio de tração longitudinal foi mais alto para a resistência do que para o módulo elástico) foram de 0,73 e 0,078, para a tensão última e para o módulo de elasticidade, respectivamente.

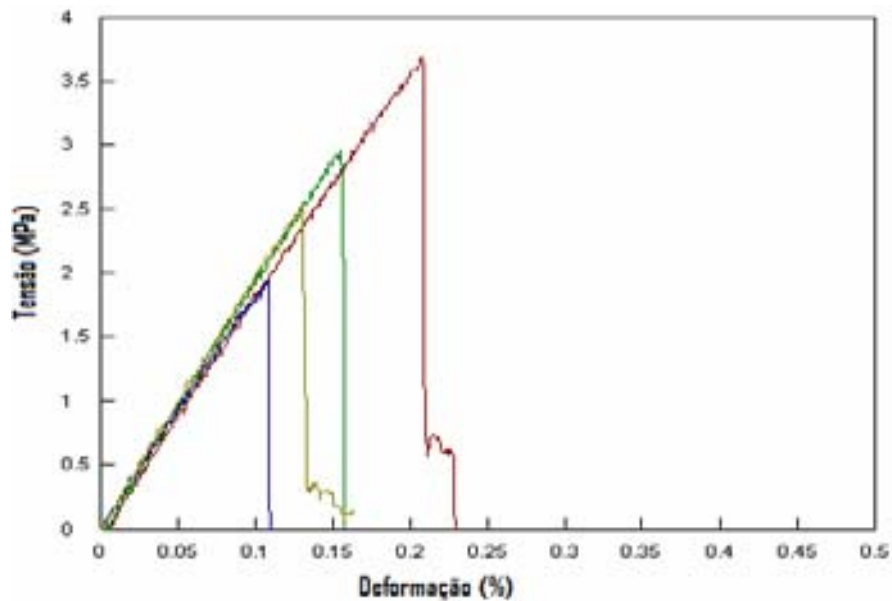


Figura 5.19 – Diagrama Tensão x Deformação – Tração uniaxial transversal.

Observando-se que a tensão última transversal é de aproximadamente (valor médio) 7,73% da tensão última longitudinal à tração, confirma-se que, não havendo qualquer capacidade de transferência de carga entre a matriz e a fibra (interface débil), a presença das fibras tem efeito negativo sobre o compósito (HULL, 1988).

Esse fato é corroborado com a característica da fratura observado no ensaio, uma vez que a mesma foi ocasionada por uma única fissura na resina, como mostra a figura 5.20. Não esquecendo que um estudo mais aprimorado da qualidade da interface fibra/matriz pode ser feito através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Na análise macroscópica da fratura, diferente do ensaio à tração longitudinal, não foi observada qualquer fissuração na matriz ao longo do comprimento do corpo de prova. A fratura final foi totalmente uniforme, plana coerente com a característica dos materiais quebradiços sob tensões normais.



Figura 5.20 – Fratura plana obtida nos ensaios de tração uniaxial transversal.

5.2.4 – Ensaio de Flexão em Três Pontos no Compósito

Os ensaios de flexão em compósitos laminares (uma única lâmina), sejam eles de três ou quatro pontos, apresentam características peculiares em suas respostas mecânicas, quando comparado aos ensaios realizados em compósitos na forma de laminados. Quando o compósito é na forma de laminados (constituído de duas ou mais camadas), a resposta mecânica por flexão, principalmente com relação à fratura, é visivelmente localizada nas camadas tracionadas, assumindo assim a resposta característica dos ensaios de flexão em geral (Aquino, 2007). Este fato ocorre tendo em vista que o elemento estrutural possui dimensão (espessura) suficiente para que a fratura se restrinja à essas camadas.

No caso dos ensaios de flexão em compósito laminar, em especial ao de flexão em três pontos, o que se observa é que devido à espessura do mesmo ser muito pequena, a resposta mecânica se torna imprevisível devido a vários aspectos. O primeiro deles é que por se tratar de uma única lâmina de reforço, o processo de fabricação empregado para a obtenção do compósito acaba influenciando no mecanismo de dano e, por conseguinte, na resposta do material a esse carregamento.

O processo de fabricação de laminação manual utilizado na obtenção do compósito produziu tanto regiões ricas em resina (face em contato com o molde), quantas regiões ricas em fibras (face oposta). Isto significa que a resposta à flexão do compósito passa a depender de qual

face é selecionada para aplicação da carga. Constata-se que, no caso em questão, os corpos de prova apresentam, ao longo do seu comprimento, regiões ricas em resina e outras ricas em fibras, além da “ondulação” caracterizada pelo desvio na orientação das fibras, uma vez tratar-se de uma lâmina unidirecional, ver figura 5.21.

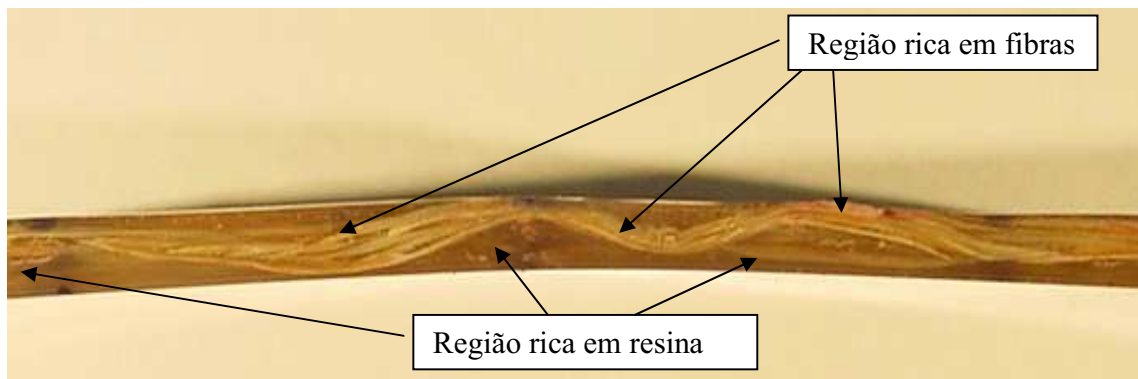


Figura 5.21 – Ondulações nas fibras originando regiões ricas em resina e fibras.

No ensaio de flexão a carga aplicada é na forma de linha (cilindro aplicador) e dependendo se a região central do corpo de prova (seção de aplicação da carga) coincidir com uma região rica em resina ou em fibras, a carga de início do dano pode variar e assim influenciar na tensão última à flexão da lâmina. A figura 5.22 mostra o diagrama tensão x deflexão, obtido da máquina de ensaio, para o compósito reforçado com fibras de licuri. Todos os ensaios foram realizados considerando a face de aplicação da carga como sendo a face obtida em contato com o molde no processo de laminação.

Em análise dos resultados o que se observa é que cada inflexão na curva correspondia a uma fratura (fissura) na resina durante todo o ensaio. À medida que a resina fraturava a carga era transferida para as fibras, caracterizando sempre uma nova capacidade de suporte de carga por parte do compósito. A perda final do suporte de carga por parte do compósito se deu pela ruptura completa da resina ao longo de todo CP, mas sem presença de rompimento das fibras. Neste caso, o elemento estrutural perde totalmente a sua área de suporte de carga fazendo com que a deflexão se torna excessiva sem fratura das fibras. Mostra-se na figura 5.23 a fratura final do corpo de prova, onde se verifica a ruptura da resina sem o rompimento das fibras.

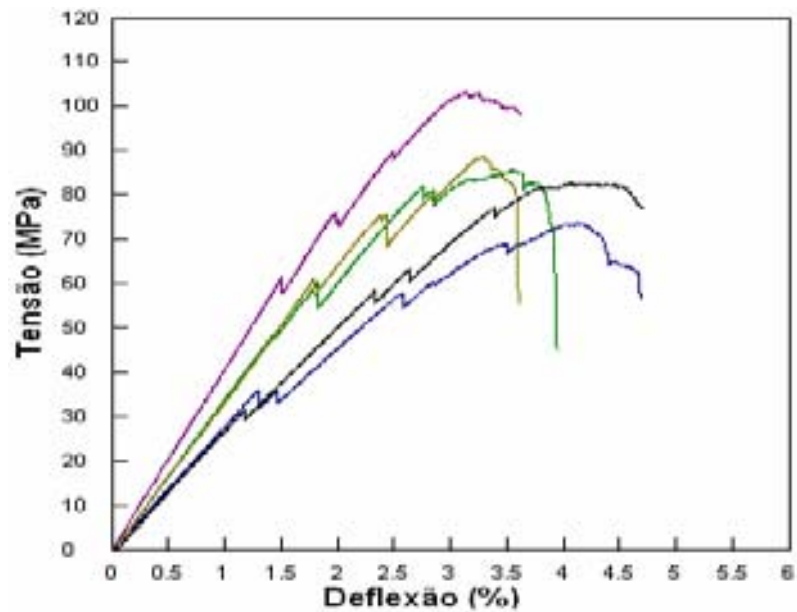


Figura 5.22 – Diagrama Tensão x Deflexão – Flexão em três pontos.

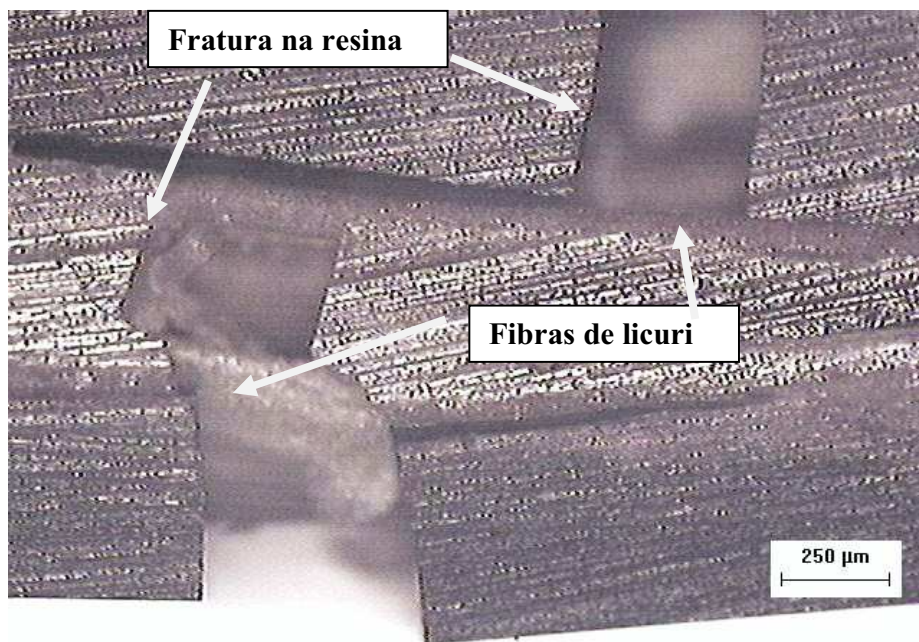


Figura 5.23 – Fratura total da resina sem rompimento das fibras de licuri – Flexão em três pontos.

A primeira inflexão observada no diagrama tensão x deflexão se refere à carga de início do dano, já comentada antes, e o que se observa é que quando a mesma se dá para uma carga de

menor intensidade (posição da primeira fissura na face tracionada coincide com uma região rica em resina), menor é a tensão última à flexão do compósito.

Esse tipo de resposta com relação à característica da fratura não é observado no caso de compósito laminado, uma vez que neste caso não se observa a ruptura total da resina.

Apesar de toda a complexidade do ensaio e de sua resposta frente à flexão, os valores médios para tensão máxima e o módulo de elasticidade foram de 87,02 MPa e 3,29 GPa, respectivamente, e os desvios padrões foram considerados pequenos (10,74 para tensão e 0,53 para o módulo). Ressalta-se aqui que o módulo de elasticidade foi calculado para um intervalo de deflexão antes da carga de início do dano.

Os valores encontrados para a resistência e rigidez do compósito podem ser considerados altos já que valores semelhantes foram encontrados para um compósito laminado (07 camadas) de fibras contínuas de curauá reforçadas com resina de poliéster, a mesma resina utilizada no presente trabalho (SILVA et al, 2008).

As figuras 5.24 e 5.25 mostram imagens de CP's fraturados na flexão com a presença da fissuração na resina (face tracionada) e curvatura sofrida pelo mesmo, respectivamente.

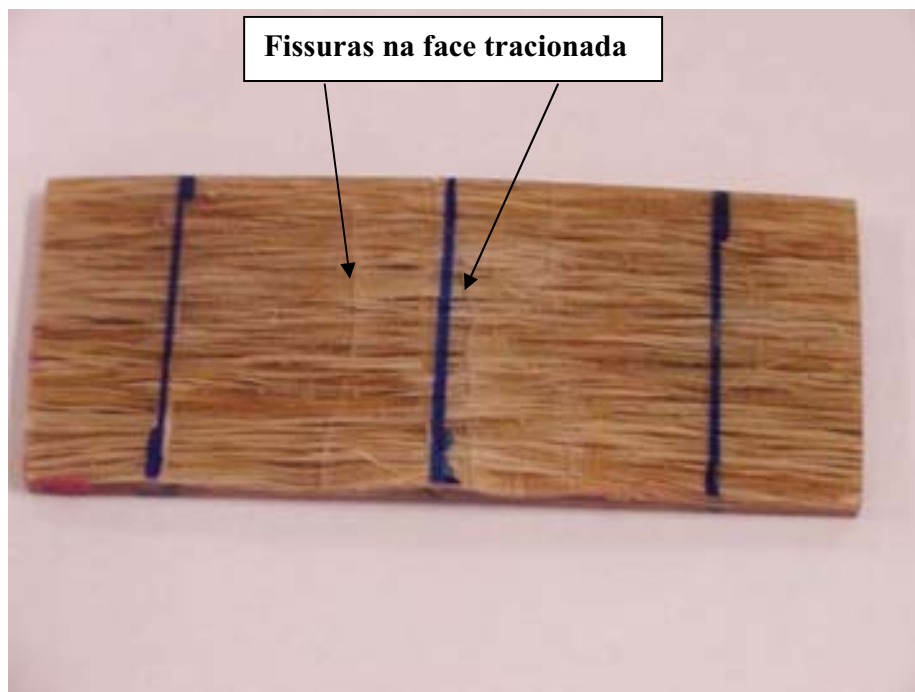


Figura 5.24 – Corpo de prova fraturado no ensaio de flexão em três pontos.



Figura 5.25 – Curvatura sofrida pelo corpo de prova no ensaio de flexão em três pontos.

Analisando de forma global os resultados obtidos nos ensaios realizados, conclui-se que o compósito laminar reforçado com fibras de licuri, apresenta um comportamento à flexão, tanto na resistência quanto na rigidez, superior quando comparado aos dois ensaios de tração. A tabela 5.12, mostra um estudo comparativo (variação percentual) entre os resultados obtidos nos ensaios de tração em relação aos resultados obtidos no ensaio de flexão do compósito reforçado com fibras de licuri.

Tabela 5.12 – Estudo comparativo (variação percentual) entre os resultados de tração e flexão do compósito reforçado com fibras de licuri.

<i>Ensaio</i>	<i>Tensão Última (MPa)</i>	<i>Diferença (%)</i>	<i>Módulo Elástico (MPa)</i>	<i>Diferença (%)</i>
Tração Longitudinal	36,1	41,45	2,48	75,38
Tração Transversal.	2,79	3,2	1,91	58,05
Flexão em três pontos	87,01	–	3,29	–

CAPÍTULO - 6

6 CONCLUSÕES

- A Fibra de Licuri apresenta microestrutura semelhante às demais fibras vegetais originadas da folha;
- Em sua composição microestrutural pode-se dar destaque ao alto percentual das microfibrilas de celulose levando a bons resultados nas propriedades mecânicas. Em contrapartida o alto percentual de cera pode dificultar o processo de impregnação na obtenção dos compósitos poliméricos;
- O teor lignina se apresentou bastante superior às demais fibras, com exceção da fibra de côco. O alto teor de lignina, além de proporcionar firmeza e rigidez estrutural, confere durabilidade à fibra. Estudos demonstram que a lignina influencia como agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos compósitos a base de fibras vegetais, melhorando as propriedades de flexão dos mesmos (ROZMAN *et al.*, 2000).
- As propriedades mecânicas do compósito sob a tração longitudinal mostraram certa superioridade na tensão última, porém perda com relação ao módulo elástico, quando comparada às propriedades da resina de poliéster pura. A forma como foi confeccionado o tecido de reforço, estado superficial da fibra e o tipo de impregnação (processo de fabricação), influíram diretamente nos resultados. Estes comprovados pela característica da fratura mecânica no compósito.
- Estes fatores influíram também, e de forma mais clara, nas propriedades mecânicas para o ensaio de tração transversal. Para esse tipo de ensaio a debilidade da interface fibra/matriz fica evidente pela presença de uma única fissura na matriz e conseqüentemente responsável pela fratura final do compósito.
- Com relação ao peculiar comportamento dos ensaios de flexão, a presença dos problemas gerados no desenvolvimento do compósito, influi no fato de se obter uma deflexão excessiva, de tal forma que se tornou possível apenas a total ruptura da matriz sem a presença de ruptura da fibra.

- No sentido global do comportamento mecânico do compósito, o uso da fibra de licuri na obtenção de plástico reforçado à base de fibras naturais é totalmente viável se cuidados especiais, referentes a um prévio tratamento superficial da fibra e principalmente melhoria na qualidade da tecelagem do reforço, forem tomados.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Continuação do estudo no compósito laminar reforçado com fibras de licuri através da análise completa da fratura com base nas micrografias óptica e eletrônica de varredura (MEV), para todos os ensaios já realizados e também para o ensaio de flexão em quatro pontos.
- Desenvolver novas configurações de compósitos (incluindo a concepção de laminados) utilizando outras formas de tecidos e/ou mantas;
- Desenvolver novos compósitos com a utilização de outros tipos de resinas, por exemplo, as resinas termoplásticas;
- Estudar a influência de parâmetros ambientais adversos como absorção excessiva de umidade, incidência de raios UV, temperatura nas propriedades dos compósitos reforçados com fibras de licuri.

CAPÍTULO - 7

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3822**. Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers. Philadelphia: ASTM, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 792**. Standard Test Method for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. Philadelphia: ASTM, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3039-00**. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. Philadelphia: ASTM, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790**. Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Philadelphia: ASTM, 1996.

ANNUNCIADO, T.R. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, 2005.

AQUINO, E.M.F.; RODRIGUES, L.P.S.; OLIVEIRA, W; and SILVA, R.V. Moisture Effect on degradation of Jute/Glass Hybrid Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Vol. 27, No. 1, 219-233 (2007).

AQUINO, E.M.F.; SILVA, R.V. Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Vol.27; No.103 (2008).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP. **Normas Técnicas**. São Paulo, 1974 (ABTCP M 1).

AZIZ, S.H.; ANSELL, M.P; CLARKE, S.J; PANTENY, S.R. **Modified polyester resins for natural fiber composites**. India: Elsevier Science, 2004.

AZUMA, J.; NOMURA, T. & KOSHIJIMA, T. **Lignin-carbohydrate complexes containing phenolic acids isolated from the culm of bamboo**. Agric. Biol. Chem. v.49, p. 2661-2669, 1985.

BALÁZSY, Agnes Timar; EASTOP, Dinah. **Chemical Principles of Textile Conservation**. Hungria: Plant a Tree, 1999.

Base de Pesquisa em Materiais Compósitos e Cerâmicos (BPMCC) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) – UFRN, banco de dados, 2008.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. **Composites Reinforced With Cellulose Based Fibers**. Prog. Polym. Sci.. Índia: Elsevier Science. v.24, p.221-272, 1999.

BLASS, A. **Processamento de Polímeros: Resina Poliéster**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1988. 313 p.

BONDAR, G. O. **Licurizeiro e suas potencialidades na economia brasileira**. Instituto Central de Fomento Econômico da Bahia 2:18. 1938.

BOTELHO, K. T. Síntese de Argilas Organofílicas e sua Incorporação em Polimerização *in situ* para a Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de Poliestireno. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Engenharia Mecânica. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. 81 p.

BRADBURY, A. G. W.; SAKAI, Y.; SHAFIZADEH, F. A. kinetic model for pyrolysis of cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 23, p. 3271-3280, 1979.

BROWNING, B. L. **The Chemistry of Wood**. New York, Interscience, 1963.

CAHN, R. W; HAASEN, P. and KAMER, E. J. - **Materials Science and Technology** – vol. 13 –Structure and Properties of composite – Ed. VCH – 1997.

CARTA TÊXTIL ABIT/SINDITÊXTIL. São Paulo: Abit/Sinditêxtil, junho. 1996. (Edição extra).

CARTILHA DO MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA (MEC), Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica. Brasília: p. 6, novembro, 2006.

CHAND, N.; JAIN, D. **Effect of sisal fiber orientation on electrical properties of sisal fiber reinforced epoxy composites**. India: Elsevier Science, 2004.

- CHAND, N.; VERMA, S.; ROHATGI, P. K. **Tensile, Impact and Moisture Studies Of Sisal - Polyester Composites**. Tropical Science. v.27, p. 215 -221, 1987.
- CONESA, J.A.; CABALLERO, J.A.; MARCILLA, A.; FONT, R. Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 254, p. 175-192, 1995.
- CORREIA, A. Z. Métodos e Processos para Fabricação de Materiais Compósitos. São Paulo: EMBRAER, 1988.
- DONATO, A. **Licuri - Ouro Verde do Semi-Árido** - Jornal A Tarde Salvador, segunda-feira, 27/06/2005.
- EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.; WEBSTER, D. FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres. **Spectrochimica Acta**, v.53, Part A, p. 2383 - 2392,1997.
- FARSAKH, G. **Micromechanical Characterization of Tensile Strength of Fibre Composite Materials**, *Mechanical of Composite Materials and Structures*, v. 7, p. 105-122, 2000.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, 2 ed., USA: p. 66-100, 1989.
- FENGEL, D. **Characterization of cellulose by Deconvoluting the OH valency range FTIR Spectra**. *Holzforschung*, v.46, n.4, p.283-288, 1982.
- FERNANDO, G.; DICKSON, R.F; ADAM, T.; REITER, H.; HARRIS, B. Fatigue Behavior of Hybrid Composites: Part 1: Carbon/Kevlar Hybrids, **Journal of Materials Science**, 23: 3732-3743, (1998).
- FIGUEIREDO, A.D.; AGOPYAN, V. **Polímeros – Propriedades, aplicações e sustentabilidade na construção civil**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
- FINKLER, M.; SCAPINI, P.; FREIRE, E.; ZATTERA, A.J.; ZENI, M. **Compósitos de HDPE com resíduos de fibras têxteis**. Parte I: Caracterização Mecânica. *Polímeros* vol. 15 nº 3, São Carlos, 2005.
- FONSECA, V. M. Estudo comparativo das propriedades mecânicas em compósitos poliéster/sisal quimicamente tratados. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1998. 81 p.

FRANZ, G. & BLASCHECK, W. Cellulose. **In: Methods In Plant Biochemistry**. Academic Press, 1990. v. 2, p.291-322,

GEETHAMMA, V. G.; K. MATHEW, T.; LAKSHMINARAYANAN R; THOMAS, S. **Composite of short coir fibres and natural rubber**: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. *Polymer*. v.39, n.6 -7, p.1483 - 1491, 1998.

GAUTHIER, R.; JOLY, A.C.C.; GAUTHIER, H.; ESCOUBES, M. Interfaces in polyolefin/cellulosic fiber composites: chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging in moisture. **Polymer Composites**, v.19 n.3, p.287-300, 1998.

HAGE, E.Jr. **Compósitos e blendas poliméricas**. Campinas (SP): Instituto latino americano e IBM Brasil, 1989. 203 p.il:

HERAKOVICH, C.T. – **Mechanics of fibrous composites**. New York, ED. John Wiley & Sons inc,460p, 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.

HOLLAWAY, L. **Handbook of Polymer and Composites for Engineer**. Cambridge, England: Woodhead Publishing LTDA. 338 p.

HULL, D. **An Introduction to Composite Materials**. Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 246 p., 1988.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. **Celulose e Papel. Tecnologia da Fabricação de Pasta Celulósica**, v.1, 2a. ed.. São Paulo, 1988.

JOHNSON, R.F., MANJREKAR, T.G., HALLIGAN, J.E. **Removal of oil from water surfaces by sorption on unstructured fibers**. *Environmental Science and Technology*, v.7, n. 5, p. 439-443, 1973.

JOSEPH, P.V.; RABELLO, M.S.; MATTOSO, L.H.C; JOSEPH, K.; THOMAS, S. **Environmental effects on the degradation behavior of sisal fiber reinforced polypropylene composites**. India: Elsevier Science, 2002.

KELLY, A.; Mileiko, S.T. “**Fabrication of Composites**” – Handbook of Composites – Vol.4 – Nort Holland, 1983.

KELLEY, S.S.; ROWELL, R.M., DAVIS, M.; JURICH, C.K.; IBACH, R. Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry. *Biomass & Bioenergy*, v.27, n.1, p.77-88. 2004.

KHALIL, H.P.S.A.; ISMAIL, H.; ROZMAN, H.D.; AHMAD, M.N. **The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices.** *European Polymer Journal*, 2001. v.37, n.5, p.1037-1045.

KHEDARI, J., WATSANASATHAPORN, P.; HIRUNLABH, J. **Development of fibre-based soil –cement block with low thermal conductivity.** *Cement and Concrete Composites* v.27 n.1, p.111-116, 2005.

KLOCK, H & MUNIZ, G. I. B. **Química da Madeira** . Série Didática da FUPEF/PR, 2a.Edição. Curitiba- PR, 1999.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. Apostila - **Ciências dos Polímeros e Engenharia de Fibras I**, Capítulo 2, março, 2002,39p.

LEWIN, M.; GOLDENSTEIN, I. **Wood structure and composition.** *Internacional fiber science and technology series*. USA: Marcel Dekker, v. 11, 1991.

LORENZI, H. **Árvores Brasileiras:** manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Editora Platarum, Nova Odessa, São Paulo, p.287. 1992.

MANDER, P.W. The Strength of Hybrid Glass/Carbon Fibre Composites: Part 1: Failure Strain Enhancement and Failure Mode, **Jornal of Materials Science**, 16(8): 233-2245, (1981).

MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia.** São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1991.

MANO, E. B., **Introdução a Polímeros.** São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1985.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R.D. **Composite materials:** engineering and science, Great Britain: Chapman & Hall, 1994, 470 p.

MATTOSO, L.H.C.; FERREIRA, F.C.; CURVELO, A.A.S. **Sisal fiber: morphology and applications in polymer composites,** In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON

MARON, G.; HAREL, H.; NEUMANN, S. **Fatigue Behavior and Dependent Properties of Aramid Fiber/Carbon Fibre hybrid Composites,** *Composites*, 20(6): 537-544, (1989).

- MARROQUIM, S. **Uso da fibra de coco e látex na engenharia automotiva: memorial da Crina-Látex do Brasil.** Abreu e Lima: ABRACOCO, 1994.
- MOE, M. T.; LIAO, K. **Effect of Environmental Aging on the Mechanical Properties of Bamboo-Glass Fibre Reinforced Polymer Matrix Hybrid Composites,** *Composites Part A*, 33: 43-52, 2002.
- MORASSI, J.O. **Fibras naturais: aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística.** Local: Mercedes Benz do Brazil, 1994.
- MORRISON, R. & BOYD, R. **Química Orgânica.** Fundação Kaloustre Gulbekian, 7a. Ed., Lisboa, 1981.
- NETO, J.M.M. **Compósito.** Fundação de Amparo à Pesquisa do Piauí disponível em <http://www.fapepi.pi.gov.br/ciencia>. Pesquisado em setembro de 2007.
- NOBLICK, L.R. **Palmeiras das caatingas da Bahia e as potencialidades econômicas.** Simpósio sobre a Caatinga e sua Exploração Racional, Brasília, DF, EMBRAPA, p.99-115. 1986.
- ODIAN, G. **Principles of Polymerization.** Nova York: John Wiley e Sons. Inc., 1991. 3nd..
- OLIVEIRA, M. H. **Principais Matérias-Primas Utilizadas na Indústria Têxtil,** Brasil, 1996.
- PACHECO, E.B.; SANTOS, M.S.; DIAS, M.L. **Materiais Reciclados à Base de PET e Cargas de Coco.** Brasil, 2000.
- PAIVA, J. M. F.; Frollini, E. Matriz termofixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** Págs. 78 à 87. Abr/Jun – 1999.
- PAIVA, J.M.F.; Trindade, W.G.; Frollini, E. **Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* Págs. 170 à 176. Out/Dez – 1999.
- PETTERSEN, R.C. The chemical composition of wood. In: ROWELL, R.(ed). ***The chemistry of solid wood.*** Washington, American Chemical Society, 1984. p.54-126.
- PLUEDDEMANN, E. P. **Silane coupling agents.** New York: Plenum Press, 1991. p. 79-151.
- POTTER, D.M, Corbman, B.P. **Textiles: fiber to fabric.** New York, Ed. McGraw-Hill/EUA, 1967 – 495p.:il.

RANA, A.K.; MANDAL, A.; MITRA, B. C.; JACOBSON, R.; BANERJEE, A. N. Short jute fiber-reinforced polypropylene composites: effect of compatibilizer. India: **Journal of Applied Polymer Science**, 1998. v.6, n.2, p.329-338.

RANA, A.K.; MANDAL, A.; BANDYOPADHYAY, S. Short jute fiber reinforced polypropylene composites: effect of compatibiliser, impact modifier and fiber loading. **Composites Science and Technology**. Vol. 63. Págs: 801- 806. 2003.

REDDY, N.; YANG, Y. **Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications**. Trends in Biotechnology, v.23, n. 1, p. 22-27, 2005.

Relatório de Diagnóstico do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio (MDIC), Senai-Cetiqt, Programa Brasileiro de Prospectiva Tecnológica Industrial, 2002.

RESENDE, D.J. **Análise da combustão e carbonização do eucalyptus spp por termogravimetria**. 1995. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1995.

ROZMAN, H.D. KHALIL, H.P.S.A.; ISMAIL, H. **The effect of lignin as a compatibiliser on the physical properties of coconut fiber – polypropylene composites**. **European Polymer Journal**, 36, p. 1483-1484, 2000.

ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. **Characterization and Factors Effecting Fiber Properties**. In Natural Polymers and Agrofibers Composites. Edited by E. Frolini et al., São Carlos: Embrapa, 2000. p. 115 -133.

SAHEB, D.N. & JOG, J.P. **Natural Fiber Polymer Composites: A Review**. Advances in Polymer Technology . John Wiley & Sons, v.18, n.4, p.351 - 363, 1999.

SALAZAR, C. M.; CONNOR, M. A. Kinetic studies of the pyrolysis of wood, with particular reference to eucalyptus regnans. In: AUSTRALIAN CONFERENCE ON CHEMICAL ENGINEERING, 11., 1983, Brisbane.**Proceedings...** Brisbane: [s.n.], 1983.

SAVASTANO JÚNIOR, H.; AGOPYAN, V. **Microestrutura x desempenho dos compósitos reforçados com fibras vegetais**. In: WORKSHOP SOBRE RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO CIVIL, 1996, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Epusp/Antac, 1997.p.153-8.

SAVASTANO JÚNIOR, H.; AGOPYAN, V.; OLIVEIRA, L. **Estudo da microestrutura das fibras vegetais e de suas implicações sobre o desempenho de compósitos cimentícios.**

Disponível em http://www.sbea.org.br/rea/v17_n1/artigo_11. Acesso em 25/07/2008.

SETTI, L., MAZZIERI, S., PIFFERI, P.G. **Enhanced degradation of heavy oil in an aqueous system by a Pseudomonas sp. in the presence of natural and synthetic sorbents.** *Bioresource Technology*, v. 67, n. 2, p. 191-199, 1999.

SILVA, L. C. F. O. **Uso de Carga Híbrida Lignocelulósica na obtenção de Chapa Homogênea de Partículas Aglomeradas e Compósito Reforçados Com Fibra de Vidro.** – E. Tese Doutoral, PDCEM – UFRN, 2008.

SILVA, R. V.; AQUINO, E. M. F; RODRIGUES, L. P. S; BARROS. A. R. F. - **Desenvolvimento de um Compósito Laminado Híbrido com Fibras Natural e Sintética** – *Revista Matéria*, vol., 13, no. 1 – pp. 154-161. 2008.

Site DESER – Departamento de Estudos Sócio-Econômicos Rurais. Disponível em: www.deser.org.br/images/sisal.JPG. Acesso em setembro de 2008.

Site LEPC – Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos. Disponível em: <http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/compositos.htm>. Acesso em setembro de 2007.

Site MAXWELL.LAMBDA. Disponível em: http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/92392.PDF. Acesso em setembro de 2007.

Site EDUCAR. Disponível em: <http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2003/química/polimeros3.htm>. Acesso em setembro de 2007.

Site BNDES. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/relato/fibras.pdf>. Acesso em setembro de 2007.

Site SEBRAE. Disponível em: <http://www2.ba.sebrae.com.br/definaseunegocio/%7B6E9AED69-F903-41A6-A311-CDFBD381F0CA%7D.asp>. Acesso 10/09/2007.

Site RFI. Disponível em: http://www.rfi.fr/actubr/articles/068/article_120.asp. Acesso em abril de 2008.

Site FUNDAJ. Disponível em: <http://www.fundaj.gov.br/docs/iesam/mhn/juta.html>. Acesso em abril de 2008.

Site TERRASTOCK. Disponível em: <http://www.terrastock.com.br/default.asp?i=br&p=deta...>
Acesso em abril de 2008.

Site INSA. Disponível em: <http://www.insa.gov.br/index.php/content/view/490.html>. Acesso em junho de 2008.

Site WIKIMEDIA. Disponível em: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b2/Licuri.JPG>. Acesso em julho de 2008.

Site SIAX. Disponível em: <http://www.siaex.com.br/poliester>. Acesso em julho de 2008.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry. Fundamentals and Applications**, Academic Press, 2 nd. Edition. San Diego, 1993. p. 204-222.

SYDENSTRIKER, T. H. D.; MOCHNACZ, S.; AMICO, S. C. **Pull-out and the evaluations in sisal -reinforced polyester biocomposites**. Polymer Testing . Elsevier, v. 22, p. 375-380, 2003.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Preparation of Wood for Chemical Analysis. Atlanta, 3p., 1998/1999 **(T264 cm-97)**.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Acid-insoluble Lignin in Wood and Pulp. Atlanta, 1998/1999 **(T222 om-88)**.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Ash in Wood and Pulp. Atlanta, 1991 **(T15 om-58)**.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Water Soluble Content in Wood. Atlanta, 1994 **(T1 m-59)**.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Total Extractive Content in Wood. Atlanta, 1966. **(T264 om-88)**

TECHINICAL ASSOCIAATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Tappi standard methods. Atlanta: TAPPI, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Pentosans in Wood. Atlanta, 1996 **(T19 om-54)**

UHL, N. W.; DRANSFIELD, J.; DAVIS, J. I.; LUCKOV, M. A.; HANSEN, K. S. & DOYLE, J. J. 1995. Phylogenetic relationships among palms: cladistic analyses of morphological and

chloroplast DNA restriction site variation. In *Monocotyledons: systematics & evolution* (RUDALL, P. J.; CRIBB, D. F.; CUTLER, E.; HUMPHRIES, C. J.), Royal Botanic Gardens, Kew, p.623-661.

VARGHESE, S.; KURIAKOSE, B.; THOMAS, S.; JOSEPH, K. **Effect of adhesion on the equilibrium swelling of short sisal fiber reinforced natural rubber composites.** *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, v.68, p.01-13, 1994.

VINCENZINE, P. **Advanced structural fiber composites.** Itália: Techna Faenza, 1995, 623 p.

YOUNG, R.A. **Fibers (Vegetable).** Kirk-Otthmer encyclopedia of chemical Technology 4th. Ed. Volume 10. J.Wiley & Sons, Inc. pp.727-744, 1994.

YOUNG, R. A. Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications. In LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X. and FROLINI, E. Eds. **Lognocellulosic-Plastic Composites.** São Paulo: USP & UNESP, 1997. p.1-21.

ZOU, Z.; REID, S.R.; LI, S.; SODEN, P.D. **Application of a delamination model to laminated composite structures.** *Composites Structures*. Vol. 56. Págs: 375-389.2002.