



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

"Compósitos de resina estervinílica reforçados com fibras da *Luffa cylindrica* modificadas superficialmente".



Mestrando: Éder José Siqueira

Orientador: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro



Agosto de 2008



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Éder José Siqueira

"Compósitos de resina estervinílica reforçados com fibras da
Luffa cylindrica modificadas superficialmente"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Co-orientadores: Prof^a. Dr^a. Kátia Monteiro Novack

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi

Ouro Preto, Agosto de 2008

Siqueira, Éder José

Compósitos de matriz estervinílica reforçados com fibras da *Luffa cylindrica* modificadas superficialmente / . – Éder José Siqueira Ouro Preto: UFOP, 2008.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

1. Compósitos de matriz estervinílica – preparação/caracterização. 2. Modificação superficial de fibras naturais. 3. Mercerização. 4. Esterificação com dianidridos I. Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. II. Título.

Catálogo SISBIN/UFOP

(Folha de Aprovação segundo normas da REDEMAT)

“ Dá-me uma alavanca e um ponto de apoio e moverei o mundo... ”
(Arquimedes APXIMHDHS, 286-212 a.C.)

“... aos meus pais meus maiores exemplos de vida e dignidade e a pessoas que muito amo e estimo: minha irmã Marta e meu amigo José Carlos”.

AGRADECIMENTOS

Dedico em primeiro lugar esse trabalho à Deus por ter me dado sabedoria, perseverança, saúde e principalmente força para buscar meus ideais e possibilitar a conclusão deste primeiro e árduo passo.

Agradeço também aos meus pais Maria das Graças e Agostinho que me deram o dom da vida, educação, amor e incentivo para me tornar o ser humano que hoje sou e a minha irmã Marta pelo apoio e amizade.

Ao meu grande amigo José Carlos da Silva, ser humano único e inigualável, que muito estimo e admiro e que esteve presente em momentos importantes desta jornada, meus sinceros agradecimentos por todo aprendizado, carinho e lições de vida.

Ao Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro por todos os ensinamentos, amizade e exemplo de profissionalismo.

Aos professores Dr. Rodrigo Fernando Bianchi e Dr^a. Kátia Monteiro Novack meus agradecimentos pela participação em minha formação profissional.

Aos meus irmãos Marco e Carlos, minhas cunhadas Núbia e Cláudia e meus sobrinhos: Maria Elisa, Ana Paula, Marcos Vinícius e Laura Caroline meus agradecimentos pela estrutura familiar.

Em especial dedico aos meus amigo(a)s Marlon Silva, Marcos Queirós, Andréa Pardini, Iara Guimarães e Paula Priscila. Dedico também a Marco Schiavon, Marcos Segundo, Roberto Monteiro, Thiago Baessa, Gislene Santiago, Juliana Scocco, Glaucilene Almeida, Glésia Janoni, Maria Conceição, Jefferson Arantes, Janaína Tavares, Fernanda Raquel e Marcelha Fabiana que tornaram cada dia destes últimos anos menos difíceis, meus sinceros agradecimentos.

Aos colegas conquistados da REDEMAT (Rede Temática em Engenharia de Materiais), LAMP (Laboratório de Análises de Materiais Poliméricos) e LAPPEM (Laboratório de Análise de Polímeros e Propriedades Elétricas de Materiais), meus agradecimentos por dividirem comigo o conhecimento e a luta diária.

Aos familiares, amigos, profissionais e técnicos que estiveram direta ou indiretamente envolvidos na realização deste projeto de pesquisa e que por ventura não foram mencionados aqui, mas que por isto não deixaram de ser importantes nesta caminhada, registro também meus agradecimentos!

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS	XVIII
RESUMO	XIX
ABSTRACT	XX
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – OBJETIVOS	5
2.1- OBJETIVOS GERAIS.....	5
2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1- MATERIAIS COMPÓSITOS.....	7
3.2- COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA (CMP).....	8
3.2.1- <i>Resina Estervinílica</i>	10
3.3- ADITIVOS POLIMÉRICOS.....	14
3.3.1- <i>Agentes de Reforço</i>	15
3.3.2- <i>Fibras Naturais</i>	17
3.3.3- <i>Hidróxido de Alumínio (Hydrogard GP)</i>	19
3.4- COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE ESTRUTURAS LIGNOCELULÓSICAS.....	21
3.4.1- <i>Celulose</i>	22
3.4.2- <i>Lignina</i>	27
3.4.3- <i>Hemiceluloses e Extrativos</i>	31
3.4.4- <i>Luffa cylindrica (Brazilian sponge gourds)</i>	34
3.5- TRATAMENTOS SUPERFICIAIS DE FIBRAS NATURAIS.....	36
3.5.1- <i>Mercerização</i>	37
3.5.2- <i>Esterificação</i>	38

CAPÍTULO IV – METODOLOGIA	42
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DO FRUTO DA <i>L. CYLINDRICA</i>	42
4.1.1 – Determinação do Teor de Umidade.....	42
4.1.2 – Determinação do Teor de Cinzas.....	43
4.1.3 – Determinação do Teor de Extrativos Solúveis em Água.....	44
4.1.4 – Determinação do Teor de Extrativos Solúveis em <i>Etanol/Cicloexano</i>	44
4.1.5 – Determinação do Teor de Lignina Klason Insolúvel.....	45
4.1.6 – Determinação do Teor de Lignina Klason Solúvel.....	46
4.1.7 – Determinação do Teor de α - celulose.....	47
4.1.8 – Determinação do Teor de Holo celulose.....	47
4.2 – TRATAMENTOS DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS FIBRAS DO FRUTO DA <i>L. CYLINDRICA</i>	48
4.2.1 – Tratamento Alcalino (Mercerização).....	48
4.2.2 – Tratamento das Fibras com BTDA (Dianidrido Benzofenona Tetracarboxílico).....	49
4.2.3 – Tratamento das Fibras com PMDA (Dianidrido Piromelítico).....	49
4.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DO FRUTO DA <i>L. CYLINDRICA</i> NATURAL E APÓS TRATAMENTOS DE EXTRAÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS (ETANOL/CICLOEXANO), MERCERIZAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO COM OS DIANIDRIDOS BTDA E PMDA.....	50
4.3.1 – Pulverização das Fibras do Fruto da <i>L. cylindrica</i>	50
4.3.2 – Análises de Espectroscopia de Absorção na Região do IV (FTIR).....	50
4.3.3 – Análises Térmicas.....	50
4.3.4 – Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
4.3.5 – Análises de Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS).....	51
4.3.6 – Análises de Difração de Raios – X (DRX).....	51
4.3.7 – Análises Titrimétricas.....	52
4.4 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ TERMORRÍGIDA ESTERVINÍLICA E DOS COMPÓSITOS DE MATRIZ ESTERVINÍLICA REFORÇADOS COM AS FIBRAS DO FRUTO DA <i>L. CYLINDRICA</i> ANTES E APÓS TRATAMENTOS DE MODIFICAÇÃO.....	53
4.4.1 – Preparo da Matriz do Termorrígida Estervinílica.....	53
4.4.2 – Preparação dos Compósitos de Matriz Estervinílica Reforçados com as Fibras do Fruto da <i>L. cylindrica</i> e Determinação da Variação da Densidade.....	53
4.4.3 – Ensaio de Absorção de Água.....	54

4.4.4 – Ensaio Termomecânico Dinâmico (DMTA).....	54
4.4.5 – Ensaio Físico de Impacto Charpy com Entalhe.....	55
4.4.6 – Ensaio Físico de Tração.....	55
4.4.7 – Análises das Superfícies de Fratura.....	55
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS.....	56
5.1.1 – Teor de Umidade.....	56
5.1.2 – Teor de Cinzas.....	56
5.1.3 – Teor de Extrativos.....	56
5.1.4 – Conteúdo de Lignina.....	57
5.1.5 – Teor de α -celulose.....	57
5.1.6 – Teor de Holoceulose.....	58
5.2 – TRATAMENTOS DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS FIBRAS.....	59
5.2.1 – Índice de Cristalinidade (IC).....	63
5.2.2 – Análises de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	66
5.2.3 – Determinação de Grupos Ácidos.....	69
5.2.4 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	70
5.2.5 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	74
5.2.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
5.2.7 – Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS).....	83
5.3 – CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ TERMORRÍGIDA ESTERVINÍLICA E DOS COMPÓSITOS DE MATRIZ ESTERVINÍLICA REFORÇADOS COM AS FIBRAS DO FRUTO DA <i>L. CYLINDRICA</i> NATURAL E APÓS MODIFICAÇÕES.....	84
5.3.1 – Determinação da Variação de Densidade Volumétrica.....	84
5.3.2 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) do Termorrígido Estervinílico.....	85
5.3.3 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	87
5.3.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do Termorrígido Estervinílico e da Matriz do Compósito com Hidróxido de Alumínio.....	92
5.3.5 – Ensaio de Absorção de Água.....	96
5.3.6 – Análise Termomecânica Dinâmica (DMTA).....	99
5.3.7 – Ensaio de Tração.....	111
5.3.8 – Análises por MEV das Superfícies de Fratura após Teste Físico de Tração.....	116
5.3.9 – Ensaio de Impacto Charpy.....	121
5.3.10 – Análises por MEV das Superfícies de Fratura após Teste Físico de Impacto Charpy com entalhe.....	126

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES.....	132
CAPÍTULO VII – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	134

LISTA DE FIGURAS

Fig. 3.1 – Classificação dos polímeros quanto ao comportamento sob aquecimento e suas respectivas aplicações como materiais em engenharia.....	9
Fig. 3.2 – Reação de síntese de uma resina estervinílica comercial a partir da reação do Bisfenol A modificado por epiclorigrina e ácido acrílico na presença de cloreto de benziltributilamônio como catalisador.....	11
Fig. 3.3 – Estrutura da rede entrecruzada do termorrígido estervinílico.....	12
Fig. 3.4 – Orientações do agente de reforço em matriz de material compósito: A) caótico; B) orientado contínuo e unidirecional; C) orientado e descontínuo; D) orientado contínuo e bidirecional.....	15
Fig. 3.5 - Materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal e flax utilizados em componentes no setor automotivo A) Mercedes-Benz Classe E e B) Mercedes-Benz Classe A.....	18
Fig. 3.6 - Estrutura da celulose formada a partir da β -D-glucopirranose, destacando a unidade repetitiva básica (celobiose) e os terminais redutor e não redutor.....	23
Fig. 3.7 - Estrutura cristalina da celulose II: A) projeção da célula unitária ao longo do plano a-b; B) projeção da célula unitária para o plano de difração (010).....	25
Fig. 3.8 - Estrutura da parede celular de células vegetais destacando a localização e estrutura da celulose.....	27
Fig. 3.9 - Precursores primários da lignina.....	28
Fig. 3.10 - Modelo estrutural de lignina de folhosas (<i>Fagus sylvatica</i>) proposto por Nimz em 1977.....	29
Fig. 3.11 - Fórmulas estruturais dos açúcares constituintes das poliooses.....	31
Fig. 3.12 - Modelos de associação dos componentes das paredes celulares.....	33
Fig. 3.13 - Fruto maduro da <i>L. cylindrica</i> (Brazilian sponge gourds).....	34
Fig. 3.14 - Natureza fibrosa do fruto maduro da <i>L. cylindrica</i> : A) centro interno fibroso, B) centro trançado e C) manta fibrosa obtida do fruto maduro seco.....	35
Fig. 3.15 - Estrutura dos anidridos succínico, maleico e ftálico.....	39
Fig. 3.16 - Esquema da reação de esterificação entre o anidrido succínico e os grupos hidroxílicos presentes na estrutura das fibras lignocelulósicas.....	40
Fig. 3.17 – Reação de succinilação da lignina.....	41

Fig. 3.18 – Estrutura dos dianidridos A) BTDA e B) PMDA.....	41
Fig. 5.1 – Reação de esterificação entre o mero celobiose (formador da estrutura da celulose) e o dianidrido BTDA.....	59
Fig. 5.2 – Reação de esterificação entre o mero celobiose (formador da estrutura da celulose) e o dianidrido PMDA.....	59
Fig. 5.3 - Etapa 1 do mecanismo de reação de esterificação entre o grupo hidroxila do átomo de C ₆ de uma unidade de anidroglicose na celobiose e o BTDA.....	61
Fig. 5.4 - Etapa 2 do mecanismo de reação de esterificação entre o grupo hidroxila do átomo de C ₆ de uma unidade de anidroglicose na celobiose e o BTDA.....	62
Fig. 5.5 - Difratoogramas de raios-X das amostras de fibras do fruto da <i>L. Cylindrica</i> : A) fibra natural, B) fibra extraída em etanol/cicloexano, C) fibra mercerizada em NaOH 2%, D) fibra esterificada com BTDA e E) fibra esterificada com PMDA.....	65
Fig. 5.6 - Espectros de absorção na região do IV das amostras de fibras do fruto da <i>L. cylindrica</i> natural, após extração em etanol/cicloexano e mercerizada (NaOH 2%)..	66
Fig. 5.7 - Espectros de absorção na região do IV das amostras de fibras do fruto da <i>Luffa</i> esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA.....	68
Fig. 5.8 - Curvas TG e DTG de amostras das fibras obtidas com velocidade de aquecimento de 5°Cmin ⁻¹ e sob atmosfera de N ₂ para a fibra natural (A), extraída em etanol/cicloexano (B) e mercerizada (NaOH 2%) (C).....	71
Fig. 5.9 - Curvas TG e DTG obtidas com velocidade de aquecimento de 5°Cmin ⁻¹ e sob atmosfera de N ₂ para amostras de fibras: mercerizada (NaOH 2%) (A), esterificadas com BTDA (B) e PMDA (C).....	73
Fig. 5.10 - Curvas de DSC obtidas com velocidade de aquecimento de 5°Cmin ⁻¹ e sob atmosfera de N ₂ para a fibra natural, extraída em etanol/cicloexano e mercerizada (NaOH 2 %)......	75
Fig. 5.11 - Curvas de DSC sob atmosfera de N ₂ e velocidade de aquecimento 5°Cmin ⁻¹ para as fibras mercerizada e esterificadas com BTDA e PMDA.....	76
Fig. 5.12 - Micrografias das fibras do fruto da <i>Luffa</i> natural obtidas por MEV sob diferentes ampliações.....	77
Fig. 5.13 - Micrografias das fibras após extração em etanol/cicloexano obtidas por MEV sob diferentes ampliações.....	78
Fig. 5.14 - Micrografias obtidas por MEV, sob diferentes ampliações, das fibras do fruto da <i>L. cylindrica</i> após mercerização em NaOH 2%.....	79
Fig. 5.15 - Micrografias obtidas por MEV, sob diferentes ampliações, para as fibras do fruto da <i>Luffa</i> após esterificação com BTDA.....	80

Fig. 5.16 - Micrografias obtidas por MEV, sob diferentes ampliações, para as fibras do fruto da <i>Luffa</i> após esterificação com PMDA.....	80
Fig. 5.17 – Análise por espectroscopia de absorção na região do IV do termorrígido estervinílico.....	85
Fig. 5.18 – Oligômero dimetacrilato baseado no epóxi Bisfenol A formador da cadeia entrecruzada do termorrígido estervinílico.....	86
Fig. 5.19 – Análises termogravimétricas do termorrígido estervinílico sem aditivos (A), da matriz do compósito com hidróxido de alumínio (B) e do hidróxido de alumínio (Hydrogard GP) (C) realizadas com velocidade de aquecimento de 5°Cmin ⁻¹ e sob atmosfera de N ₂	87
Fig. 5.20 – Análises de TG e DTG com velocidade de aquecimento de 5°Cmin ⁻¹ e sob atmosfera de N ₂ dos materiais compósitos de matriz estervinílica com 15% de: A) fibra natural, B) fibra após extração em etanol/cicloexano, C) merceizada, D) esterificada com BTDA e E) esterificada com PMDA.....	90
Fig. 5.21 – Análises por DSC do termorrígido estervinílico e da matriz do compósito com hidróxido de alumínio sob velocidade de aquecimento de 5°Cmin ⁻¹ e em atmosfera de N ₂	92
Fig. 5.22 – Análise por DSC do hidróxido de alumínio (Hydrogard GP) com velocidade de aquecimento de 5°Cmin ⁻¹ e sob atmosfera de N ₂	93
Fig 5.23 – Curvas de DSC do compósito estervinílico reforçado com 15% em fibras: A) natural, B) após extração em etanol/cicloexano, C) mercerizada, D) esterificada com BTDA e E) esterificada com PMDA, obtidas com velocidade de aquecimento de 5°Cmin ⁻¹ e sob atmosfera de N ₂	95
Fig. 5.24 – Cinética de absorção de água da matriz estervinílica com hidróxido de alumínio e dos compósitos preparados a partir da matriz estervinílica com hidróxido de alumínio e com as fibras do fruto da <i>L. cylindrica</i> natural e após tratamentos.....	98
Fig. 5.25 - Analisador termomecânico dinâmico Q800 da TA Instruments (Laboratório de Análises Térmicas – DEQUI / ICEB / UFOP) A) e B) DMA Q800 e C) e D) posicionamento da amostra no clamp three point bending.....	100
Fig. 5.26 - Curvas da variação da tensão com a temperatura para a matriz estervinílica e os materiais compósitos reforçados com a fibra natural e extraída em etanol/cicloexano durante primeiro ciclo de aquecimento.....	101
Fig. 5.27 - Curvas da variação da tensão com a temperatura para os materiais compósitos reforçados com as fibras mercerizada e esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA durante primeiro ciclo de aquecimento.....	102

Fig. 5.28 - Curvas da variação da tensão com a temperatura para a matriz estervinílica e os materiais compósitos reforçados com as fibras natural e extraída em etanol/cicloexano durante segundo ciclo de aquecimento.....	103
Fig. 5.29 - Curvas da variação da tensão com a temperatura para os materiais compósitos reforçados com as fibras mercerizada e esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA durante segundo ciclo de aquecimento.....	104
Fig. 5.30 - Variação nos módulos de armazenamento e perda em função da temperatura durante o 1º ciclo de aquecimento A) matriz estervinílica e compósitos reforçados com fibra B) natural, C) extraída, D) mercerizada e esterificadas com E) BTDA e F) PMDA.....	106
Fig. 5.31 - Variação nos módulos de armazenamento e perda em função da temperatura durante o 2º ciclo de aquecimento A) matriz estervinílica e compósitos reforçados com fibra B) natural, C) extraída, D) mercerizada e esterificadas com E) BTDA e F) PMDA.....	107
Fig. 5.32 - Curvas da variação da Tan delta com a temperatura após 1º e 2º ciclos de aquecimento A) matriz estervinílica e compósitos reforçados com fibra B) natural, C) extraída, D) mercerizada, E) esterificada com BTDA e F) esterificada com PMDA.....	110
Fig. 5.33 – Corpos de prova para teste físico de tração A) matriz termorrígida e B) compósito com 15% de fibras.....	111
Fig. 5.34 – Máquina Universal de Ensaio (Kratos) do Laboratório de Testes Físicos Robert Hooke (CETEC- MG): A) corpo de prova durante o teste de tração e B) equipamento e sistema de aquisição de dados.....	112
Fig. 5.35 – Corpos de prova após teste físico de tração: A) matriz estervinílica e compósitos reforçados com: B) fibra natural, C) fibra extraída em etanol/cicloexano, D) fibra mercerizada, E) fibra esterificada com BTDA e F) fibra esterificada com PMDA.....	113
Fig. 5.36 – Gráficos tensão X deformação obtidos pelo software Bluehill após teste de tração: A) matriz estervinílica e compósitos reforçados com B) fibra natural, C) fibra extraída (etanol/cicloexano), D) fibra mercerizada e fibras esterificadas com E) BTDA e F) PMDA.....	115
Fig. 5.37 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da matriz do compósito após teste de tração.....	117
Fig. 5.38 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compósitos de matriz estervinílica reforçados com fibra natural após teste de tração.....	118
Fig. 5.39 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compósitos de matriz estervinílica reforçados com fibra extraída após teste de tração.....	119

Fig. 5.40 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compósitos de matriz estervinílica reforçados com fibra mercerizada (NaOH 2%) após teste de tração.....	119
Fig. 5.41 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compósitos de matriz estervinílica reforçados com fibras esterificadas com BTDA após teste de tração.....	120
Fig. 5.42 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compósitos de matriz estervinílica reforçados com fibras esterificadas com PMDA após teste de tração.....	121
Fig. 5.43 – Equipamento Alfred J. Amsler & Co. – Schoffhausen 126/176 para ensaios de impacto Charpy com entalhe do Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica – DEMET / UFOP.....	123
Fig. 5.44 – Materiais compósitos após teste de impacto Charpy com entalhe: A) matriz do compósito e compósitos reforçados com as fibras do fruto da <i>L.cylindrica</i> B) natural, C) extraída em etabol/ciclexano, D) mercerizada, E) esterificada com BTDA e F) esterificada com PMDA.....	124
Fig. 5.45 – Micrografias das superfícies de fratura da matriz estervinílica obtidas por MEV após teste de impacto Charpy com entalhe.....	127
Fig. 5.46 – Micrografias das superfícies de fratura, obtidas por MEV, após teste de impacto Charpy com entalhe para o compósito reforçado com as fibras do fruto da <i>Luffa</i> natural.....	128
Fig. 5.47 – Micrografias das superfícies de fratura, obtidas por MEV, após teste de impacto Charpy com entalhe para o compósito reforçado com as fibras do fruto da <i>Luffa</i> extraídas.....	129
Fig. 5.48 – Micrografias das superfícies de fratura, obtidas por MEV, após teste de impacto Charpy para o compósito reforçado com as fibras do fruto da <i>Luffa</i> mercerizadas.....	129
Fig. 5.49 – Micrografias das superfícies de fratura, obtidas por MEV, após teste de impacto Charpy com entalhe para o compósito reforçado com as fibras do fruto da <i>Luffa</i> esterificadas com BTDA.....	130
Fig. 5.50 – Micrografias das superfícies de fratura, obtidas por MEV, após teste de impacto Charpy com entalhe para os compósitos reforçados com as fibras do fruto da <i>Luffa</i> esterificadas com PMDA.....	131

LISTA DE TABELAS

Tab. III.1a - Análise química do hidróxido de alumínio (Hydrogard GP) obtida através de ICP.....	20
Tab. III.1b - Características e propriedades físicas do Hydrogard GP.....	21
Tab. III.2 - Parâmetros das células unitárias das formas polimórficas da celulose.....	24
Tab. V.1 – Caracterização dos constituintes presentes na microestrutura das fibras do fruto da <i>L. cylindrica</i>	58
Tab. V.2 - Índice de Cristalinidade das amostras de fibras natural e modificada.....	64
Tab. V.3 - Concentração de grupos ácidos nas amostras de fibra do fruto da <i>L. cylindrica</i> natural e após tratamentos, determinada por titulação.....	69
Tab. V.4 - Microanálise por EDS das fibras do fruto da <i>Luffa</i> natural.....	81
Tab. V.5 - Microanálise por EDS das fibras do fruto da <i>Luffa</i> após extração com etanol/cicloexano.....	82
Tab. V.6 - Microanálise por EDS das fibras do fruto da <i>Luffa</i> mercerizadas.....	82
Tab. V.7 - Microanálise por EDS das fibras do fruto da <i>Luffa</i> após esterificação com BTDA.....	83
Tab. V.8 - Microanálise por EDS das fibras do fruto da <i>Luffa</i> após esterificação com PMDA.....	83
Tab. V.9 – Bandas características de absorção na região do IV do termorrígido estervinílico e suas possíveis atribuições.....	86
Tab. V.10 – Porcentagem do aumento de massa após 24h de imersão em água da matriz estervinílica e dos compósitos preparados a partir da matriz estervinílica e das fibras do fruto da <i>L. cylindrica</i> natural e após tratamentos de modificação superficial.....	96
Tab. V.11 – Porcentagem da absorção de água até a saturação da matriz estervinílica e dos compósitos preparados a partir da matriz estervinílica e das fibras do fruto da <i>L. cylindrica</i> natural e após tratamentos de modificação.....	97
Tab. V.12 - Módulos de armazenamento e perda obtidos para a matriz estervinílica e os materiais compósitos reforçados com as fibras do fruto da <i>Luffa</i> antes e após tratamentos de modificação.....	105
Tab. V.13 - Valores das temperaturas dos máximos na curva da Tan delta (Tg) após 1º e 2º ciclos de aquecimento e valor da Tan delta na Tg após 2º ciclo de aquecimento.....	108

Tab. V.14 – Tensão máxima e tenacidade sob fratura obtidas para a matriz e os compósitos reforçados com as fibras do fruto da *L. cylindrica* natural e modificadas após teste de tração.....116

Tab. V.15 – Tenacidade sob impacto obtida através de teste de impacto Charpy com entalhe.....125

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM – American Society for Testing and Materials
BTAC – cloreto de benziltributilamônio
BTDA – dianidrido benzofenona tetracarboxílico
CMC – Compósitos de Matriz Cerâmica
CMM – Compósitos de Matriz Metálica
CMP – Compósitos de Matriz Polimérica
cps - centopoise
DMTA – Análise Termomecânica Dinâmica
DS – Grau de Substituição
DRX – Difração de Raios - X
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS – Espectroscopia Dispersiva de Energia
EPDM - elastômero de copoli(etileno/propileno/dieno)
FTIR – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier
GP – Grau de Polimerização
ICP – Plasma de Acoplamento Indutivo
IV - Infravermelho
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
PMDA – dianidrido piromelítico
PVC – poli(cloreto de vinila)
rpm – rotações por minuto
SBR - elastômero de copoli(estireno/butadieno)
TAPPI – Technical Association of Pulp and Paper Industry
Tan δ – Tan delta
Tg – temperatura de transição vítrea
TGA – Análise Termogravimétrica
UV-Vis – ultravioleta - visível

RESUMO

Atualmente existe uma procura por novos materiais de engenharia que apresentem uma combinação de resistência, baixa densidade, facilidade de processamento e custos reduzidos. Neste contexto, compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras naturais têm sido estudados nos últimos anos devido às suas vantagens de caráter ecológicas e econômicas. Todavia, o uso em potencial desta classe de materiais é às vezes limitado pela baixa compatibilidade apresentada pelas fibras naturais hidrofílicas por matrizes poliméricas de elevado caráter hidrofóbico. Para melhorar a adesividade e molhabilidade das fibras naturais por matrizes poliméricas tratamentos superficiais físicos e químicos destas fibras têm sido propostos possibilitando melhorias nas propriedades mecânicas dos materiais compósitos.

O presente trabalho tem como objetivo o preparo e a caracterização de um material compósito de matriz termorrígida estervinílica reforçado com as fibras do fruto da *Luffa cylindrica* natural e após tratamentos de modificação. Nesse estudo foram utilizados os tratamentos de extração em solventes orgânicos, mercerização e esterificação com os dianidridos BTDA e PMDA.

A microestrutura das fibras foi analisada através de ensaios padronizados como: determinação do teor de umidade, cinzas, extrativos, lignina, α -celulose e holocelulose. Após extração com solventes orgânicos as fibras foram mercerizadas e esterificadas com os dianidridos. As alterações foram acompanhadas através de: FTIR, DRX, titulação, MEV, EDS, DSC e TGA.

Para o preparo dos materiais compósitos foi utilizada uma proporção de 15% de fibras em relação à matriz estervinílica e a variação de densidade dos materiais foi determinada. A moldagem e cura dos corpos de prova para ensaios mecânicos foram realizadas sob temperatura e pressão ambiente. A matriz e os compósitos reforçados com as fibras modificadas foram analisados através de: FTIR, MEV, EDS, DSC, TGA e ensaio de absorção de água. Ensaio mecânicos padronizados como impacto Charpy, ensaio de tração e DMTA foram realizados para avaliar a resistência mecânica.

Os resultados mostraram que em todos os casos os materiais compósitos reforçados com as fibras da *Luffa* apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas em relação à matriz estervinílica. Somente como exemplo, uma redução na densidade de 46%, aumento na resistência à tração de 50% e tenacidade sob impacto de 350% foram obtidas para o compósito reforçado com as fibras esterificadas com BTDA.

ABSTRACT

Nowadays exist research for new engineering materials that present resistance, low density, easiness processes and reduced costs. In this class are the polymeric composites reinforced by natural fibers that have been studied in the last years due to the ecological and economical character advantages. Though, the use in potential of this class of materials is sometimes limited by the low compatibility presented by the natural fibers by polymeric matrices of high hydrophobic character. To improve the adhesiveness and wettability of the natural fibers for polymeric matrices physical and chemical superficial treatments of these fibers they have been proposed making possible improvement in the mechanical properties of the materials composites.

The present work has as objective the preparation and the characterization of a composite material of vinyl ester thermosetting polymeric matrix reinforced with the fibers of the fruit of the *Luffa cylindrica* before and after modification treatments as: organic solvents extraction, mercerization and esterification with BTDA and PMDA dianhydrides.

The microstructure of the fibers was analyzed through standards as determination of the humidity percentage, ashes, extractives, lignin, cellulose and holocellulose. After extraction with organic solvents, the fibers were mercerized and esterificated with the dianhydrides. The alterations were accompanied through: FTIR, XRD, TGA, SEM, EDS, DSC and titulation.

For the preparation of the materials composites a proportion of 15% of fibers was used in relation to the vinyl ester matrix and the variation of density of the materials determined. The molding and cure of the composites for mechanical tests were accomplished under temperature and pressure environment. The matrix with aluminum hydroxide and the composites reinforced with the modified fibers were analyzed for: FTIR, SEM, EDS, DSC, TGA and absorption of water test. Standardized mechanical tests as Charpy impact, stress strenght and DMTA were accomplished to evaluate the mechanical resistance.

The results showed that in all the cases the materials composites reinforced with the fibers *Luffa* presented improvements in the mechanical and thermal properties in relation to the vinyl ester matrix. Only as example, a reduction in the density of 46%, increases in the stress strenght of 50% and impact resistance of 350% were obtained for the composite reinforced with the fibers esterificated with BTDA.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Pode ser encontrado na mitologia grega um dos registros mais antigos da existência de seres híbridos como figuras prodigiosas e fantásticas que povoaram a imaginação dos seres humanos. O Grifo, por exemplo, aliava a força de um corpo de leão à perspicácia e capacidade de voar conferida pela cabeça e asas de uma águia resultando num temeroso guardião do templo dos Deuses (Esteves *et al.*, 2004).

Na própria natureza existem materiais híbridos admiráveis sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambiente, como as estruturas constituintes de vários seres vivos. Em particular estes materiais possuem mecanismos de “automontagem” envolvendo interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals.

Alguns sistemas híbridos, também denominados de compósitos e que são encontrados na natureza, apresentam uma arquitetura molecular e sinergia quase perfeita ou perfeita entre os seus constituintes. Exemplos típicos são o nacre (revestimento das pérolas) que consiste de lamelas nanométricas de aragonite (Ca_2CO_3) dispersas numa mistura de proteínas e polissacarídeos; os ossos, os dentes e as conchas de alguns moluscos que apresentam inclusive propriedades mecânicas extraordinárias (Esteves *et al.*, 2004).

Seguindo esses exemplos da natureza pesquisadores começaram a estudar uma forma de reproduzir propriedades de interesse tentando aproximar-se do nível de controle da estrutura e das propriedades dos compósitos naturais. Esta busca foi uma tentativa de se obter materiais avançados cujas propriedades sejam superiores às dos componentes individuais e que venham a suprir as demandas modernas do mercado.

O desenvolvimento industrial do século XIX e do início do século XX foi efetuado a partir de materiais com poucas melhorias cujo comportamento podia ser descrito por leis relativamente simples. O lançamento dos grandes programas tecnológicos e as mudanças impostas aos materiais pela crise da energia e pela evolução do mercado levou à constatação de que a maior parte dos materiais tradicionais havia chegado ao seu limite (Marinho, 2005).

A procura de desempenhos técnicos, aliando otimização e leveza, motivou a concepção e utilização de materiais específicos adaptados à solução tecnológica dos problemas impostos. Embora não se possa datar precisamente quando os materiais compósitos foram usados pela primeira vez a história fornece vários exemplos de suas utilizações. No antigo Egito construções eram feitas de tijolos de barro reforçados por fibras naturais e, na América pré-colombiana, foram confeccionados diversos utensílios a partir de uma mistura de argila e fibras naturais (Marinho, 2005).

A produção de um material compósito consiste em combinar, em uma mesma estrutura, materiais diferentes por sua natureza físico-química e forma com o objetivo de associar suas propriedades. Assim sendo são introduzidos, como exemplo, reforços fibrosos quaisquer em uma matriz de interesse que exiba propriedades específicas para uma aplicação particular (Marinho, 2005; Callister, 1999).

Como matrizes para compósitos podem ser utilizados materiais cerâmicos, metálicos ou poliméricos. A matriz tem os objetivos de manter o reforço ligado a uma unidade estrutural (protegendo-o de danos), transferir e distribuir a carga recebida ao reforço e, em muitos casos, contribuir com propriedades como ductilidade, dureza ou isolamento elétrico (Canevarolo, 2002; Callister, 1999).

A ligação da interface entre o reforço e a matriz é de grande importância. A matriz deve ser capaz de estabelecer ligação de natureza física, química e/ou mecânica com o reforço. Além disso, deve haver compatibilidade química entre a matriz e o reforço para que não ocorram reações indesejáveis na interface entre ambos.

Na década de 50, com o aparecimento de materiais reforçados constituídos por matrizes orgânicas e principalmente polímeros, surgiram novas concepções na maneira de preparar materiais compósitos. Estes primeiros polímeros reforçados (resina poliéster com fibras de vidro) apresentavam um conjunto de propriedades extremamente vantajoso. Todavia, existiam algumas falhas quanto ao aspecto da rigidez, elevado preço e dificuldade de processamento das fibras sintéticas (Marinho, 2005).

Atualmente os polímeros são os materiais mais empregados como matrizes para materiais compósitos. Resinas epoxídicas e poliésteres têm sido utilizados durante décadas porém alguns termoplásticos avançados como as poliimidas e as polissulfonas também têm recebido especial atenção principalmente devido a suas atraentes propriedades sob elevadas temperaturas ($> 300^{\circ}\text{C}$) (Silva *et al.*, 2003; Pardini, 2000).

As características destes polímeros, como sua fácil manipulação e estabilidade à corrosão, levaram a uma grande evolução em importantes setores industriais, como os de produção química, agroalimentar, navegação marítima e aérea e de fabricação de aparelhos elétricos e eletrônicos (Demir *et al.*, 2006; Joshi *et al.*, 2004; Bianchi, 2002).

Os aprimoramentos dessa classe de materiais e as melhorias de suas propriedades mecânicas permitiram obter propriedades avançadas quando comparados aos materiais tradicionais. Novos reforços como fibras de vidro, carbono e boro, embora de elevado valor econômico, são empregados em setores exigentes da engenharia dentre eles o de navegação aeroespacial (Marinho, 2005).

No intuito de substituir as fibras sintéticas por materiais de interesse ecológico e econômico, fibras naturais têm sido extensivamente estudadas nos últimos anos como reforços para matrizes poliméricas termoplásticas e termorrígidas. O número de pesquisas envolvendo a utilização de fibras naturais de reforço como sisal, curauá, hemp, coco, palmeira, banana dentre outras têm crescido consideravelmente (Farag, 2008; Qin *et al.*, 2008; Hong *et al.*, 2007).

Fibras naturais são estruturas lignocelulósicas cultivadas universalmente como um recurso material atóxico, renovável e biodegradável e que pode contribuir para um saudável ecossistema (Gurgel, 2007; Siqueira, 2006). O baixo custo e razoável desempenho destas fibras, sob variadas condições ambientais, atendem aos interesses econômicos de muitos setores industriais.

Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais apresentam vantagens como baixa massa, razoável resistência e dureza, renovabilidade e biodegradabilidade, além de importantes propriedades de caráter ecológico e econômico (Bessadok *et al.*, 2007; Jonh *et al.*, 2007; Newman *et al.*, 2007).

Trabalhos relacionados ao preparo e a caracterização de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras naturais foram relatados em literatura especializada atual como, por exemplo: matriz de polipropileno reforçada por fibras celulósicas (Ganster *et al.*, 2005), fibras de palmeira (Abu-Sharkh *et al.*, 2004) e fibras de juta (Acha *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2007; Doan *et al.*, 2006); fibras de hemp em matriz de poliéster insaturado (Dhakal *et al.*, 2007); fibras de sisal reforçando matriz de resina epóxi e poliéster (Towo *et al.*, 2007), borracha natural (Jonh *et al.*, 2007) e polietileno (Li *et al.*, 2007; Torres *et al.*, 2005); fibras de coco em matriz de borracha natural (Geethamma *et al.*, 2005); fibras de banana em matriz epóxi (Sapuan *et al.*, 2006) e em poliéster (Pothan *et al.*, 2003); resina fenol-formaldeído reforçada por fibras de banana e fibras de vidro (Joseph *et al.*, 2002), fibras de

sisal (Siqueira, 2006) e fibras de cana de açúcar (Tayeb, 2007); matriz de polipropileno reforçada por fibras de curauá (Zah *et al.*, 2007) e fibras de madeira (Karmarkar *et al.*, 2007); fibras de bambu em matriz epóxi (Shih, 2007); matriz poliéster reforçada com fibras de flax (Baiardo *et al.*, 2004) e fibras de curauá (Gomes *et al.*, 2007); dentre outros sistemas compósitos.

Entretanto, a maior limitação na utilização em potencial dessas fibras naturais em compósitos de matriz polimérica está relacionada com a baixa compatibilidade das fibras com grande parte das matrizes poliméricas em virtude de seu elevado caráter hidrofílico. Assim sendo, tratamentos superficiais físicos e químicos têm sido propostos no intuito de melhorar a molhabilidade e adesividade destas fibras naturais por matrizes poliméricas de considerável caráter hidrofóbico (Hernandez *et al.*, 2008; Qin *et al.*, 2008; Bessadok *et al.*, 2007; Corrales *et al.*, 2007; Edeerozey *et al.*, 2007; Gomes *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2007; Jonh *et al.*, 2007; Karmarkar *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2007).

Em literatura recente especializada já foram descritos o preparo e a caracterização de compósitos de matriz polimérica com matriz termorrígida estervinílica e agentes de reforço como: fibras de vidro (Swaminathan *et al.*, 2006; Chu *et al.*, 2004; Kootsookos *et al.*, 2004), fibras de carbono (Wonderly *et al.*, 2005; Pirvu *et al.*, 2004), nanotubos de carbono (Seyhan *et al.*, 2007) e fibras naturais como juta (Ray *et al.*, 2001), coco e sisal (Nicolai, 2007).

Todavia, compósitos com matriz estervinílica reforçados com as fibras provenientes do fruto da *Luffa cylindrica* (Brazilian sponge gourds) ainda não foram relatados. Este sistema compósito (resina estervinílica - fibras do fruto da *Luffa cylindrica*) pode se apresentar para o Brasil como uma alternativa atraente para variadas aplicações devido à facilidade de cultivo, resistência a alterações climáticas e de solo e curto ciclo de maturação desta fibra natural aliados às atraentes propriedades da matriz termorrígida estervinílica como elevada resistência química e mecânica além de seu processo de cura sob temperatura ambiente.

CAPÍTULO II – OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Os objetivos principais deste trabalho são o preparo e a caracterização de um sistema compósito constituído por uma matriz termorrígida estervinílica e com o agente de reforço natural: as fibras do fruto da *Luffa cylindrica* (Brazilian sponge gourds). O agente de reforço natural fibroso será caracterizado micro e macroestruturalmente. Tratamentos superficiais físico-químicos de modificação serão realizados nestas fibras no intuito de melhorar a molhabilidade e adesividade pela matriz polimérica. A matriz termorrígida estervinílica e as propriedades do material compósito reforçado com as fibras natural e após modificações serão caracterizadas dos pontos de vista micro e macroestrutural por intermédio de técnicas analíticas e ensaios mecânicos padronizados.

2.2. Objetivos Específicos

Caracterizar a microestrutura das fibras do fruto da *Luffa cylindrica* por intermédio de ensaios como determinação do teor de: umidade (ASTM 1413-76), cinzas (TAPPI T211 om – 93), extrativos solúveis em água (TAPPI T212 om-98), extrativos solúveis em etanol/cicloexano (TAPPI T207 om-93), lignina Klason insolúvel e solúvel (TAPPI T13 m – 54 modificado e adaptado por Botaro), α -celulose (TAPPI T222 om-88) e holocelulose (TAPPI T257 om-85).

Modificar físico-quimicamente a superfície das fibras do fruto da *Luffa cylindrica* através de mercerização (NaOH 2%) e promover reações posteriores de esterificação com os dianidridos BTDA (Dianidrido Benzofenona Tetracarboxílico ou 3,3',4,4' – benzophenonetetracarboxylic dianhydride 96%) e PMDA (Dianidrido Piromelítico ou 1,2,4,5 – benzenetetracarboxylic dianhydride 97%).

Caracterizar as modificações realizadas nas fibras através das técnicas de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS), Difração de Raios-X (DRX) e Titulação.

Preparar a matriz termorrígida pela utilização da resina estervinílica comercial (Dion Ver 9100), de um sistema catalítico (formado por acelerador de cobalto e dimetil anelina) e de um iniciador peróxido (peróxido de etil metil cetona). Avaliar a proporção de retardante de chamas utilizado na formulação do compósito com a finalidade de serem obtidas propriedades mecânicas, térmicas e viscosas de interesse.

Produzir materiais compósitos a partir da matriz termorrígida estervinílica e das fibras provenientes do fruto da *Luffa cylindrica* (natural e modificadas) estabelecendo as condições ideais de moldagem, proporção relativa fibra-matriz e determinar a variação de densidade.

Avaliar a absorção de água da matriz e dos compósitos preparados com a fibra natural e após modificações superficiais (ASTM D570).

Analisar mecanicamente a matriz termorrígida na presença e ausência do reforço fibroso natural e após modificações através de Análise Termomecânica Dinâmica (ASTM D5023), Ensaio de Tração (ASTM D638) e Ensaio de Impacto *Charpy* (ASTM D6110).

Avaliar a adesão das fibras (natural e modificadas) na matriz polimérica estervinílica através de análise da superfície de fratura por intermédio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após ensaios mecânicos padronizados.

CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo é descrita uma breve revisão literária com relação à micro e a macroestrutura dos materiais compósitos assim como dos seus constituintes: matriz, aditivos e agentes de reforço. Serão abordadas as principais características e propriedades da matriz termorrígida estervinílica, do hidróxido de alumínio (Hydrogard GP) e das fibras provenientes do fruto da *L. Cylindrica* (Brazilian sponge gourds).

3.1. Materiais Compósitos

Compósito é um material multifásico constituído por uma combinação de materiais que diferem na composição e/ou forma em uma dimensão macro escalar resultando em um material com propriedades e características específicas. Seus constituintes mantêm suas identidades, características e propriedades sinérgicas que não são obtidas com os componentes atuando isoladamente (Li *et al.*, 2000).

Os materiais compósitos são projetados para apresentarem melhores propriedades termomecânicas e características de desempenho superiores quando comparados aos materiais tradicionais de engenharia. A necessidade de materiais mais fortes, mais rígidos, mais baratos e relativamente mais leves para aplicações estruturais aumentou consideravelmente o uso dos compósitos nos últimos anos (Naik *et al.*, 2006).

Os componentes de um compósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. O constituinte contínuo e que está freqüentemente, mas nem sempre, presente em maior quantidade é denominado de matriz. Em geral, as propriedades mecânicas da matriz são melhoradas pela presença de um segundo constituinte: o agente de reforço.

Segundo Callister (1999), a matriz tem o papel de manter a integridade estrutural do compósito, através da ligação simultânea com a fase dispersa, em virtude de suas características adesivas e coesivas. Suas funções são também de transferir o carregamento mecânico para a fase dispersa e protegê-la contra possíveis ataques ambientais.

Os materiais compósitos podem ser classificados de acordo com a natureza da fase descontínua em compósitos particulados (resultantes da introdução de componentes que apresentam razão aspecto, ou seja, relação entre maior e menor dimensão do corpo menor que três), compósitos fibrosos (nos quais as tensões são preferencialmente suportadas pelas fibras que se encontram embebidas na matriz, enquanto a matriz atua como agente de proteção e na transferência de tensões), compósitos laminados (formados pelo empilhamento de várias camadas finas) e compósitos híbridos (constituídos por mais de um agente de reforço) (Ghavami *et al.*, 2003).

Em termos gerais, as propriedades dos compósitos são determinadas por três fatores: as propriedades intrínsecas dos constituintes, a forma e estrutura dos constituintes e a interação entre os constituintes (Callister, 1999).

Dentre algumas vantagens os compósitos apresentam baixo peso, resistência à corrosão e a temperaturas elevadas e ótimas propriedades mecânicas quando comparados aos materiais tradicionais de engenharia (Constant *et al.*, 2004). Estas interessantes propriedades alcançadas são devidas, principalmente, ao efeito sinérgico dos componentes e ao grande número de possíveis combinações.

3.2. Compósitos de Matriz Polimérica (CMP)

Materiais compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos em que um dos componentes descontínuo oferece a principal resistência ao esforço (componente estrutural) e o outro, contínuo, é meio de transferência desse esforço (componente matricial). Estes componentes são insolúveis entre si, mas atuam de forma sincronizada, resultando propriedades superiores as de cada componente individual (sinergismo).

A escolha da matriz está relacionada às propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas, assim como ao processo de fabricação e ao custo (Callister, 1999). Segundo Silva *et al.* (2003) compósitos avançados, também conhecidos como estruturais, são materiais de engenharia constituídos de reforços fibrosos, com orientação definida ou não, dispersos em uma matriz polimérica, metálica ou cerâmica.

A matriz de um material compósito pode ser um polímero originando compósitos de matriz polimérica (CMP), metálica resultando compósitos de matriz metálica (CMM) ou cerâmica formando compósitos de matriz cerâmica (CMC).

Os CMP são constituídos por elementos de reforço e/ou cargas unidos e protegidos por uma matriz polimérica. Estes constituintes podem ser fisicamente identificados apresentando, porém, uma interface.

Quando a combinação do reforço e matriz polimérica resulta em menores valores de massa específica e maiores valores de resistência mecânica e rigidez, os materiais são denominados compósitos poliméricos avançados. Os CMP são materiais de grande interesse para aplicações em engenharia por possuírem, em geral, baixa massa específica ($<2\text{gcm}^{-3}$), aliada à elevada resistência mecânica ($>500\text{MPa}$) (Pardini, 2000).

Em compósitos poliméricos a matriz pode ser um termoplástico ou um termorrígido. Os polímeros lineares que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento sem perder suas propriedades e características específicas são chamados termoplásticos. Polímeros que por aquecimento, ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada e com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são conhecidos por termorrígidos (Canevarolo, 2002).

A Figura 3.1 apresenta um esquema para a classificação dos polímeros com base em seus comportamentos quando aquecidos e com relação a suas aplicações como materiais de engenharia.

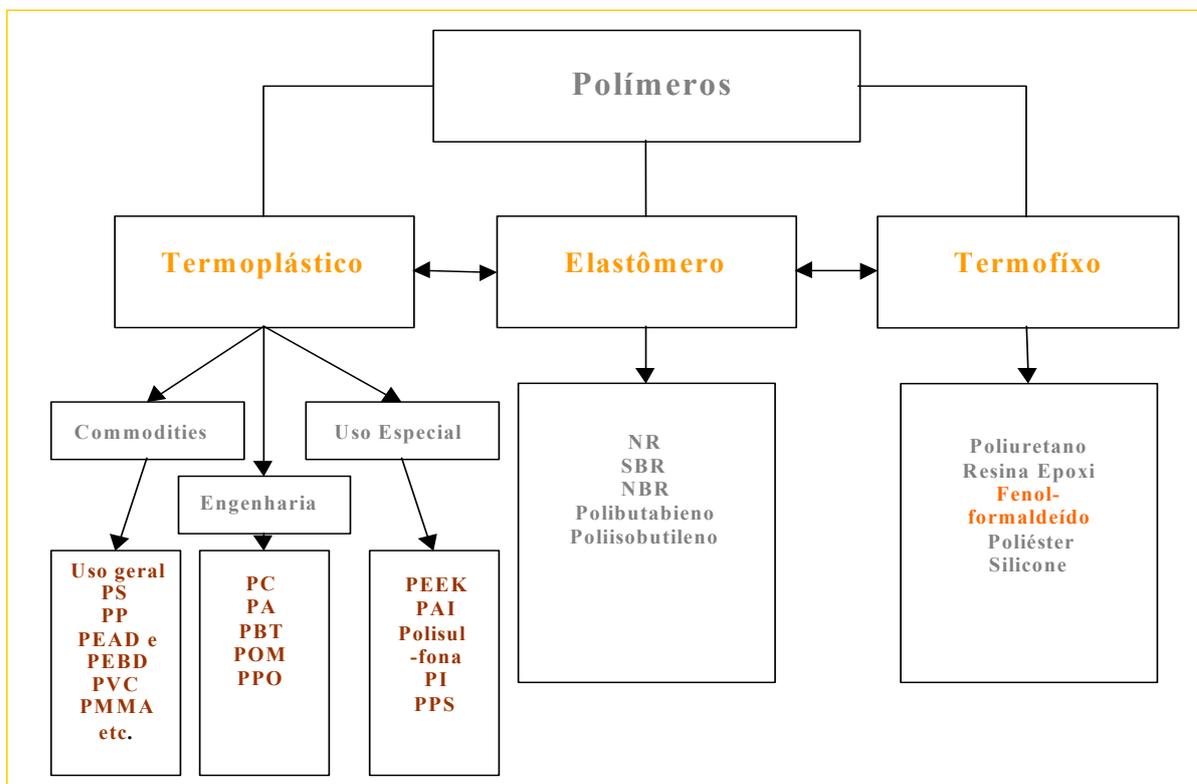


Fig. 3.1: Classificação dos polímeros quanto ao comportamento sob aquecimento e suas respectivas aplicações como materiais em engenharia (Siqueira, 2006).

Aproximadamente três quartos de todas as matrizes de CMP são polímeros termorrígidos. Estes polímeros apresentam algumas vantagens quando comparados aos termoplásticos: alta estabilidade térmica, rigidez adequada, estabilidade dimensional, boas propriedades de isolamento térmico e elétrico, resistência à fluência e à deformação sob carregamento.

Polímeros termorrígidos possuem a possibilidade de serem misturados fisicamente com fibras em métodos de processamento simples e de baixo custo (Siqueira, 2006). As resinas termorrígidas mais usadas e viáveis economicamente são os poliésteres, poliuretanos, estervinílicas e fenólicas (Callister, 1999). Estas resinas são frequentemente utilizadas na obtenção de CMP reforçados com fibras sintéticas como fibras de vidro e carbono (Swaminathan *et al.*, 2006; Wonderly *et al.*, 2005).

3.2.1. Resina Estervinílica

A resina estervinílica foi introduzida no mercado no fim de 1960 tendo produzido grandes avanços na obtenção de materiais poliméricos. Originalmente desenvolvida para utilizações em que são necessárias altas resistências à corrosão, a resina estervinílica encontrou uma grande faixa de aplicações. O produto obtido exibe propriedades facilmente controladas. Além de uma boa resistência a agentes químicos também oferece consideráveis propriedades mecânicas e térmicas (Martin *et al.*, 2000).

A reação de entrecruzamento da resina procede através de mecanismo de poliadição via polimerização por radicais livres. Peróxidos orgânicos e hidroperóxidos são utilizados como iniciadores os quais permitem a produção destes radicais (Martin *et al.*, 2000; Scott *et al.*, 2002).

A rota de reação de polimerização depende da temperatura e da concentração do monômero e do iniciador os quais são estabilizados primeiramente por secagem. A secagem desta resina é dificultada devido a mudanças nas propriedades físicas durante o processo de cura e tem sido caracterizada, como para outros sistemas termorrígidos, como processos de gelificação e vitrificação.

A gelificação corresponde à formação de uma rede infinita de moléculas de polímero entrecruzadas, as quais ocorrem em uma extensão fixada de conversão, sendo responsável pela transformação de um estado líquido para borrachoso.

Por outro lado a vitrificação corresponde à transformação de um estado líquido ou borrachoso para um estado vítreo como um resultado do aumento na massa molar. O tempo de gel é uma importante característica do processo de cura desta resina, assim como as condições de seu processamento, pois determina quando a resina torna-se fisicamente não processável (Martin *et al.*, 2000).

A ampla faixa de atraentes propriedades torna a resina estervinílica um dos mais utilizados termorrígidos em CMP. As propriedades deste polímero são resultantes de sua estrutura.

A resina comercial é baseada no produto da reação de uma resina epóxi e um ácido carboxílico etilênico e insaturado o qual resulta em um polímero com cadeia final insaturada (Scott *et al.*, 2002). Várias resinas epóxi são utilizadas incluindo o diglicil éter do bisfenol A, ou grandes homólogos desse: o diglicil éter do tetrabromo bisfenol A, o novolaca fenol-formaldeído epoxilado, e o diepóxido óxido de polipropileno. Os ácidos mais comumente utilizados são o metacrílico e o acrílico (Silva *et al.*, 2001). A Figura 3.2 apresenta um esquema da reação de síntese de uma resina estervinílica comercial a partir da reação do Bisfenol A modificado com epiclorigidrina e ácido acrílico na presença de cloreto de benziltributilamônio como catalisador.

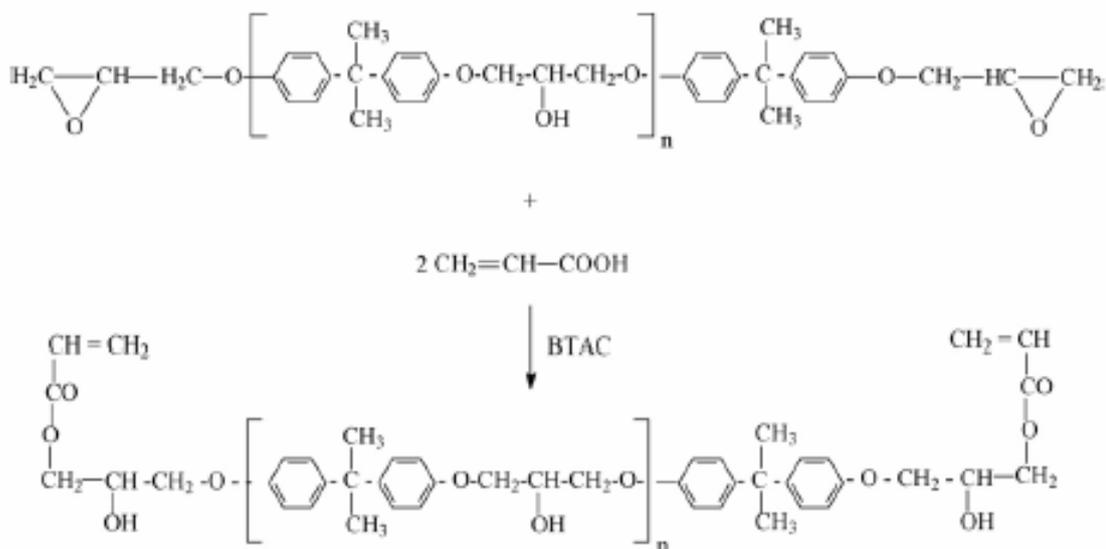


Fig. 3.2: Reação de síntese de uma resina estervinílica comercial a partir da reação do Bisfenol A modificado por epiclorigidrina e ácido acrílico na presença de cloreto de benziltributilamônio como catalisador (Rosu *et al.*, 2008).

Em adição, as resinas possuem de 40-50% em massa de estireno como diluente reativo. Estas resinas são curadas à temperatura ambiente e utilizam um iniciador peróxido e um sal catalisador de metal de transição. Frequentemente uma pós-cura é realizada, pois próximo à vitrificação a cinética é afetada pela viscosidade local a qual é uma função da extensão da reação e da temperatura. A interrupção da reação não é um indicativo de que o processo de cura está completo pois o mesmo pode ser dificultado e até mesmo extinto pela vitrificação (Martin *et al.*, 2000).

A resina curada é totalmente frágil e já foram relatados dados sobre sua resistência mecânica (Grishchuk, *et al.*, 2007; Seyhan *et al.*, 2007; Chu *et al.*, 2004; Karger *et al.*, 2004; Scott *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2001; Martin *et al.*, 2000). A Figura 3.3 apresenta um esquema da rede entrecruzada do termorrígido estervinílico.

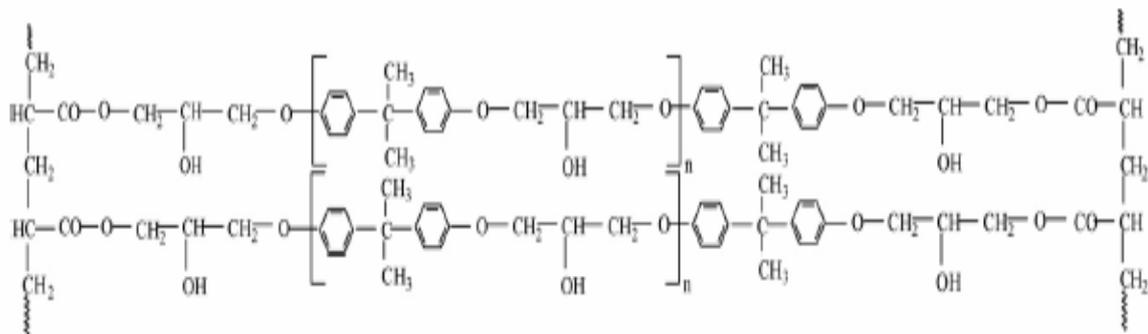


Fig. 3.3: Estrutura da rede entrecruzada do termorrígido estervinílico (Rosu *et al.*, 2008).

Compósitos obtidos a partir da resina estervinílica exibem alto desempenho com baixo custo e possuem propriedades superiores quando comparados aos poliésteres insaturados. Como esta resina é uma mistura de estireno e epóxi metacrilado, o estireno tem um grupo reativo vinil enquanto o monômero estervinílico tem vários grupos reativos vinílicos terminais. Estes grupos vinílicos na estrutura aumentam a capacidade de formação de ligação cruzada e ramificação enquanto o estireno aumenta a extensão da cadeia linear (Scott *et al.*, 2002).

Trabalhos recentes de estudos cinéticos de cura demonstraram que a temperatura na qual a mesma é conduzida e a concentração do catalisador afetam diretamente as propriedades mecânicas do termorrígido curado. Tem sido demonstrado que a baixa temperatura de pós-cura promove finalização do processo de formação de ligações cruzadas.

O aumento na densidade de ligações cruzadas melhora a estabilidade mecânica, enquanto a relaxação tem o potencial de aumentar a ductilidade, ou seja, a energia de absorção durante a fratura (Scott *et al.*, 2002; Martin *et al.*, 2000).

Um dos maiores empecilhos na utilização dessa resina é o seu comportamento extremamente frágil quando submetida a ensaios de fratura. Um simples caminho para aumentar a resistência ao impacto de termorrígidos é através da modificação da resistência da matriz ou diminuição na densidade de ligações cruzadas da rede. Trabalhos prévios demonstraram que este método é funcional para a resina estervinílica. Sintetizando monômeros estervinílicos com alta massa molar é possível diminuir a densidade de ligações cruzadas e obter uma rede com maior flexibilidade. Uma rede mais flexível, em geral, corresponde a um sistema menos frágil. Todavia uma relação diretamente inversa é evidenciada em outras propriedades como a temperatura de transição vítrea (Robinette *et al.*, 2004).

Neste trabalho foi utilizada a resina resultante da reação do Bisfenol A e Epicloridina modificado por derivados acrilados. Trata-se de uma resina que possui boa capacidade de absorção de energia resultante de um impacto e não apresenta duplas ligações localizadas no meio da cadeia.

O iniciador utilizado foi o Centerox ADM (peróxido de etil metil cetona) e o sistema catalítico empregado foi o acelerador de cobalto 6% e dimetil anelina. A resina utilizada foi a estervinílica comercial Dion Ver 9100. A cura da resina foi realizada à temperatura ambiente propiciando economia de energia e facilidade na moldagem das peças. Foi adicionado ainda, durante a cura da resina, hidróxido de alumínio (Hydrogard GP – ALCOA Alumínio S.A.) como aditivo polimérico para permitir ajuste da viscosidade do sistema. Esta carga polimérica proporciona também algumas propriedades adicionais à mistura como: retardante de chamas, supressor de fumaça e inibidor de degradação (Nicolai, 2007).

A resina estervinílica possui seu ponto de termo-distorção próximo aos das resinas isoftálicas e abaixo das bisfenólicas. A escolha do termorrígido estervinílico foi devido às suas maiores resistência mecânica, estabilidade a temperaturas elevadas, dureza e resistência à corrosão em condições ambientais, quando comparado, por exemplo, a resinas poliéster e epóxi.

A processabilidade das misturas éstervinílicas-estireno, aliada à sua cura sob temperatura ambiente, tornam esse termorrígido um candidato para compósitos utilizados em grandes estruturas de transporte e aplicações náuticas (Barracuda Advanced Composites, 2005). Contrariamente às resinas poliéster a reação da molécula ocorre apenas na

terminação da cadeia ao invés de ocorrer em vários pontos intermediários. Isto torna a resina estervinílica muito mais flexível possibilitando absorver choques em maiores proporções. Nas resinas poliéster estas ligações ocorrem ao longo de toda a cadeia o que aumenta a rigidez e diminui a resistência ao impacto além de elevar sua susceptibilidade ao ataque químico e a reações químicas indesejáveis.

A elongação média da resina estervinílica está na faixa de 4 a 6%, obtida após cura sob elevadas temperaturas (Vilarim, 2003). Laminados fabricados com resina estervinílica apresentam menor absorção de água e menor hidrólise quando comparados às resinas poliéster. Isto ocorre principalmente devido a dois fatores: menor polaridade das resinas estervinílicas e reduzidos pontos de ataque químico ao longo da cadeia.

Ao contrário das resinas poliéster, as resinas estervinílicas não contêm múltiplas ligações éster, que são relativamente instáveis, ou duplas ligações carbono-carbono não reagidas na estrutura da cadeia polimérica, que se tornam pontos susceptíveis a reações químicas.

Em termos práticos de laminação, com uma densidade 8% menor que as resinas poliéster, uma viscosidade variando entre 350 e 400 cps e com radicais hidroxila que combinam perfeitamente com as fibras polares, é possível construir laminados com este tipo de resina pesando até 10% a menos que os laminados convencionais com resinas poliéster. As resinas estervinílicas estão entre as poliéster e as epóxi quando comparadas em termos de propriedades mecânicas, adesão, resistência à hidrólise e preço (Nicolai, 2007).

3.3. Aditivos Poliméricos

Aditivos poliméricos são materiais utilizados como componentes auxiliares nas formulações de plásticos e/ou borrachas. O emprego de aditivos na constituição de polímeros tem por finalidade introduzir ou realçar uma propriedade ou característica específica de interesse como, por exemplo: reduzir o custo diminuindo o percentual de polímero na formulação, modificar ou melhorar propriedades mecânicas, facilitar o processamento, conferir ao produto final coloração atribuindo-lhe melhor acabamento em seu design, etc.

Os principais aditivos utilizados em polímeros são em geral: fibras de reforço ou reforços fibrosos, cargas inertes, cargas reforçadoras, plastificantes, lubrificantes, pigmentos, corantes, estabilizantes térmicos, antioxidantes, antiozonantes, absorvedores de radiação UV, retardantes de chama, agentes de expansão, agentes antiestáticos, aromatizantes, aditivos anti-fungos, modificadores de impacto, etc (Canevarolo, 2002).

3.3.1. Agentes de Reforço

A geometria da fase descontínua é um importante fator pois as propriedades mecânicas dos compósitos dependem da forma e dimensões do reforço. Os agentes de reforço possuem, em geral, maiores dureza, resistência e módulo de elasticidade que a matriz, porém com uma menor densidade (Callister, 1999).

A orientação do agente de reforço na matriz influencia diretamente suas propriedades. Em geral, o agente pode estar distribuído de forma caótica, orientado contínuo e unidirecional, orientado e descontínuo, orientado contínuo e bidirecional em relação à matriz. A Figura 3.4 apresenta as possíveis orientações do agente de reforço em matriz de material compósito.

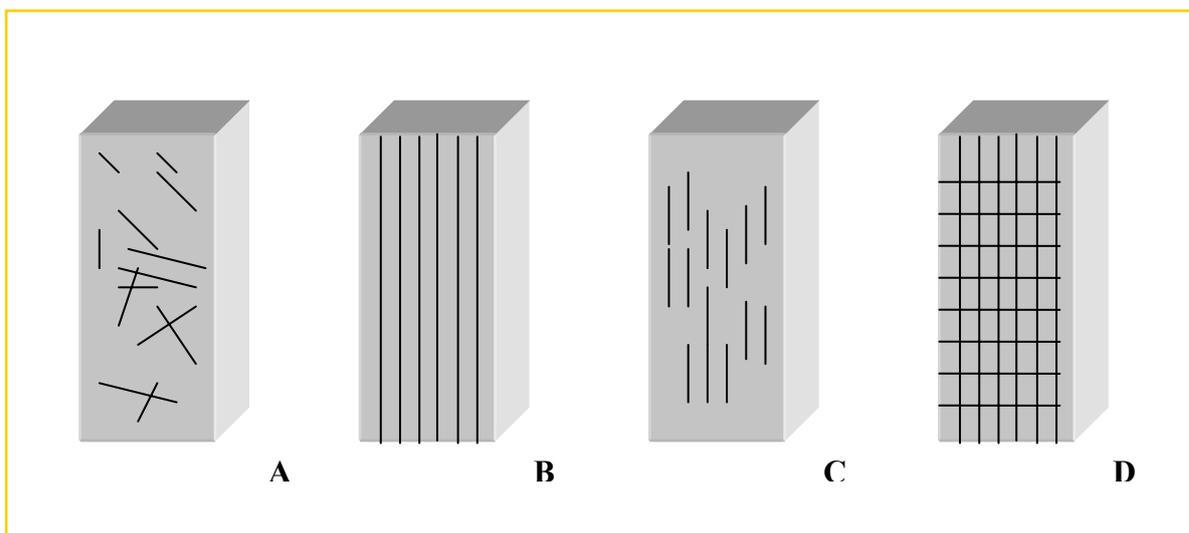


Fig. 3.4: Orientações do agente de reforço em matriz de material compósito: **A)** caótico; **B)** orientado contínuo e unidirecional; **C)** orientado e descontínuo; **D)** orientado contínuo e bidirecional (Siqueira, 2006).

Os reforços fibrosos nos CMP são caracterizados por seu comprimento ser muito maior que a dimensão da sua seção transversal (diâmetro). Esta relação, conhecida como razão aspecto, pode variar consideravelmente de fibra para fibra.

As propriedades mecânicas dos CMP reforçados com fibras dependem, em geral, da orientação das fibras, comprimento, distribuição, interação fibra-matriz, fração volumétrica dos componentes da mistura e composição química da matriz e das fibras. O comprimento das fibras pode alterar significativamente o desempenho mecânico além de outras propriedades do compósito.

Segundo Callister (1999), o comprimento crítico da fibra (λ_c) depende do diâmetro da fibra (d) e do limite de resistência à tração (σ_f), assim como da força de ligação entre a fibra e a matriz (τ), conforme a Equação (3.1).

$$\lambda_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \cdot \tau} \qquad \text{Equação (3.1)}$$

Assim sendo, quando o comprimento da fibra é igual à λ_c o nível de tensão aplicado na peça é totalmente transmitido para a fibra com máximo de carregamento em sua parte central. Com o aumento do comprimento da fibra, $\lambda > \lambda_c$, a eficiência do reforço aumenta com máximo de carregamento sendo distribuído ao longo da fibra. Quando o comprimento da fibra está situado abaixo do comprimento crítico, $\lambda < \lambda_c$, o compósito apresenta deformações na matriz ao redor das fibras não ocorrendo transferência efetiva de tensão à fibra e conseqüentemente resultando em baixa eficiência do reforço. Se o comprimento da fibra for muito menor que λ_c esta se comportará como carga de reforço particulado e no caso da orientação ser caótica, podem ocorrer ainda interações físicas fibra-fibra. As fibras contínuas apresentam valores bem maiores que o λ_c , sendo em geral $\lambda > 15 \lambda_c$ (Siqueira, 2006).

Polímeros reforçados por fibras contínuas constituem, em geral, os de melhor desempenho mecânico. As propriedades destes compósitos são altamente anisotrópicas apresentando rigidez e resistência à tração na direção das fibras. Todavia, ocorre baixo rendimento sob tração na direção transversal. Compósitos com fibras descontínuas apresentam menor eficiência, entretanto estes materiais podem oferecer maior facilidade de processamento e menor custo (Siqueira, 2006).

3.3.2. Fibras Naturais

Fibras naturais são cultivadas universalmente como um recurso material renovável e bastante abundante principalmente nos trópicos. A sua considerável biodegradabilidade pode contribuir para um saudável ecossistema e seu baixo custo e razoável desempenho atendem aos interesses econômicos de muitas indústrias.

Fibras naturais a partir de folhas, sementes ou de partes fibrosas do tecido da planta incluem: coco, sisal, juta, *Luffa cylindrica* (sponge gourds), flax, ramie, palmeira, cânhamo, algodão, cana de açúcar, bambu, piassava, banana, abacaxi, curauá, dentre outras. Estes materiais são todos compostos de fibrilas unidas com material resinoso do tecido da própria planta (Tanobe *et al.*, 2005).

Enquanto algumas fibras têm sido extensivamente estudadas e utilizadas em fábricas têxteis, compósitos e propósitos médicos, muitas outras menos conhecidas encontram aplicações limitadas. O maior obstáculo para encontrar novas aplicações é a carência de dados científicos relativos à sua estrutura, características e propriedades.

Fibras naturais possuem baixa resistência às influências do meio ambiente e mostram uma variabilidade intrínseca de suas propriedades. Logo, o uso destas fibras depende das condições ambientais sendo diretamente afetadas pelo tempo e forma de cultivo, intempéries e efeitos naturais de degradação (Joseph *et al.*, 2002).

Atualmente, esforços significativos têm sido feitos para investigar o uso crescente de fibras naturais como reforço em compósitos poliméricos. Compósitos reforçados com fibras naturais apresentam vantagens como baixa massa, razoável resistência e dureza, renovabilidade e biodegradabilidade. Ademais, estes compósitos apresentam importantes propriedades ecológicas e econômicas (Joshi *et al.*, 2004).

Compósitos polímeros-fibras lignocelulósicas são utilizados em produtos estruturais como coberturas, muros, construções e decoração. Outras aplicações incluem ainda infraestrutura como marinas, cercas de segurança, pisos de caminhão, painéis automotivos, proa de navios e em aplicações industriais e de consumo como equipamentos de play ground, bancos, etc (Demir *et al.*, 2006). A Figura 3.5 apresenta um exemplo recente de aplicação de material compósito de matriz polimérica reforçado com fibra natural no setor automotivo.

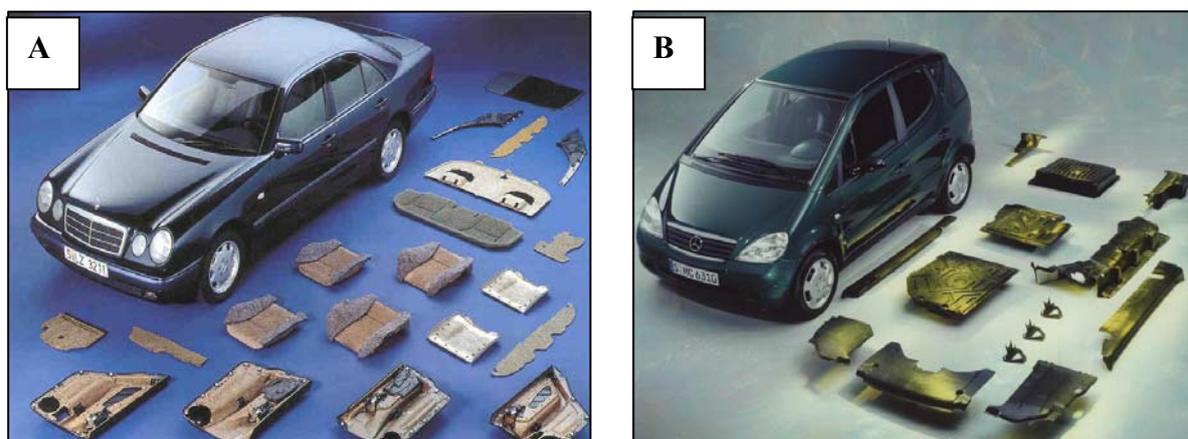


Fig. 3.5: Materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal e flax utilizados em componentes no setor automotivo: **A)** Mercedes-Benz Classe E e **B)** Mercedes-Benz Classe A (Siqueira, 2006).

Compósitos reforçados com fibras naturais apresentam vantagens de caráter ecológicas e econômicas quando comparados aos compósitos reforçados com fibras sintéticas. A produção de fibras naturais, por exemplo, resulta em baixos impactos ambientais comparados aos impactos resultantes da utilização de fibras de vidro. Os compósitos também apresentam maior conteúdo de fibras para equivalente desempenho, fato que reduz a utilização de maiores quantidades de polímeros de impacto ambiental (Joshi *et al.*, 2004).

Assim sendo, o uso de fibras naturais reforçando materiais poliméricos apresenta muitas vantagens em relação ao reforço de fibras sintéticas. Do ponto de vista tecnológico ainda pode ser concluído, dentre outros fatores, que as fibras naturais apresentam baixa densidade, são renováveis, biodegradáveis, atóxicas e não requerem síntese (Ass *et al.*, 2006).

As fibras naturais são constituídas por celulose, lignina, polioses e extrativos como ceras, gorduras, óleos e sais (Alvarenga, 2007). Devido ao fato da celulose e lignina estarem presentes em maiores proporções com relação aos demais constituintes esses materiais são também conhecidos como lignocelulósicos.

A composição química de seus constituintes permite grande número de reações que podem aumentar a aderência às matrizes poliméricas. Quando usadas como reforço em compósitos resultam em consideráveis melhorias nas propriedades mecânicas. As modificações das fibras lignocelulósicas podem ser físicas ou químicas.

O processo de modificação das fibras em condições ácidas ou alcalinas pode gerar reações adversas degradando a estrutura lignocelulósica e comprometendo seu desempenho como reforço. Todavia, danos severos à integridade das fibras podem ser minimizados com a utilização de condições apropriadas como: baixas concentrações de ácidos ou álcalis, temperaturas amenas e curtos tempos de reação.

A crescente demanda pela utilização de fibras naturais apresenta-se como uma grande oportunidade para o Brasil, devido principalmente a sua potencialidade nesse setor, em virtude de clima e diversidade de solo favoráveis ao cultivo em grande escala de muitas dessas fibras (Siqueira, 2006).

3.3.3. Hidróxido de Alumínio (Hydrogard GP)

O Hydrogard GP (nome comercial do hidróxido de alumínio comercializado pela ALCOA S. A.) é um tipo de álcali de alumínio especificamente desenvolvido para ser incorporado em sistemas poliméricos como retardante de chamas e inibidor de fumaça servindo simultaneamente como material de enchimento em substituição às cargas minerais usuais em polímeros (Daimatsu et al., 2007). O mesmo também apresenta significativo efeito inibidor de degradação, na forma de trilhamentos, em sistemas poliméricos utilizados como isolantes elétricos (Empresa ALCOA S. A.).

O efeito retardante de chamas do Hydrogard GP é devido principalmente à reação de degradação endotérmica do hidróxido de alumínio que elimina o calor necessário para a pirólise dos polímeros e conseqüentemente a formação de gases combustíveis. Seu efeito supressor de fumaça é também devido à inibição da reação de pirólise das macromoléculas, que reduz simultaneamente a formação de fuligem e monóxido de carbono (Daimatsu et al., 2007; Nachtigall et al., 2006).

A utilização adequada do Hydrogard GP resulta em sensível redução dos seguintes efeitos danosos da fumaça: opacificação (devido à redução de emissão de fuligem), lacrimogênese (devido à redução da emissão dos gases provenientes da pirólise do polímero), toxidez (devido à ausência de organoclorados e à redução da emissão de monóxido de carbono) e corrosão (devido à ausência de ácidos halogenídricos). No caso de sistemas poliméricos isolantes elétricos a degradação endotérmica do hidróxido de alumínio evita a deterioração do polímero que promove o trilhamento e conseqüentemente a ruptura do isolamento elétrico (Empresa ALCOA S. A.).

O Hydrogard GP pode ser utilizado em todos os materiais poliméricos que apresentam degradação térmica entre 200 e 450°C e temperaturas de processamento inferiores à 230°C tais como poliésteres insaturados, resinas epóxi, poliuretanos, poliolefinas, PVC, EPDM, SBR, borracha natural, etc. Em qualquer destes casos o Hydrogard GP elimina parcial ou totalmente não só os demais retardantes de chamas mas também as cargas minerais eventualmente utilizadas em polímeros.

As Tabelas III.1a e III.1b apresentam algumas características e propriedades físicas e químicas do hidróxido de alumínio (Hydrogard GP).

Tab. III.1a : Análise química do hidróxido de alumínio (Hydrogard GP) obtida através de ICP.

<i>Análise Química</i>	<i>Porcentagem (%)</i>
Al ₂ O ₃	64,8
SiO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	0,02
Na ₂ O	0,30
Umidade (100°C)	0,2
Perda ao fogo (300-1000°C)	34,5
Insolúveis em ácido	0,10

Fonte: Empresa Alcoa Alumínio S. A..

Tab. III.1b: Características e propriedades físicas do Hydrogard GP.

<i>Análise Física</i>	<i>Unidade</i>
Densidade solta	0,7gcm ⁻³
Densidade compacta	1,3gcm ⁻³
Peso específico	2,42gcm ⁻³
Índice de refração	1,57
Dureza	2,5mohs
Granulometria D10 (Malvern Mastersizer)	3µm
Granulometria D50 (Malvern Mastersizer)	13µm
Granulometria D90 (Malvern Mastersizer)	30µm

Fonte: Empresa ALCOA Alumínio S.A..

3.4. Composição Química e Morfológica de Estruturas Lignocelulósicas

A biomassa vegetal, que inclui todos os materiais lignocelulósicos, é constituída por substâncias que contêm principalmente celulose, lignina e hemiceluloses. Em menores quantidades são encontradas as pectinas, pigmentos e extrativos. As principais fontes destas substâncias incluem madeiras, insumos agrícolas, plantas aquáticas, fibras naturais, gramíneas e outros (Caraschi, 1997). Vários estudos e pesquisas são realizados visando o reaproveitamento de culturas e resíduos vegetais para obtenção de combustíveis, fertilizantes ou matérias-primas para diversificadas indústrias.

O reino vegetal é constituído por um grande número de espécies. Apesar da complexidade devido às variações morfológicas e genéticas a biomassa vegetal é fonte de milhares de compostos orgânicos de interesse. Segundo Siqueira (2006), os componentes da biomassa são encontrados em quantidades diversificadas nos vegetais dependendo da origem, espécie e de outros fatores como variações genéticas, tecidos especializados dentro de uma própria planta e condições de cultivo (tempo, clima, etc.).

3.4.1. Celulose

A celulose é o principal constituinte dos organismos vegetais, embora seja encontrada também em alguns organismos do reino animal, sendo o composto orgânico mais abundante e disponível na biosfera e o principal componente da parede celular dos vegetais (Alvarenga, 2007). Representando aproximadamente $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da produção anual da biomassa a celulose é considerada uma fonte quase inesgotável para o aumento da demanda por produtos ambientalmente corretos e biocompatíveis (Klemm *et al.*, 2005).

Numerosas aplicações da celulose tiram vantagem de sua biocompatibilidade e quiralidade para imobilização de proteínas, anticorpos, heparina e na separação de moléculas enantioméricas assim como também na formação de compósitos de celulose com polímeros sintéticos e biopolímeros (Klemm *et al.*, 2005).

Do ponto de vista bioquímico, a celulose é um homopolissacarídeo gerado por moléculas de β -D-glucopiranosose que estão covalentemente ligadas através de funções acetais entre o grupo hidroxila equatorial do átomo de carbono quatro (C_4) e o átomo de carbono um (C_1) formando ligações glucosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4) (β -1,4-glucano) (Klemm *et al.*, 2005).

Como resultado a celulose é um biopolímero extenso de cadeia linear com um grande número de grupos hidroxila, três por unidade de anidrogucose, presentes na conformação termodinamicamente preferida 4C_1 . Para acomodar os ângulos de ligação das pontes de oxigênio dos acetais todo segundo anel de anidrogucose é girado de 180° no plano (Klemm *et al.*, 2005). Desta maneira, duas unidades estruturais adjacentes de anidrogucose definem o dímero celobiose que é o monômero formador da celulose (Botaro, 1996). A Figura 3.6 apresenta a estrutura molecular da celulose.

As moléculas de celulose apresentam elevada massa molar sendo o tamanho da cadeia expresso pelo grau de polimerização (GP). Valores médios encontrados para o grau de polimerização da celulose estão na faixa de 1.000 a 15.000 que correspondem à massas molares de 162.000 e 2.430.000 g mol^{-1} ($\text{MM} = \text{GP} \times 162 \text{g mol}^{-1}$, sendo 162g mol^{-1} a massa molar do monômero) (Caraschi, 1997). Um glucano ligado por β (1 \rightarrow 4) com 20-360 unidades repetidas apresenta todas as propriedades da celulose (Klemm *et al.*, 2005).

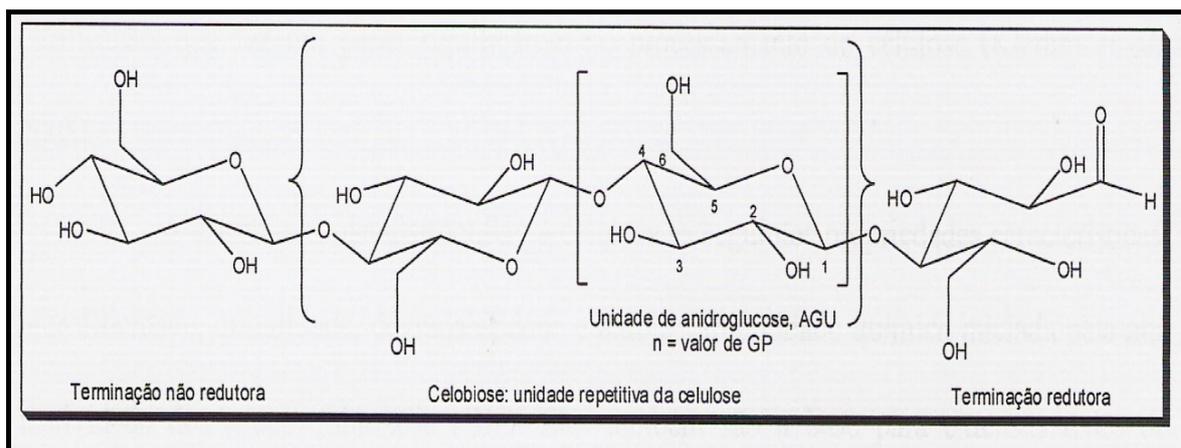


Fig. 3.6: Estrutura da celulose formada a partir da β -D-glucopirranose, destacando a unidade repetitiva básica (celobiose) e os terminais redutor e não redutor (Gurgel, 2007).

A cadeia de celulose consiste de terminações de unidades D-glucose que são diferentes quanto à reatividade. Uma das extremidades consiste de um grupo C_4 -OH original (terminação não redutora). A outra terminação é finalizada com um grupo C_1 -OH original que se encontra em equilíbrio com a estrutura de aldeído (terminação redutora) (Klemm *et al.*, 2005).

Os grupos hidroxila das unidades de β -1,4-glucano da celulose estão situados nas posições C_2 e C_3 cujos grupos são secundários e no C_6 cujo grupo é primário. O grupo hidroximetileno ($-\text{CH}_2\text{OH}$) lateral está disposto em uma configuração trans-gauche (tg) relativo às ligações O_5 - C_5 e C_4 - C_5 (Klemm *et al.*, 2005).

A estrutura molecular confere à celulose propriedades características como: hidrofiliçidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variedade química iniciada pela alta reatividade dos grupos hidroxila. Estes grupos são as bases para extensas redes de ligações de hidrogênio conferindo à celulose estruturas fibrosas parcialmente cristalinas e diferentes morfologias (Gurgel, 2007).

Morfologicamente a celulose apresenta um arranjo tridimensional formado por regiões cristalinas intercaladas por regiões amorfas. As cadeias de celulose formam ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares as quais geram rigidez e organização suficientes para um arranjo tridimensional (Fengel *et al.*, 1984). As ligações de hidrogênio intramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia da celulose. Por outro lado, a formação de ligações de hidrogênio entre átomos de oxigênio e hidrogênio em cadeias adjacentes leva a um arranjo linear da macromolécula resultando na formação da fibra vegetal (Lehninger, 2002).

A celulose é um polímero que exibe um polimorfismo considerável apresentando várias formas polimórficas comumente conhecidas como celulose I, II, III, IV e X (Gurgel, 2007; Zugenmaier, 2001; Caraschi, 1997). Dentre as formas polimórficas da celulose a única encontrada na natureza é a celulose I (celulose nativa).

Na Tabela III.2 são observados os parâmetros das células unitárias para as quatro formas polimórficas da celulose. Pode ser notado que o ângulo β é o parâmetro cristalográfico principal uma vez que o arranjo diferenciado das cadeias de celulose na fase cristalina está relacionado na mudança acentuada do seu valor.

Tab. III.2: Parâmetros das células unitárias das formas polimórficas da celulose (Caraschi, 1997).

<i>Parâmetro</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>
<i>Eixo a (Å)</i>	8,35	8,02	7,74	8,12
<i>Eixo b (Å)</i>	10,30	10,30	10,30	10,30
<i>Eixo c (Å)</i>	7,90	9,03	9,96	7,99
<i>β (grau)</i>	83,3	62,8	58	90
<i>Densidade (gcm⁻³)</i>	1,625	1,62	1,61	1,61
<i>Forma da célula Unitária</i>	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrômico (hexagonal)

O tratamento de materiais que contém celulose nativa (celulose I) para formar fibras bem orientadas, invariavelmente, conduz à outra forma polimórfica da celulose, a celulose II. Dois processos distintos são conhecidos: a regeneração e a mercerização.

No processo de mercerização a celulose é tratada com solução aquosa de hidróxido de sódio em condições específicas, e dependendo da concentração da solução de hidróxido, da temperatura e da agitação mecânica é possível converter a celulose I em várias formas alcali cristalinas. Cada uma destas formas apresenta diferentes estruturas cristalinas e conteúdo de hidróxido e água diferentes (Klemm *et al.*, 2005). Todas as formas serão então convertidas em “hidrato de celulose” durante a lavagem e em celulose II através de secagem. Dentre todas as formas polimórficas da celulose, a mais estável é a celulose II a qual não pode ser transformada em celulose I (Caraschi, 1997).

A estabilidade adicional da celulose II sobre a celulose I é devido a uma extensa rede de ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio intermoleculares podem ser classificadas em ligações intraplanos e interplanos o que contribui mais significativamente para a estabilidade da celulose II sobre a celulose I (Gurgel, 2007).

A celulose II, do tipo mercerizada, é considerada por cristalizar numa célula unitária monoclinica de grupo espacial $P2_1$ que requer cada unidade de anidroglicose para satisfazer o empacotamento antiparalelo das cadeias quando comparada ao empacotamento paralelo apresentado pela célula unitária da celulose I. As Figuras 3.7a e 3.7b apresentam uma estrutura esquemática da celulose II. Esta estrutura cristalina monoclinica, com duas cadeias antiparalelas na célula unitária, é caracterizada pela geometria da célula unitária específica com um sistema modificado de ligações de hidrogênio (Klemm *et al.*, 2005). A visão lateral das cadeias centrais de uma célula unitária mostra uma ligação de hidrogênio intramolecular, O(3)H-O(5) que enrijece menos a cadeia de celulose II em relação à celulose I e duas ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo O(2)-O(6')H e O(2')-O(6)H (Oh *et al.*, 2005).

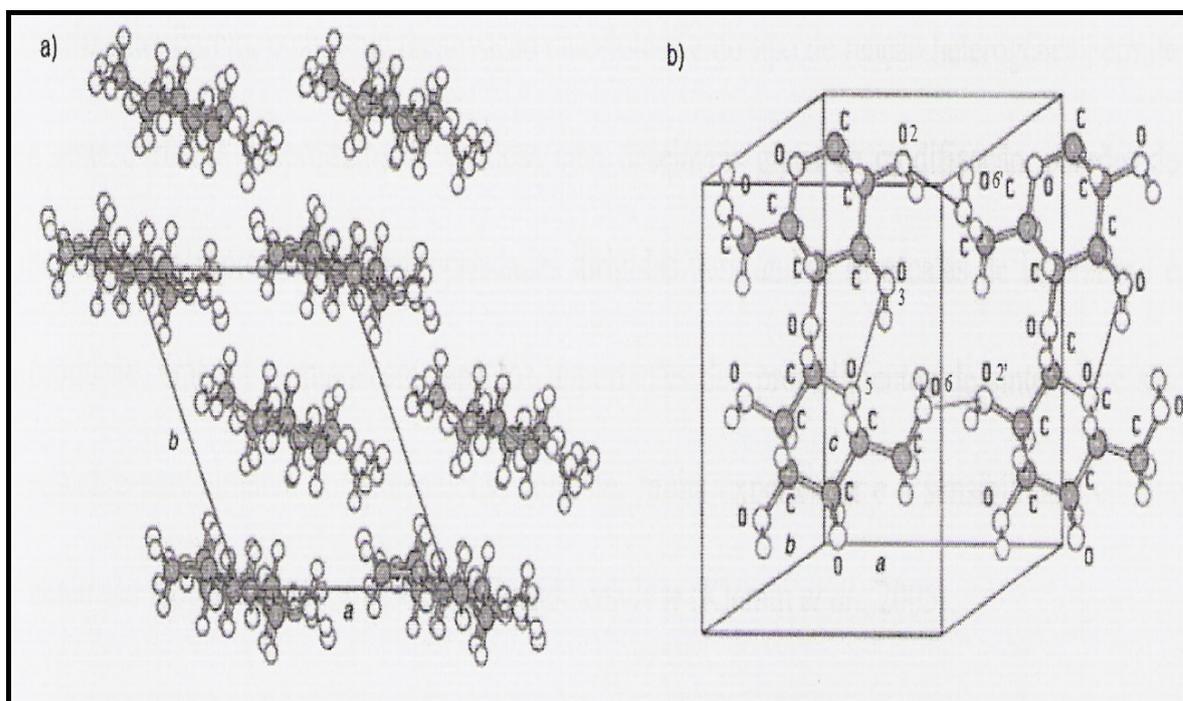


Fig. 3.7: Estrutura cristalina da celulose II: **A)** projeção da célula unitária ao longo do plano a-b; **B)** projeção da célula unitária para o plano de difração (010) (Klemm *et al.*, 2005).

Por meio de ensaios químicos de acessibilidade pode-se chegar a uma nova classificação para a celulose em função do grau de solubilidade em solução de hidróxido de sódio (NaOH). A alíquota insolúvel em NaOH 17,5% é chamada de α -celulose. A porção que se solubiliza, mas precipita quando a solução é neutralizada, é chamada de β -celulose. A porção que não se precipita, mesmo quando a solução é neutralizada, é denominada de γ -celulose podendo ser novamente precipitada com adição de álcoois alifáticos de cadeia curta (Fengel *et al.*, 1984).

As fibras de celulose intumescem quando em contato com certos agentes químicos. Este processo, levado ao extremo, resulta na desintegração das regiões cristalinas das fibras e conseqüente dissolução. Também é possível a dissolução da celulose através de sua derivatização sendo que os derivados de celulose geralmente se apresentam solúveis em maior número de solventes. O intumescimento pode ser dividido em dois tipos: intercrystalino e intracrystalino (Caraschi, 1997).

As macromoléculas de celulose se alinham formando associações primárias chamadas de micelas que por sua vez se unem para formar as microfibrilas de celulose. As microfibrilas se agregam formando as fibrilas que por sua vez se ordenam para formar sucessivas paredes celulares da fibra em conjunto com polioses e lignina.

A reatividade da celulose é determinada pelos grupos funcionais presentes em sua estrutura química e por sua estrutura física. Com relação à estrutura química tem-se que: os grupos hidroxila podem reagir com agentes de adição, substituição e oxidação; os grupos acetais podem sofrer hidrólise tanto em meio ácido como em meio alcalino; os grupos aldeídicos terminais podem ser reduzidos a álcoois, oxidados a grupos carboxílicos, ou rearranjados para formar grupos finais alcoólicos ou carboxílicos quando na presença de álcali (Caraschi, 1997). A Figura 3.8 apresenta a localização da celulose desde a menor unidade até a formação da fibra vegetal.

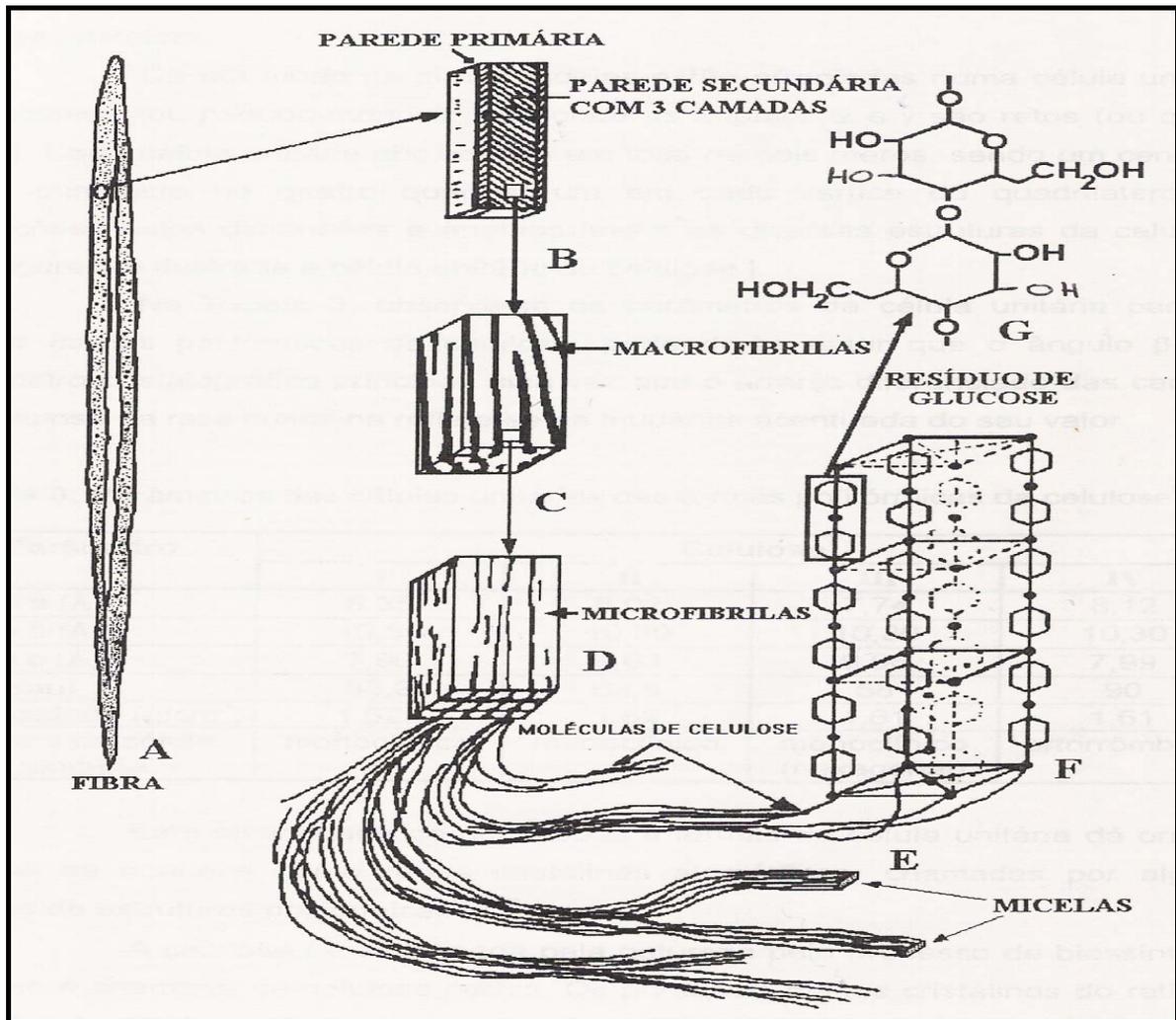


Fig. 3.8: Estrutura da parede celular das células vegetais destacando a localização e estrutura da celulose (Caraschi, 1997).

3.4.2. Lignina

A lignina é a segunda substância mais abundante no reino vegetal (Botaro, 1996). Pode ser definida como um biopolímero tridimensional, aromático, hidrofóbico, altamente ramificado e amorfo, possuindo um variado número de grupamentos funcionais de estrutura complexa (grupos éteres alifáticos e aromáticos, álcoois benzílicos, álcoois primários e secundários, grupos carbonila de aldeídos, cetonas e ésteres, e fenóis), baseada na unidade fenilpropânica (Budziak *et al.*, 2004).

A biossíntese da lignina ocorre a partir de precursores derivados do álcool cinâmico: o álcool trans-*p*-cumarílico, álcool trans-coniferílico e o álcool trans-sinapílico. Estes precursores são obtidos a partir da glicose (gerada pela fotossíntese) através de rotas enzimáticas que geram unidades siringílicas, guaiacílicas e *p*-hidroxibenzílicas (Fengel *et al.*, 1984). A Figura 3.9 apresenta a estrutura dos precursores primários da lignina.

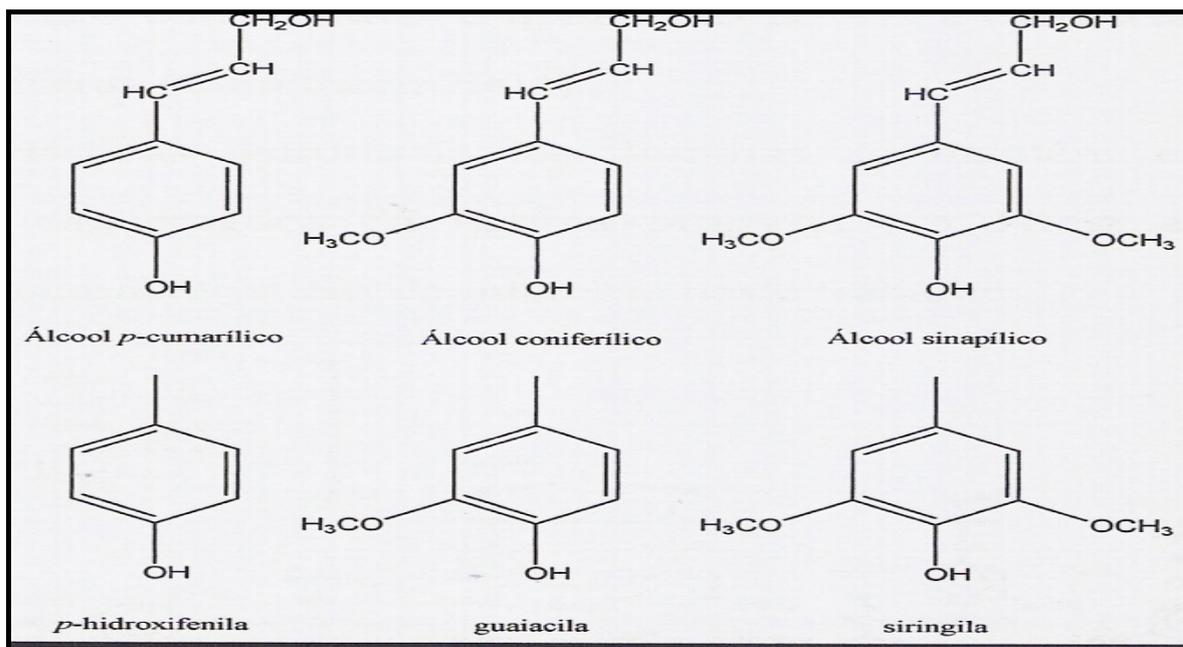


Fig. 3.9: Precursores primários da lignina (Gurgel, 2007).

As ligninas de variadas espécies diferem na composição dependendo se os núcleos aromáticos presentes são do tipo guaiacila (G) ou de ambos os tipos guaiacila e siringila (G-S). Algumas ligninas também apresentam núcleos aromáticos do tipo *p*-hidroxifenila (H). A diferença mais significativa entre as espécies vegetais é a quantidade relativa com que aparecem os padrões de substituição aromático dos três precursores primários (Botaro, 1996).

A lignina está incorporada como último componente das paredes celulares aumentando a rigidez e interpenetrando-se às fibrilas. Apesar de ser uma estrutura hidrofóbica, permite o transporte de água, nutrientes e sais minerais para as diferentes regiões das plantas e impede a penetração de microorganismos e enzimas destrutivas dentro das células vegetais.

Pode ser encontrada na literatura uma série de modelos de ligninas todos construídos a partir de análises de grupos funcionais e espectroscópicas. Como exemplo, a Figura 3.10 apresenta o modelo estrutural da lignina proposto por Nimz em 1977 onde pode ser observada a diversidade de grupos orgânicos.

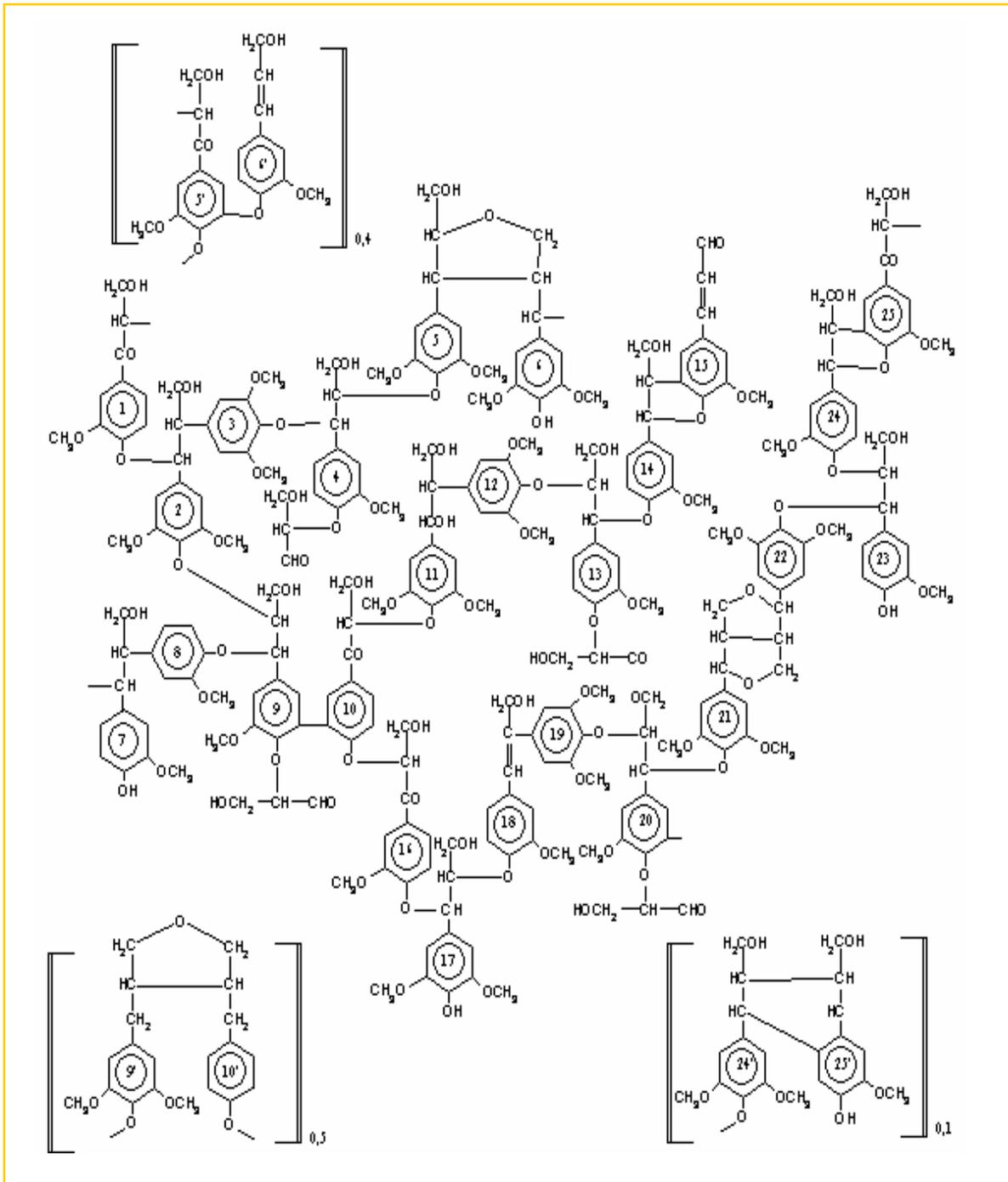


Fig. 3.10: Modelo estrutural de lignina de folhosas (*Fagus sylvatica*) proposto por Nimz em 1977 (Botaro, 1996).

A protolignina é insolúvel em todos os solventes conhecidos dificultando a análise *in situ*. Os métodos normalmente utilizados levam às diferentes extensões de degradação da protolignina através do rompimento de ligações químicas entre suas unidades por via química ou mecânica. A necessidade de romper ligações covalentes para solubilizar a lignina é consequência do fato desta macromolécula se apresentar como uma rede tridimensional entrecruzada (Botaro, 1996).

O processo de degradação da lignina pode ser explicado pela teoria de Flory para a polimerização de monômeros trifuncionais (Botaro, 1996; Fengel *et al.*, 1984). Quando uma rede tridimensional e entrecruzada na forma de gel é degradada as estruturas de mais baixa massa molar tornam-se solúveis nos estágios iniciais da degradação e os fragmentos de maiores massas molares são solubilizados nos estágios finais.

Outra proposta para a ocorrência de uma fase sol nos estágios iniciais da deslignificação é que o processo envolve duas etapas consecutivas de dissolução. Na primeira etapa as polioses são degradadas e dissolvidas o que provoca o aparecimento de poros na estrutura das fibras naturais. Em uma segunda etapa a lignina é então degradada e por um processo de difusão é extraída através destes poros. Esta teoria propõe que os poros criados pela remoção das polioses exerçam um efeito regulador para a passagem dos fragmentos de lignina (Botaro, 1996). Nos estágios iniciais os poros possuiriam tamanhos reduzidos possibilitando a passagem de apenas fragmentos de menor massa molar. Com a continuidade da deslignificação ocorre um aumento do tamanho dos poros possibilitando a solubilização e difusão de fragmentos com maiores massas molares.

Para que se possa solubilizar a lignina, como a mesma se encontra presente nas fibras naturais, torna-se necessário promover sua degradação através da clivagem de ligações químicas entre as unidades fenilpropânicas que formam a sua estrutura tridimensional. Nos processos ácidos os catalisadores empregados são responsáveis pela ativação dos mecanismos de quebra de ligações éteres do tipo α -O-4 e β -O-4 que são as mais abundantes entre as unidades (Caraschi, 1997).

3.4.3. Hemiceluloses e Extrativos.

Hemicelulose é um termo genérico utilizado para classificar polissacarídeos presentes nas células vegetais, com exceção da celulose. Em geral, as hemiceluloses apresentam grau de polimerização (GP) igual a 100 e raramente excedem 200 (Gurgel, 2007). As hemiceluloses podem ser separadas dos outros componentes por processos químicos.

Exemplos típicos de hemiceluloses são as polioses que representam polissacarídeos formados principalmente por pentoses e hexoses. As polioses são geralmente classificadas em duas classes de substâncias: as pentosanas formadas pela polimerização das pentoses e as hexosanas formadas pela polimerização das hexoses. As polioses se encontram depositadas nas paredes das células em um estágio anterior à lignina nos tecidos vegetais.

Os monossacarídeos que constituem as polioses podem ser divididos em quatro grupos principais: as pentoses, as hexoses, os ácidos hexurônicos e as desoxihexoses (Fengel *et al.*, 1984). A Figura 3.11 apresenta as fórmulas estruturais destes açúcares.

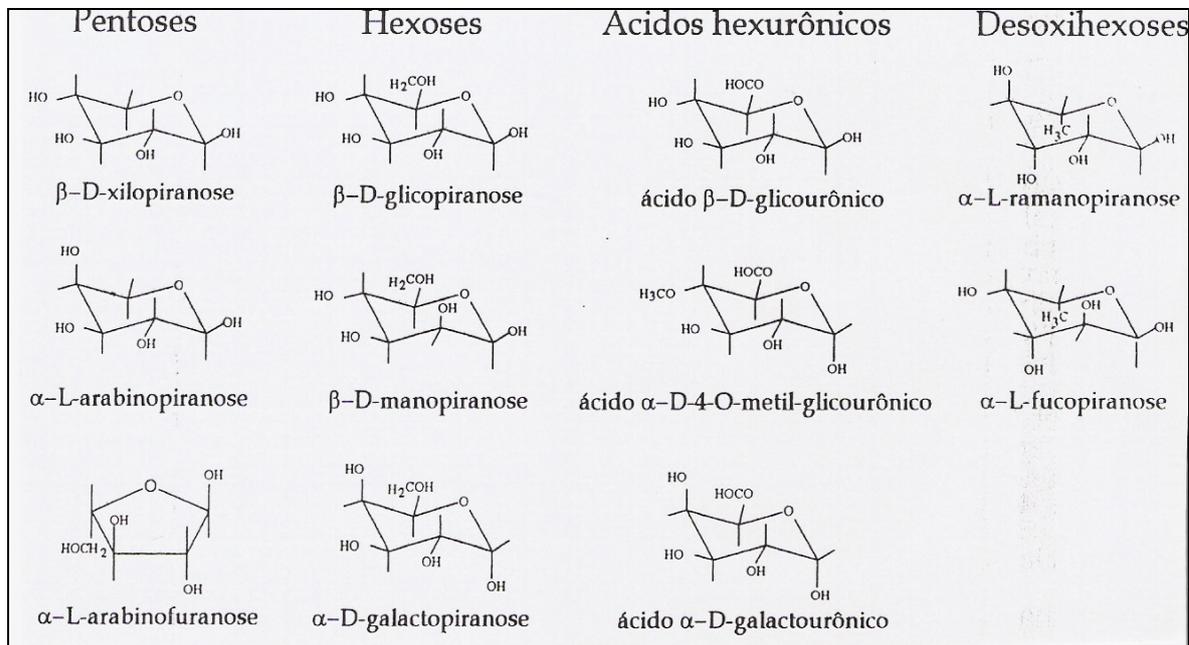


Fig. 3.11: Fórmulas estruturais dos açúcares constituintes das polioses (Fengel *et al.*, 1984).

As polioses constituem uma mistura de polissacarídeos, não modificados, alguns compostos de unidades de pentoses como a D-xilose e a L-arabinose e outros de unidades de hexoses como a D-manose, a D-galactose e a D-glucose. Algumas polioses também possuem polissacarídeos modificados como as poliuronidas que contêm uma ou mais unidades de ácido urônico (Canetieri, 2004).

As polioses diferem da celulose por apresentarem várias unidades de diferentes açúcares que formam polímeros de cadeia mais curta e ramificada. A estrutura ramificada das polioses diminui as energias de ligação e também a cristalinidade, tornando-as mais facilmente hidrolisáveis que a celulose. Algumas polioses também apresentam uma quantidade significativa de grupos acetila (Canetieri, 2004).

Um outro exemplo de hemiceluloses são as pectinas que constituem um grupo de polissacarídeos formados por uma mistura complexa solúveis em água quente, ácidos diluídos ou soluções aquosas de agentes quelatos de cálcio (Caraschi, 1997).

O fato de serem também polissacarídeos faz com que as polioses sejam susceptíveis aos mesmos tipos de reações que a celulose. Porém, devido à menor cristalinidade, baixas massas molares, cadeias mais curtas e ramificadas, as polioses hidrolisam facilmente em ácido diluído a quente e são muito solúveis em soluções alcalinas quando comparadas a outros polissacarídeos como a celulose, em virtude de menores energias de ligação e cristalinidade (Gurgel, 2007).

Os extrativos presentes na biomassa vegetal compreendem um numeroso grupo de compostos que podem ser subdivididos em extrativos solúveis em solventes orgânicos e extrativos solúveis em água. Dentre os extrativos solúveis em solventes orgânicos se destacam os terpenos, óleos voláteis, compostos aromáticos (aldeídos, ácidos, álcoois, flavanóides, etilbenos, quinonas e taninos), ácidos graxos, ceras, álcoois de cadeia longa, esteróides, etc (Caraschi, 1997).

Os componentes inorgânicos, usualmente chamados de cinzas, são obtidos após combustão da matéria orgânica e representam de 1 a 10% da biomassa. Constituídos principalmente de sulfatos, carbonatos e silicatos, apresentam comumente contra-íons como potássio, manganês, magnésio e cálcio (Caraschi, 1997).

A presença simultânea dos três principais componentes: celulose, lignina e polioses nas diferentes paredes celulares e o conhecimento de suas estruturas químicas e macromoleculares sugerem que a celulose deva estar mais intimamente associada às polioses e estas à lignina.

A existência de cristalinidade na celulose demonstra a relação de associação entre essas moléculas. A similaridade química e estrutural entre os diferentes polissacarídeos seriam os responsáveis pela íntima associação entre a celulose e as polioses (por intermédio de ligações de hidrogênio). O caráter amorfo das polioses e sua menor massa molar permitiriam, por sua vez, a posterior deposição de lignina (Botaro, 1996).

Partindo-se de estudos relacionados à degradação oxidativa e microscopia eletrônica foram propostos modelos para essa associação sendo que em todos eles as polioses aparecem como uma interface entre regiões altamente organizadas de celulose e regiões amorfas de lignina (Fengel *et al.*, 1984). A Figura 3.12 apresenta de forma esquemática alguns modelos propostos na literatura para a associação entre celulose, polioses e ligninas.

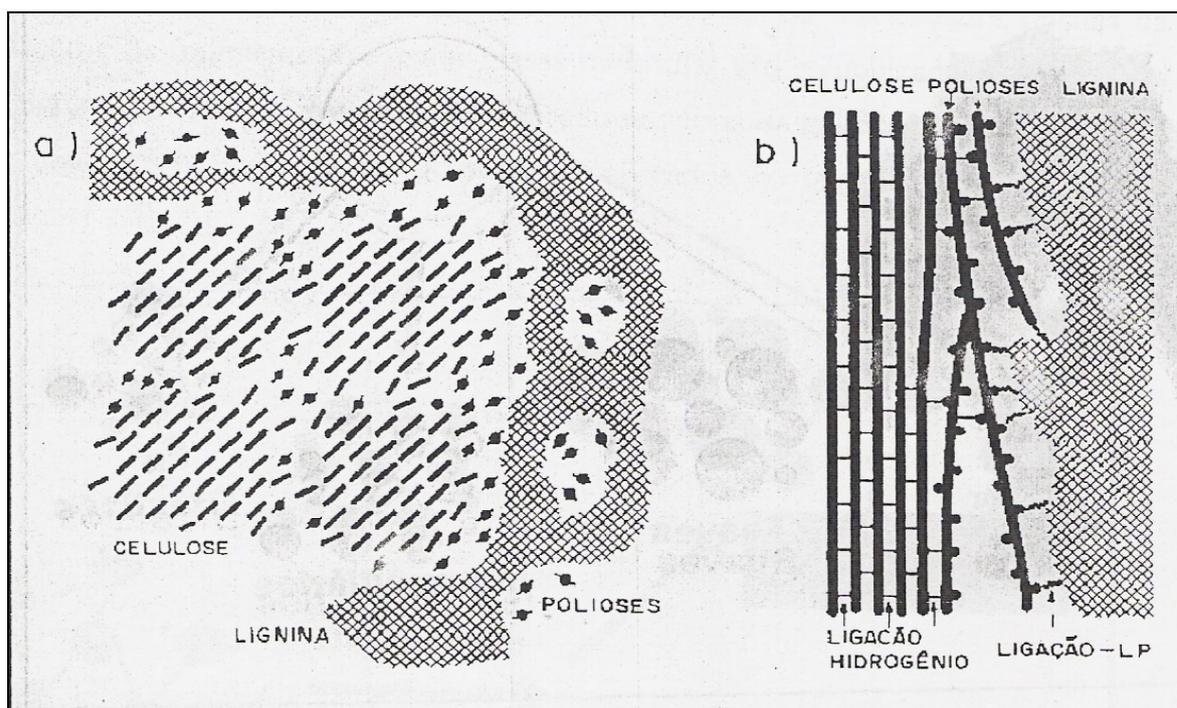


Fig. 3.12: Modelos de associação dos componentes das paredes celulares (Botaro, 1996).

3.4.4. *Luffa cylindrica* (Brazilian sponge gourds)

Luffa cylindrica é uma espécie de planta subtropical comumente encontrada na China, Japão e outros países na Ásia, América Central e do Sul (Demir *et al.*, 2006; Tanobe *et al.*, 2005). Alguns pesquisadores atribuem sua origem ao Norte da Ásia. A ausência de um estudo pormenorizado de suas características e propriedades na literatura científica tornam esta fibra um material pouco descrito morfologicamente.

Trabalhos no efeito de compostos formados por nitrogênio e fósforo como fertilizantes na qualidade e rendimento do fruto, no cultivo da *L. cylindrica* e na diversidade genética do fruto já foram realizados. Todavia, a partir da planta, do fruto e da semente, pouco tem sido feito para sua caracterização e modificação por tratamentos químicos (Tanobe *et al.*, 2005).

Quando fibras naturais são procuradas para novas aplicações uma caracterização eficiente é muito útil. Em compósitos poliméricos a composição superficial de seus constituintes é responsável por alguns fenômenos interfaciais como absorção, umedecimento e adesão. Conseqüentemente é importante caracterizar as fibras antes e após seus tratamentos químicos para avaliar sua utilização efetiva como reforço em CMP.

O fruto da Brazilian sponge gourd (*L. cylindrica*) pertence à família das *Curcubitaceas* (Demir *et al.*, 2006) e é apresentado na Figura 3.13.



Fig. 3.13: Fruto maduro da *L. cylindrica* (Brazilian sponge gourds).

O fruto maduro possui uma casca grossa, constituído por uma parte interna com um arranjo multidirecional de fibras de trançado natural, apresentando um centro interno fibroso e um outro centro trançado. Seu núcleo estrutural é similar a uma colméia com fibras emaranhadas em um arranjo tridimensional (Boynard *et al.*, 2000).

O fruto tem um sistema vascular fibroso que forma um trançado natural quando seco podendo ser cortado em mantas de dimensões diversificadas. Existem algumas variedades da *L. cylindrica* brasileira sendo que muitos destes frutos são usados como esponjas de banho além de aplicações medicinais, como por exemplo, para imobilização de proteínas.

Esponjas comuns variam em comprimento 15-25cm a 1,20-1,50m. As propriedades do fruto são diretamente influenciadas pelo tipo de solo e clima, idade da planta, forma de cultivo, etc (Tanobe *et al.*, 2005). A Figura 3.14 destaca a natureza fibrosa do fruto maduro seco cortado em mantas.



Fig. 3.14: Natureza fibrosa do fruto maduro da *L. cylindrica*: **A)** centro interno fibroso, **B)** centro trançado e **C)** manta fibrosa obtida do fruto maduro seco.

Algumas aplicações recentes das fibras do fruto da *L. cylindrica* incluem: agente de reforço fibroso para materiais compósitos com matriz poliéster (Boynard *et al.*, 2003) e polipropileno (Demir *et al.*, 2006), material absorvente para derramamento de óleos contaminantes (Annunciado *et al.*, 2005), fibras para refrigeração interno em construção civil (Al-Sulaiman, 2002), e como fonte de proteínas para propósitos médicos (NG *et al.*, 2003; NG *et al.*, 2002; Parkash *et al.*, 2002).

3.5. Tratamentos Superficiais de Fibras Naturais

A preparação de CMP, reforçados com fibras naturais, permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de materiais naturais como agentes de reforço, elevada resistência e leveza. No entanto, um dos maiores empecilhos para o uso em potencial destes materiais tem sido a carência de compatibilidade entre o agente de reforço natural e as matrizes poliméricas (Gardea-Hernandéz *et al.*, 2008; Acha *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2007; Tserki *et al.*, 2005).

Esta falta de compatibilidade se deve, em geral, ao considerável caráter hidrofóbico das matrizes poliméricas em oposição ao elevado caráter hidrofílico das fibras naturais (Bessadok *et al.*, 2007; Corrales *et al.*, 2007; Gomes *et al.*, 2007).

Plantas fibrosas são em geral formadas por lignina, celulose e polioses as quais contêm grupos hidroxila fortemente polarizados. Estes grupos fazem com que as fibras apresentem características hidrofílicas. Por possuírem grupos polares hidroxílicos em suas superfícies estas fibras apresentam também alta absorção de umidade e baixa molhabilidade pelas matrizes apolares contribuindo para uma fraca adesão fibra-matriz no compósito (Acha *et al.*, 2007; Dhakal *et al.*, 2007).

No caso das fibras não serem submetidas a nenhuma modificação, ou existir baixa compatibilidade entre os dois componentes, ocorrerá baixa adesão interfacial da fibra natural com a matriz polimérica hidrofóbica resultando em pobres propriedades mecânicas do compósito (Li *et al.*, 2007). Para a utilização em potencial de fibras naturais em matrizes hidrofóbicas um pré-tratamento da superfície das fibras ou a incorporação de modificadores de interface são geralmente necessários.

Os métodos de tratamentos superficiais das fibras naturais podem ser divididos em dois grupos: métodos físicos que não mudam a composição química das fibras e os métodos químicos que envolvem mudanças nas estruturas lignocelulósicas.

Dentre os métodos físicos de tratamento podem ser agrupados: descarga elétrica (corona e plasma) (Panayiotou *et al.*, 2005; Wambua *et al.*, 2003), irradiação gama (Sreekala *et al.*, 2003) e tratamento térmico (Gassan, 2002).

Entre os químicos podem ser destacados: mercerização (Gomes *et al.*, 2007; John *et al.*, 2007; Goda *et al.*, 2006; Panayiotou *et al.*, 2005; Aziz *et al.*, 2004; Gassan, 2002; Rong *et al.*, 2001), acoplamento com silano (Hong *et al.*, 2007; Panayiotou *et al.*, 2005; Karlsson *et al.*, 2004; Wambua *et al.*, 2003; Gassan, 2002), acetilação e propionilação (Tserki *et al.*, 2005; Sreekala *et al.*, 2003), tratamento com anidrido acético (Baley *et al.*, 2006), tratamento com isocianatos (Sreekala *et al.*, 2003; Wambua *et al.*, 2003; Gassan, 2002), esterificação (Gardéa-Hernandez *et al.*, 2008; Panayiotou *et al.*, 2005; Karlsson *et al.*, 2004; Gassan, 2002), etc.

Como exposto, as estruturas dos constituintes das fibras permitem um grande número de reações que podem aumentar a aderência com as matrizes poliméricas. Todavia, processos de modificação em condições ácidas ou alcalinas podem gerar diversas reações degradando a estrutura lignocelulósica e comprometendo o desempenho efetivo do reforço assim como melhorias nas propriedades mecânicas do compósito (Qin *et al.*, 2008; Gomes *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2007; Towo *et al.*, 2007). Para reduzir estes efeitos devem ser escolhidos parâmetros de processo e condições de modificação adequadas (Siqueira, 2006; Sydenstricker *et al.*, 2003).

3.5.1. Mercerização

Mercerização é um tratamento químico no qual se submete a fibra natural a uma interação com solução aquosa concentrada de base forte. Este tratamento produz notável inchamento com mudança na estrutura fina, dimensão, morfologia e propriedades mecânicas das fibras (Qin *et al.*, 2008; Edeerozey *et al.*, 2007).

Durante a mercerização a celulose I é transformada em celulose II produzindo mudanças na resistência e no brilho da fibra e em suas propriedades de adsorção. Durante o processo o material se expande e as cadeias de polissacarídeos são rearranjadas. Desta forma a quantidade de material menos ordenado aumenta nas fibras enquanto a parte cristalina diminui. A mercerização também aumenta a área superficial específica das fibras tornando os grupos hidroxila das macromoléculas de celulose mais facilmente acessíveis (Qin *et al.*, 2008; Gurgel, 2007).

Um dos efeitos mais prejudiciais causados pelo tratamento alcalino às estruturas lignocelulósicas é a redução da estabilidade mecânica com diminuição na resistência à tração e no módulo de Young das fibras. Reações de degradação alcalina podem ocorrer em todas as faixas de temperatura em relativas baixas concentrações de base, desde traços (< 1%), até soluções altamente concentradas (Gomes *et al.*, 2007; Towo *et al.*, 2007).

Em meio alcalino, celulose, lignina e polioses sofrem degradações oxidativas, como hidrólise, com redução do grau de polimerização e conseqüentemente da resistência mecânica destruindo estruturas carboxílicas e despolimerizando grupos terminais.

Por outro lado, a mercerização é um tratamento importante para preparar a superfície das fibras antes de outras reações como a esterificação (Gardea-Hernandez *et al.*, 2008; Baley *et al.*, 2006; Tserki *et al.*, 2005). O tratamento prévio com solução de hidróxido de sódio rompe em grau considerável as extensivas ligações de hidrogênio da estrutura lignocelulósica e torna mais facilmente acessíveis grupos hidroxílicos para sofrerem as reações de modificação.

Nesse contexto, a modificação química da celulose e fibras lignocelulósicas através da reação com anidridos, após mercerização, tem sido amplamente estudada (Júnior *et al.*, 2007; Corti *et al.*, 2004; Mallon *et al.*, 2002) e se apresenta como um método atraente para aumento da compatibilidade das fibras naturais com matrizes poliméricas de elevado caráter hidrofóbico.

3.5.2. Esterificação

A esterificação é um processo de modificação química realizado nas fibras naturais para aumentar a compatibilidade entre as fibras fortemente polares e as matrizes de considerável caráter hidrofóbico (Gardea-Hernandez *et al.*, 2008; Tserki *et al.*, 2005; Gassan, *et al.*, 2002). Com a reação de esterificação, os grupos hidroxílicos superficiais das fibras naturais são substituídos por grupos provenientes dos agentes de acoplamento (Panayiotou *et al.*, 2005).

Através da esterificação pode ser aumentada a molhabilidade das fibras naturais pelas matrizes poliméricas hidrofóbicas com conseqüente aumento da compatibilidade da estrutura lignocelulósica em relação a essas matrizes. Além de uma melhor dispersão entre os componentes ocorrem também melhorias na estabilidade dimensional e na interface do compósito.

Anidridos succínico, maleico e ftálico, cujas estruturas são apresentadas na Figura 3.15, têm sido utilizados para modificar quimicamente a superfície das fibras naturais lignocelulósicas e madeira (Siqueira *et al.*, 2006; Hill *et al.*, 2002). A presença de ligações polares, ou seja, grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) na estrutura destes anidridos, resultantes da formação de ésteres cíclicos, permite o estabelecimento de ligações com a lignina ou fibras de celulose através de interações do tipo ligações de hidrogênio ou reações de esterificação (intercruzamento) (Gurgel, 2007).

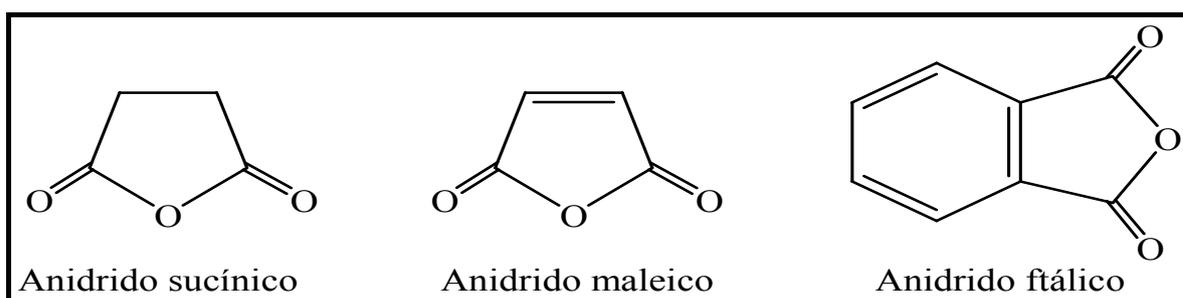


Fig. 3.15: Estrutura dos anidridos succínico, maleico e ftálico (Siqueira, 2006).

A modificação também resulta na liberação de uma ou mais funções ácido carboxílicas impedidas na lignina ou celulose, via formação de uma ligação éster covalente, provendo sítios reativos adicionais aos quais mais reações químicas se tornam possíveis (Xiao *et al.*, 2001). A Figura 3.16 apresenta o esquema da reação de esterificação entre o anidrido succínico e os grupos hidroxílicos disponíveis presentes na estrutura das fibras naturais.

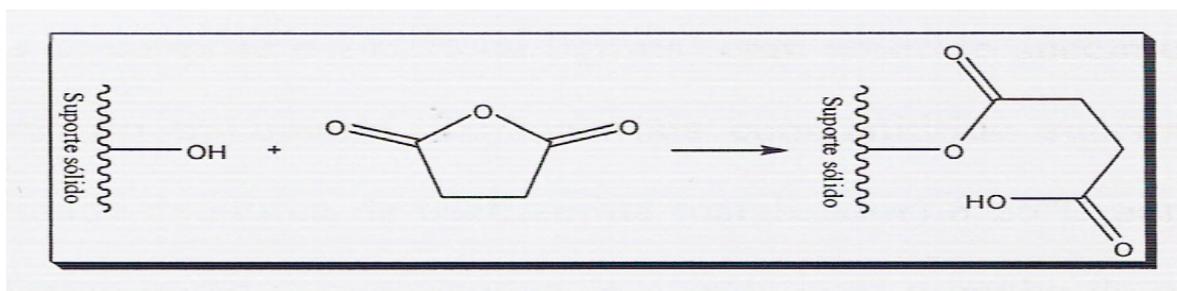


Fig. 3.16: Esquema da reação de esterificação entre o anidrido succínico e os grupos hidroxílicos presentes na estrutura das fibras lignocelulósicas (suporte sólido) (Hill *et al.*, 2002).

Os grupos hidroxílicos que reagem, em geral, com os modificadores de superfície são aqueles presentes na estrutura da lignina e hemiceluloses (material amorfo). Por outro lado, os grupos hidroxílicos da estrutura da celulose (material cristalino) são menos acessíveis a estes tratamentos pois os mesmos se encontram unidos por ligações de hidrogênio na estrutura da cadeia da celulose dificultando a difusão do reagente. Apesar disto, tem sido demonstrado que a esterificação aumenta a dispersão de estruturas lignocelulósicas em uma matriz polimérica de elevado caráter hidrofóbico (Baiardo *et al.*, 2004; Zafeiropoulos *et al.*, 2002) assim como provoca uma considerável melhoria na estabilidade dimensional e na interface do compósito.

Segundo Xiao *et al.* (2001) um crescente número de reações de modificação de ligninas tem sido descrito na literatura. Uma característica muito apropriada nas ligninas é a sua composição química com uma grande quantidade de grupos de acesso relativamente fácil que podem ser usados para ancorar uma variedade de grupos funcionais (Gurgel, 2007).

A maior parte das reações típicas para fenóis substituídos e ésteres fenólicos é possível também para as ligninas (Xiao *et al.*, 2001). A Figura 3.17 apresenta uma possível reação entre o anidrido succínico e a lignina presente na estrutura das fibras naturais.

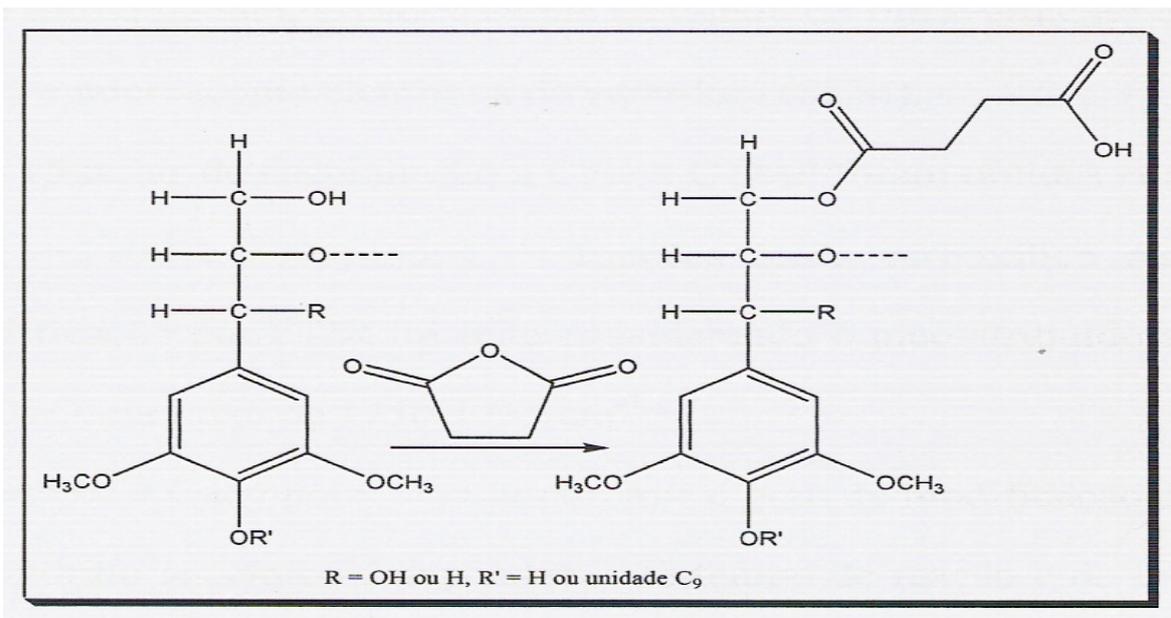


Fig. 3.17: Reação de succinilação da lignina (Gurgel, 2007).

Neste trabalho, foram utilizados os dianidridos BTDA (dianidrido benzofenona tetracarboxílico) e PMDA (dianidrido piromelítico) para a reação de esterificação das fibras do fruto da *L. cylindrica*. A escolha destes reagentes foi realizada com base no trabalho de Siqueira et al. (2003) que utilizou os mesmos para a produção de géis de acetato de celulose. A Figura 3.18 apresenta a estrutura destes dianidridos.

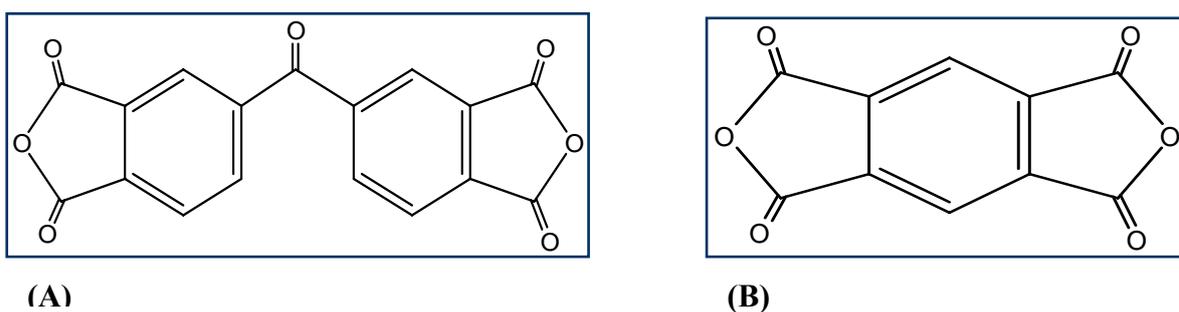


Fig. 3.18: Estrutura dos dianidridos: **A)** BTDA e **B)** PMDA.

CAPÍTULO IV – METODOLOGIA

Esse capítulo descreve o processo de síntese da matriz termorrígida estervinílica e a preparação dos compósitos reforçados com as fibras provenientes do fruto da *L. cylindrica* natural e após tratamentos de modificação superficiais. Serão descritas as técnicas analíticas e ensaios mecânicos padronizados propostos para o preparo e a caracterização destes materiais assim como de suas matérias-primas.

4.1. Caracterização das Fibras do Fruto da *L. cylindrica*

A fibra natural (*L.cylindrica*) utilizada nesse trabalho foi cultivada na zona rural de Conselheiro Lafaiete – MG. O material apresentava-se constituído por uma casca grossa, quebradiça e de coloração marrom em virtude do processo de amadurecimento do fruto. A casca e as sementes foram retiradas.

4.1.1. Determinação do Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade das fibras do fruto da *L. cylindrica* foi realizada de acordo com a norma ASTM 1413-76.

Em um pesa-filtro, previamente tarado, foi adicionada uma amostra da fibra natural de aproximadamente 1,0g (m_1). O sistema foi levado à estufa (Quimis) a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 4h. Posteriormente, o pesa-filtro com a amostra foi transferido para um dessecador com sílica gel, e após resfriamento, foi pesada a massa da amostra (m_2) em uma balança semi-analítica (Marte modelo AL-500). O procedimento foi repetido até ser obtida massa constante. Esta metodologia foi realizada em triplicata.

O teor de umidade foi calculado de acordo com a Equação 4.1 seguida por média aritmética das três medições:

$$\% \text{umidade} = ((m_1 - m_2)/m_1) \times 100 \quad \text{(Equação 4.1)}$$

Onde: m_1 = massa (g) da amostra das fibras do fruto da *L. cylindrica* úmida;

m_2 = massa (g) da amostra das fibras secas.

4.1.2. Determinação do Teor de Cinzas

O teor de cinzas das fibras do fruto da *L. cylindrica* foi determinado pela norma TAPPI T211 om - 93.

Foram adicionadas amostras de aproximadamente 1,0g das fibras secas em cadinhos previamente calcinados a $600 \pm 5^\circ\text{C}$ por 1h. As amostras foram previamente carbonizadas no cadinho com bico de Bunsen até ausência de chama. Os cadinhos com as fibras carbonizadas foram levados à mufla (Quimis) sob isoterma de $600 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 3h. Após resfriamento em dessecador com sílica gel as amostras foram pesadas em uma balança semi-analítica. Este procedimento foi realizado em triplicata.

O teor de cinzas das amostras foi determinado pela razão entre as massas final e inicial, de acordo com a Equação 4.2, seguido por média aritmética das 3 medidas:

$$\% \text{cinzas} = (m_1/m_2) \times 100 \quad \text{(Equação 4.2)}$$

Onde: m_1 = massa (g) de cinzas;

m_2 = massa em (g) da amostra de fibras secas.

4.1.3. Determinação do Teor de Extrativos Solúveis em Água

O teor de extrativos solúveis em água foi determinado pela norma TAPPI T212 om-98.

Em um béquer, com 1000mL de água destilada, foi adicionada uma amostra das fibras do fruto da *L. cylindrica* secas de aproximadamente 5,0g e sendo o sistema submetido à agitação mecânica a $70 \pm 5^\circ\text{C}$ por 1h. A metodologia foi repetida trocando-se a água do sistema. Após período de extração esta amostra foi levada à estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 3h. Com o posterior resfriamento em dessecador com sílica gel a amostra foi pesada em uma balança semi-analítica. O procedimento foi repetido até que não ocorressem variações de massa.

O teor de extrativos solúveis em água a 70°C foi calculado de acordo com a Equação 4.3, seguido por média aritmética de 3 medições:

$$\% \text{ Ext. H}_2\text{O} = ((m_1 - m_2)/m_2) \times 100 \quad \text{(Equação 4.3)}$$

Onde: m_1 = massa (g) da amostra das fibras do fruto da *L. cylindrica* úmida;

m_2 = massa (g) da amostra das fibras secas.

4.1.4. Determinação do Teor de Extrativos Solúveis em Etanol/Cicloexano

O teor de extrativos solúveis em solventes orgânicos (etanol/cicloexano) foi determinado pela norma TAPPI T207 om-93.

Foram pesadas amostras de aproximadamente 1,0g das fibras secas do fruto da *L. cylindrica* as quais foram submetidas a um processo de extração em sistema Soxhlet. Foi utilizada uma mistura extratora de etanol P.A. (Vetec Química Fina Ltda) e cicloexano P.A. (Vetec Química Fina Ltda) na proporção de 1:1 (v/v). O período de extração foi de 48h. Em seguida a amostra das fibras foi retirada do extrator e levada à estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 3h. Com subsequente resfriamento até massa constante em dessecador com sílica gel o percentual de extrativos solúveis em etanol/cicloexano foi calculado, de acordo com a Equação 4.4, após pesagem em uma balança semi-analítica seguido por média aritmética de 3 medições:

$$\%Ext._{\text{etanol/cicloexano}} = ((m_1 - m_2)/m_2) \times 100 \quad \text{(Equação 4.4)}$$

Onde: m_1 = massa (g) da amostra das fibras do fruto da *L. cylindrica* secas antes da extração;
 m_2 = massa (g) da amostra das fibras secas após extração.

4.1.5. Determinação do Teor de Lignina Klason Insolúvel

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado pelo método TAPPI T13 m-54 (1991) sendo o mesmo modificado e adaptado por Botaro (1996).

Foi pesado cerca de aproximadamente 1,0g das fibras do fruto da *L. cylindrica* trituradas em liquidificador industrial (Skymesen) e secas. Esta amostra foi transferida para um almofariz com 15mL de ácido sulfúrico P.A.(72%) (Vetec Química Fina Ltda) sendo a mesma macerada cuidadosamente para se promover o máximo de desfibrilamento e deixada sob repouso por um período de 24h nesse meio ácido. Em seguida, a mistura foi transferida para um balão de 1L, o volume ajustado para 560mL com água destilada e aquecida sob refluxo por 4h. A lignina insolúvel foi filtrada em um funil de vidro sinterizado nº4. O filtrado foi coletado para a determinação da lignina solúvel.

A lignina insolúvel, retida no funil de vidro sinterizado, foi seca em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 4h sendo em seguida resfriada em dessecador com sílica gel e pesada em uma balança semi-analítica até massa constante. Posteriormente, a amostra do funil de vidro sinterizado foi transferida para um cadinho sendo o mesmo levado à mufla sob isoterma de $600 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 4h. A amostra foi retirada e transferida para um dessecador com sílica gel, resfriada e pesada até massa constante. O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado de acordo com a Equação 4.5 após triplicata:

$$\% \text{Lignina Klason insolúvel} = (m_1/m_2) \times 100 \quad \text{(Equação 4.5)}$$

Onde: m_1 = massa (g) de lignina Klason insolúvel seca (massa da amostra – massa das cinzas após calcinação à 600°C);

m_2 = massa (g) da amostra seca.

4.1.6. Determinação do Teor de Lignina Klason Solúvel

O filtrado obtido na análise do teor de lignina Klason insolúvel foi analisado através de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis segundo norma TAPPI T13 m-54, modificada e adaptada por Botaro (1996).

Na realização desse ensaio o filtrado obtido anteriormente foi diluído com água até que a concentração final da solução de ácido sulfúrico e extrativos fosse 0,0500 molL⁻¹. Foi preparada uma solução de referência de mesma concentração (branco). Medidas de absorbância nos comprimentos de onda de 215 e 285nm foram realizadas em um espectrofotômetro FEMTO 800 XI (Laboratório de Espectroscopia de Absorção na Região do IV – DEQUI / ICEB / UFOP), pois correspondem às regiões do espectro do UV-Vis onde são observadas absorções referentes aos compostos aromáticos. A concentração de lignina Klason solúvel foi determinada de acordo com a Equação 4.6 baseada na Lei de Lambert-Beer (Siqueira, 2006):

$$C_{(\text{gL}^{-1})} = [4,53 \times (A_{215} - A_{280})] / 300 \quad \text{(Equação 4.6)}$$

Onde: A_{215} = valor da absorbância em 215nm;

A_{280} = valor da absorbância em 280nm.

4.1.7. Determinação do Teor de α - celulose

O teor de α - celulose foi determinado pela norma TAPPI T222 om-88. Foram pesadas amostras de aproximadamente 1,0g de fibras trituradas as quais foram transferidas para béqueres de 100mL e onde acrescentou-se solução aquosa de NaOH (Vetec Química Fina Ltda) 17,5%. O sistema foi deixado sob repouso por 2min e as fibras trituradas foram cuidadosamente maceradas por 8min.

Transcorrido este período acrescentou-se novamente 10mL da solução de NaOH 17,5% e deixou-se em repouso por 20min. Todo o procedimento foi realizado sob temperatura ambiente. Em seguida foram acrescentados 40mL de água destilada e realizou-se filtração à vácuo rapidamente em funil de vidro sinterizado nº2. O resíduo foi imediatamente lavado com 200mL de água destilada, 20mL de ácido acético 20% (Vetec Química Fina Ltda) e novamente com 200mL de água destilada. O funil foi levado à estufa sob temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24h. O teor de α - celulose foi determinado de acordo com a Equação 4.7, seguida por média aritmética de três medições:

$$\% \alpha\text{- celulose} = (m_1/m_2) \times 100 \quad \text{(Equação 4.7)}$$

Onde: m_1 = massa (g) de α - celulose seca;

m_2 = massa (g) de fibras secas.

4.1.8. Determinação do Teor de Holocelulose

O teor de holocelulose foi determinado pela norma TAPPI T257 om-85.

Em um erlenmeyer de 250mL foi adicionada uma amostra de aproximadamente 3,0g das fibras do fruto da *Luffa cylindrica* trituradas e secas, 120mL de água destilada, 1,0mL de ácido acético glacial (Vetec Química Fina Ltda) e 2,5g de clorito de sódio (Synth). O recipiente foi tampado e colocado sob uma chapa de aquecimento sendo a temperatura ajustada para 70°C . A mistura reacional foi mantida sob agitação constante e após 1h foram novamente adicionados 1,0mL de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. O procedimento de adição de ácido acético glacial e clorito de sódio foi realizado por mais uma vez totalizando três horas de agitação neste meio. Em seguida a mistura foi resfriada

abaixo de 10°C em banho de gelo e filtrada em funil de vidro sinterizado nº4. A holocelulose (resíduo sólido) foi lavada com água destilada até o filtrado apresentar incolor e a água utilizada na lavagem pH neutro. Em seguida foram borrifados três volumes de metanol (Synth). O resíduo foi seco em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ e resfriado em dessecador com sílica gel até massa constante. O percentual de holocelulose foi obtido através da Equação 4.8, após média aritmética de três medições:

$$\% \text{ de holocelulose} = (m_1/m_2) \times 100 \quad \text{(Equação 4.8)}$$

Onde: m_1 = massa de holocelulose (g) seca;

m_2 = massa de fibras secas (g).

4.2. Tratamentos de Modificação Superficial das Fibras do Fruto da

L. cylindrica

4.2.1. Tratamento Alcalino (Mercerização)

Amostras das fibras do fruto *L. cylindrica*, cortadas em mantas de dimensões variadas, lavadas em água destilada, extraídas em Soxhlet com etanol:cicloexano (1:1, v/v) por 48h e secas foram suspensas em solução NaOH (Vetec Química Fina Ltda) à 2%. As amostras foram completamente submersas na solução alcalina e mantidas em agitação constante, em mesa agitadora, sob temperatura ambiente por 2h. Em seguida, as amostras foram lavadas com água destilada sendo a água descartada verificada com papel indicador universal até apresentar pH neutro e posteriormente secas.

4.2.2. Tratamento das Fibras com BTDA (Dianidrido Benzofenona Tetracarboxílico ou 3,3',4,4' – benzophenonetetracarboxylic dianhydride 96%)

Após mercerização (NaOH 2%) e secagem completa em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24h as fibras do fruto da *L. cylindrica* foram tratadas com BTDA (Sigma-Aldrich, lote 12722BE-447). A remoção de água destas fibras lignocelulósicas é de extrema importância para impedir que o dianidrido sofra preferencialmente reação com as moléculas de água no meio reacional do que com as hidroxilas livres presentes nas fibras naturais (Siqueira, 2006).

Em um balão de fundo redondo foram adicionadas mantas cortadas do fruto da *L. cylindrica*, BTDA e trietilamina (Vetec Química Fina Ltda) como catalisador. A acetona (Vetec Química Fina Ltda) foi utilizada como solvente da reação. A proporção entre os reagentes foi de 1,0g de fibra para 2,5g de BTDA e 1,5mL de trietilamina. O solvente (acetona) foi utilizado até suspender completamente a manta fibrosa. O balão foi conectado a um condensador e o sistema mantido sob refluxo durante 48h em temperatura de aproximadamente 55°C . As mantas foram lavadas com acetona em abundância até a retirada de sólidos aderidos não reagidos e posteriormente secas em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24h.

4.2.3. Tratamento das Fibras com PMDA (Dianidrido Piromelítico ou 1,2,4,5 – benzenetetracarboxylic dianhydride 97%)

O tratamento das mantas fibrosas do fruto da *L. cylindrica* com PMDA (Sigma-Aldrich, lote 10811HH-417) foi realizado em condições análogas ao tratamento com BTDA. Após mercerização (NaOH 2%) as mantas foram secas em estufa sob $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24h. Em seguida, as mantas foram transferidas para um balão de fundo redondo (balão de reação). A proporção entre os reagentes foi de 2,5g de PMDA e 1,5mL de trietilamina (Vetec Química Fina Ltda) para cada 1,0g de fibra. A acetona (Vetec Química Fina Ltda) foi utilizada até suspensão completa da manta fibrosa. O balão foi conectado a um condensador e o sistema mantido sob refluxo durante 48h em temperatura de aproximadamente 55°C . Após término da reação a manta fibrosa foi lavada com acetona abundantemente até a retirada de sólidos aderidos do meio reacional não reagidos e em seguida seca em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24h.

4.3. Caracterização das Fibras do Fruto da *L. cylindrica* Natural e após Tratamentos de Extração em Solventes Orgânicos (Etanol/Cicloexano), Mercerização e Esterificação com os Dianidridos BTDA e PMDA

4.3.1. Pulverização das Fibras do Fruto da *L. cylindrica*

Para realização de técnicas instrumentais analíticas foi necessária a pulverização das amostras das fibras do fruto da *L. cylindrica* antes e após tratamentos. Foi utilizado um pulverizador de discos Fritsch (Vibrating Cup Mill Pulverisette 9) sendo acrescentados 20g de fibra por aproximadamente 4min. A fibra pulverizada foi utilizada para preparar amostras de FTIR, DRX, Análises por via úmida (titulação) e Análises Térmicas.

4.3.2. Análises de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho – FTIR

Os espectros de absorção na região do IV das fibras do fruto da *L. cylindrica* mercerizadas (NaOH 2%), esterificadas com PMDA e BTDA, extraídas em Soxhlet e sem tratamento foram registrados em um equipamento Impact 410 – Nicolet (Laboratório de Espectroscopia na Região do Infravermelho – DEQUI / ICEB / UFOP). As amostras das fibras do fruto da *Luffa*, previamente pulverizadas, foram prensadas na forma de pastilhas com KBr de grau espectroscópico.

4.3.3. Análises Térmicas

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments (Laboratório de Análises Térmicas – DEQUI/ICEB / UFOP). Os ensaios foram realizados com velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ da temperatura ambiente até 800°C e sob atmosfera de N_2 (fluxo de 100mLmin^{-1}). Foram utilizados aproximadamente 6,0mg das amostras das fibras pulverizadas em cadinhos de platina.

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento DSC 2010 da TA Instruments (Laboratório de Análises Térmicas – DEQUI / ICEB / UFOP), com velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ da temperatura ambiente até 550°C e sob atmosfera de N_2 (fluxo de 100mLmin^{-1}). Foram utilizados aproximadamente $3,0\text{mg}$ das amostras das fibras pulverizadas em cadinhos de alumínio.

As análises de TGA-DTA e DSC foram realizadas nas amostras da fibra natural e após tratamentos de modificação superficial.

4.3.4. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por varredura eletrônica das fibras antes e após tratamentos de modificação foram realizadas em um equipamento JEOL – JSM5510 (Laboratório de Microscopia e Microanálise – Departamento de Engenharia Geológica – DEGEO / DEMIN / UFOP) após recobrimento das amostras com vaporização de carbono (JEOL JEE 4C Evaporator).

4.3.5. Análises de Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS)

As análises de EDS das fibras tratadas (mercerizadas, extraídas em etanol/cicloexano e esterificadas com PMDA e BTDA) e não tratadas foram realizadas em um equipamento Thermo Noran (Laboratório de Microscopia e Microanálise – Departamento de Engenharia Geológica – DEGEO / DEMIN / UFOP) permitindo a microanálise simultânea de elementos químicos presentes na superfície das fibras.

4.3.6. Análises de Difração de Raios – X (DRX)

Análises de difração de raios-X foram realizadas nas amostras das fibras do fruto da *Luffa* antes e após tratamentos. Foi utilizado um aparelho da Shimadzu modelo XRP – 6000 equipado com tubo de cobalto e filtro de ferro. As amostras foram analisadas na região de $14\text{-}35^{\circ}(2\theta)$ e velocidade de 2°min^{-1} (Laboratório de Difractometria de Raios-X – DEQUI / ICEB / UFOP).

O cálculo do índice de cristalinidade (I_c) destas amostras foi realizado de acordo com o método proposto por Segal e colaboradores (1959) (Focher et al., 2001) para celulosas nativas:

$$\%I_c = (I_{002} - I_{am} / I_{002}) \times 100 \quad \text{(Equação 4.9)}$$

Onde: I_{002} = intensidade no máximo de difração;

I_{am} = intensidade de difração a 18° (2θ).

4.3.7. Análises Titrimétricas

Análises por via úmida (titulação) foram realizadas no intuito de determinar a concentração de grupos ácidos das amostras antes e após tratamentos de modificação. Foram adicionados 100,0mL de solução NaOH (Vetec Química Fina Ltda) padronizada ($9,70 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) a um erlenmeyer de 250mL com aproximadamente 100mg de fibras pulverizadas e sendo o sistema deixado sob agitação mecânica por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi filtrada sendo retirada uma alíquota de 25,0mL do filtrado. Esta alíquota foi titulada com solução padronizada de HCl (Vetec Química Fina Ltda) ($1,12 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$) na presença do indicador fenolftaleína.

A partir dos resultados obtidos com a titulação e após procedimento em triplicata foram determinadas as concentrações dos grupos ácidos nas amostras de acordo com a Equação 4.10 (Siqueira, 2006):

$$C_{\text{grupos ácidos}} = [(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) - (4 \times C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})] / m_{\text{amostra}} \quad \text{(Equação 4.10)}$$

Onde: $C_{\text{grupos ácidos}}$ = concentração de grupos ácidos na amostra (molL^{-1});

m_{amostra} = massa da amostra de fibras (g);

C_{NaOH} = concentração da solução de NaOH (molL^{-1});

V_{NaOH} = volume da solução de NaOH (mL);

C_{HCl} = concentração da solução de HCl (molL^{-1});

V_{HCl} = volume da solução de HCl (mL).

OBS: O fator 4 na equação é referente ao fator de diluição da amostra.

4.4. Preparação e Caracterização da Matriz Termorrígida Estervinílica e dos Compósitos de Matriz Estervinílica Reforçados com as Fibras do Fruto da *Luffa cylindrica* antes e após Tratamentos de Modificação

4.4.1. Preparo da Matriz Termorrígida Estervinílica

A síntese da matriz termorrígida estervinílica foi realizada com base nos trabalhos de Nicolai (2007) que utilizou esta matriz em compósitos reforçados com fibras de vidro, sisal e coco. Para a síntese da matriz foram utilizados 40mL da resina comercial Dion Ver 9100 (Fiber Center). A resina foi transferida para um béquer de 250mL, sendo adicionadas 4 gotas de dimetilanelina (Fiber Center). O sistema foi então submetido à agitação mecânica (Agitador Mecânico Nova Técnica modelo NT 137) para homogeneização à 100rpm. Após 10min foram adicionadas 8 gotas de acelerador de Cobalto 6 % (Fiber Center) e o sistema foi novamente submetido à agitação por 20 min. Em seguida foram adicionados à mistura 20g de hidróxido de alumínio (Hydrogard GP – ALCOA S.A.) e o sistema mantido sob agitação por mais 20min. Transcorrido este intervalo de tempo foram adicionadas 12 gotas de peróxido de etilmetilcetona (Centerox ADM 90 - Fiber Center) e a mistura agitada por 10 min. Finalmente a mistura foi transferida para os moldes de aço padronizados para confecção dos corpos de prova utilizados posteriormente nos ensaios mecânicos.

4.4.2. Preparação dos Compósitos de Matriz Estervinílica Reforçados com as Fibras do Fruto da *L. cylindrica* e Determinação da Variação da Densidade

O preparo dos CMP foi realizado em moldes de aço padronizados de (30 x 30 x 4)cm. Após síntese da matriz termorrígida as mantas fibrosas do fruto da *L. cylindrica* antes e após tratamentos de modificação foram prensadas (Prensa Hidráulica Marconi MA modelo 098) e acrescentadas na proporção 15% em relação à matriz. A cura do compósito foi realizada sob pressão e temperatura ambiente por aproximadamente 120min.

A variação de densidade da matriz com relação aos materiais compósitos reforçados com 15% em fibras da *Luffa* foi determinada após pesagem de corpos retangulares curados em balança analítica (Marte modelo AL 500) e da medida das dimensões com paquímetro (Mitutoyo).

4.4.3. Ensaio de Absorção de Água

O ensaio de absorção de água dos compósitos foi realizado pela norma ASTM D570. Os corpos de prova utilizados neste ensaio foram cortados nas dimensões de 76,2 x 25,4 x 3,2mm. A absorção de água foi acompanhada após 24h de imersão e por várias semanas até a saturação.

Inicialmente os corpos de prova foram pesados e imersos em um recipiente com 500mL de água destilada. O recipiente foi fechado e após 24h os corpos de prova foram retirados, secos superficialmente com tecido e pesados em balança semi-analítica. Em seguida foram imersos novamente em água destilada, sob temperatura ambiente, sendo o procedimento repetido até a saturação, ou seja, até que a diferença de massa entre pesagens consecutivas fosse menor que 1%.

A porcentagem do aumento de massa, devido à absorção de água das amostras, foi calculada de acordo com a Equação 4.9:

$$\% \text{ Aumento de massa} = ((m_1 - m_2) / m_1) \times 100 \quad \text{(Equação 4.9)}$$

Onde: m_1 = massa em (g) das amostras antes da imersão em água;

m_2 = massa em (g) das amostras após imersão em água.

4.4.4. Ensaio Termomecânico Dinâmico (DMTA)

Os ensaios termomecânicos dinâmicos foram realizados em um equipamento DMA Q800 da TA Instruments (Laboratório de Análises Térmicas – DEQUI / ICEB / UFOP) segundo a norma ASTM D5023. Corpos de prova foram confeccionados nas dimensões de aproximadamente 50 x 12,8 x 3,2mm. Foi utilizado o modo de flexão com o clamp three point bending (DMA multi-frequency strain - ramp/temp frequency sweep). As condições experimentais utilizadas no primeiro ciclo de aquecimento foram: amplitude de 10 μm , frequência de 1Hz, faixa de temperatura de 25 a 170°C e velocidade de aquecimento de 2°Cmin⁻¹. Em virtude do clamp utilizado a amostra foi submetida a uma carga inicial de 1N (static force) e uma auto-deformação de 150% (force track ou autostrain).

A temperatura de transição vítrea da matriz termorrígida estervinílica, assim como dos compósitos, foi identificada e determinada em um segundo ciclo de aquecimento consecutivo ao primeiro ciclo após resfriamento das amostras até temperatura ambiente, sob as mesmas condições experimentais, pela temperatura no ponto de máximo da Tan delta onde ocorre a maior variação entre o módulo de armazenamento e o módulo de perda.

4.4.5. Ensaio Físico de Impacto Charpy com Entalhe

O ensaio de resistência ao impacto dos compósitos foi realizado de acordo com a norma ASTM D6110 (teste de *Charpy* com entalhe).

As análises de impacto foram realizadas em um equipamento Alfred J. Amsler & Co. Schoffhausen 126/176 (Laboratório de Ensaios Mecânicos – Departamento de Metalurgia/ DEMET / UFOP) sob temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

4.4.6. Ensaio Físico de Tração

O ensaio de tração dos compósitos foi realizado de acordo com a norma ASTM D638 (Tipo IV) sendo utilizada uma Máquina Universal de Ensaios Instron 5869 equipada com transdutor de força de 5,0KN e software Bluehill (Laboratório Robert Hooke – Setor de Testes Físicos / CETEC / MG). A espessura dos corpos de prova foi de aproximadamente $3,2 \pm 0,4$ mm e comprimento de 130mm. A distância entre as garras foi de 65mm e a velocidade de tensionamento de $25,4$ mmmin⁻¹.

4.4.7. Análises das Superfícies de Fratura

As análises das superfícies de fratura dos compósitos, após testes mecânicos de tração e impacto Charpy com entalhe, foram realizadas por intermédio da técnica de MEV em um equipamento JEOL – JSM5510 (Laboratório de Microscopia e Microanálise – Departamento de Engenharia Geológica – DEGEO / DEMIN / UFOP) após recobrimento das amostras com vaporização de carbono (JEOL JEE 4C Evaporator).

CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das Fibras

Amostras das fibras do fruto da *L. cylindrica* foram inicialmente submetidas a dois processos de pré-extração: em água e mistura de solventes orgânicos. Os dados referentes a estes processos e os dados das análises de caracterização da microestrutura das fibras são mostrados na seqüência.

5.1.1. Teor de Umidade

O teor de umidade determinado para as amostras das fibras utilizadas nesse trabalho foi de 9,10%. Este valor se apresenta coerente com valores de umidade apresentados na literatura para outras fibras lignocelulósicas de aproximadamente 10% (Siqueira, 2006).

5.1.2. Teor de Cinzas

O teor médio de cinzas encontrado experimentalmente para a fibra sem pré-extração foi de 0,41%. Este valor corresponde aos silicatos, oxalatos, sulfatos e carbonatos de Ca, Na, K, Mg e Mn que comumente se encontram presentes e aderidos na superfície das fibras naturais sob a forma de seus respectivos sais (Tanobe et al., 2005; Sydenstricker, et al., 2003).

5.1.3. Teor de Extrativos

No intuito de quantificar o percentual de extrativos solúveis em água quente, como polissacarídeos de baixa massa molar e impurezas inorgânicas, amostras das fibras do fruto da *L. cylindrica* foram submetidas à agitação em água destilada (70°C). A porcentagem de extrativos solúveis em água quente presentes nestas fibras foi de 2,34%.

Para determinar o teor de extrativos solúveis em solventes orgânicos as amostras das fibras do fruto da *L. cylindrica* foram submetidas à extração em etanol/cicloexano (1:1) (v/v) em sistema Soxhlet. A porcentagem média de compostos polifenólicos desta fibra, solúveis em etanol/cicloexano, foi de 4,86%. Os valores de extrativos solúveis em água e etanol/cicloexano também se encontram próximos a outros relatados recentemente na literatura para as fibras da *L. cylindrica* (Tanobe et al., 2005).

5.1.4. Conteúdo de Lignina

Para determinação do teor de lignina das amostras de fibras do fruto da *L. cylindrica* foi utilizado o método de Klason modificado e adaptado por Botaro (1996).

A idéia central do processo Klason é a dissolução dos constituintes presentes na estrutura das fibras lignocelulósicas. O tratamento com ácido sulfúrico concentrado é responsável pela hidrólise das ligações entre as unidades constituintes da celulose e polioses degradando resinas e outros componentes tornando-os solúveis. No caso da lignina as ligações $\alpha - O - 4$ e $\beta - O - 4$ que unem as unidades também são rompidas. A porção solúvel pode ser quantificada através de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Por outro lado, ligações mais estáveis são formadas entre C-C neste meio e a lignina não solubilizada fica altamente condensada. Devido ao grande número de ligações formadas uma porção da lignina extraída das fibras torna-se insolúvel sob estas condições.

A porção de lignina solúvel, determinada por espectrofotometria, foi de 0,81%. A porcentagem de lignina insolúvel, filtrada após maceração em meio ácido, apresentou-se em torno de 8,12%. O percentual total de lignina Klason determinada para esta fibra foi de 8,93% valor que se demonstra bem próximo a outros já relatados na literatura para as fibras do fruto da *L. cylindrica* (Tanobe et al., 2005).

5.1.5. Teor de α -celulose

O teor de α -celulose corresponde à porção da celulose de maior grau de polimerização e, portanto, de maior massa molar. Esta é caracterizada por ser insolúvel em uma solução de NaOH 17,5% representando, portanto, o teor de celulose puro de um material (Gurgel, 2008).

A porcentagem de α -celulose, presente nas fibras do fruto da *L. cylindrica*, apresentou-se em torno de 67,23% coerente com valores da literatura em torno de 60-80% (Tanobe et al., 2005).

5.1.6. Teor de Holocelulose

O teor de holocelulose corresponde, fundamentalmente, à soma das quantidades de celulose e de hemiceluloses presentes nas fibras lignocelulósicas. Este teor foi determinado pelo processo de deslignificação com clorito de sódio. Neste procedimento as fibras do fruto da *L. cylindrica* foram submetidas à reação com clorito de sódio em meio ácido com conseqüente liberação de dióxido de cloro que permite a oxidação da lignina a produtos solúveis em água. O valor encontrado para o teor de holocelulose, o qual também se apresenta próximo aos relatados na literatura (Tanobe et al., 2005), foi de 88,42%.

A Tabela V.1 apresenta os resultados obtidos para a caracterização dos constituintes presentes na microestrutura das fibras do fruto da *L. cylindrica* utilizadas nesse trabalho.

Tab. V.1: Caracterização dos constituintes presentes na microestrutura das fibras do fruto da *L. cylindrica*.

Constituintes	Teores (%)
<i>Umidade</i>	9,10
<i>Cinzas</i>	0,41
<i>Extrativos solúveis em H₂O (70°C)</i>	2,34
<i>Extrativos solúveis em etanol/cicloexano</i>	4,86
<i>Lignina Klason solúvel</i>	0,81
<i>Lignina Klason insolúvel</i>	8,12
<i>Lignina Klason Total</i>	8,93
<i>α-celulose</i>	67,23
<i>Holocelulose (α- celulose + hemiceluloses)</i>	88,42

5.2. Tratamentos de Modificação Superficial das Fibras

Para a caracterização das modificações nas fibras do fruto da *Luffa* após esterificação com os dianidridos BTDA e PMDA foram utilizadas técnicas como FTIR, TGA, DSC, MEV e EDS. As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam um esquema para a reação entre os dianidridos BTDA e PMDA e os grupos hidroxila presentes no mero celobiose formador da estrutura da celulose.

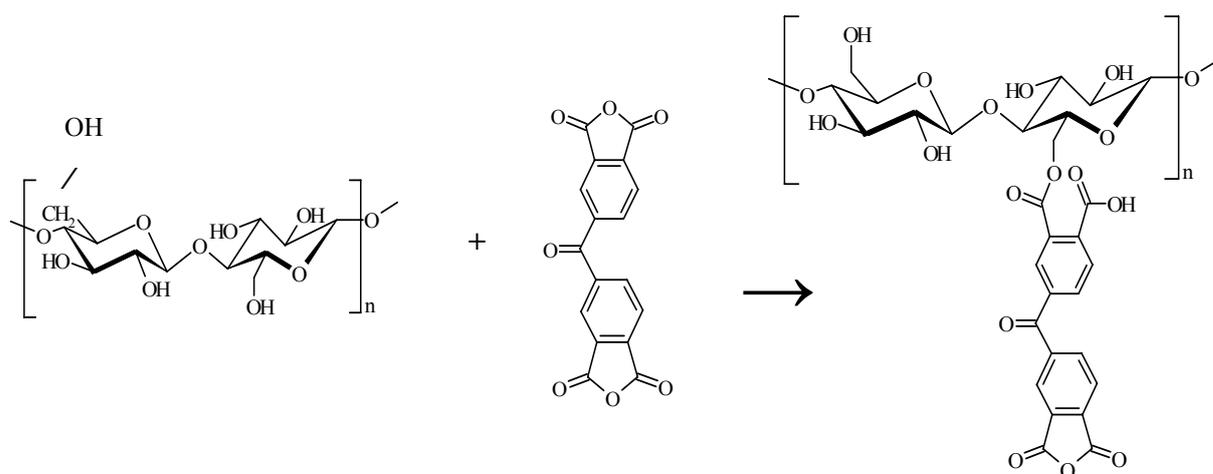


Fig. 5.1: Reação de esterificação entre o mero celobiose (formador da estrutura da celulose) e o dianidrido BTDA.

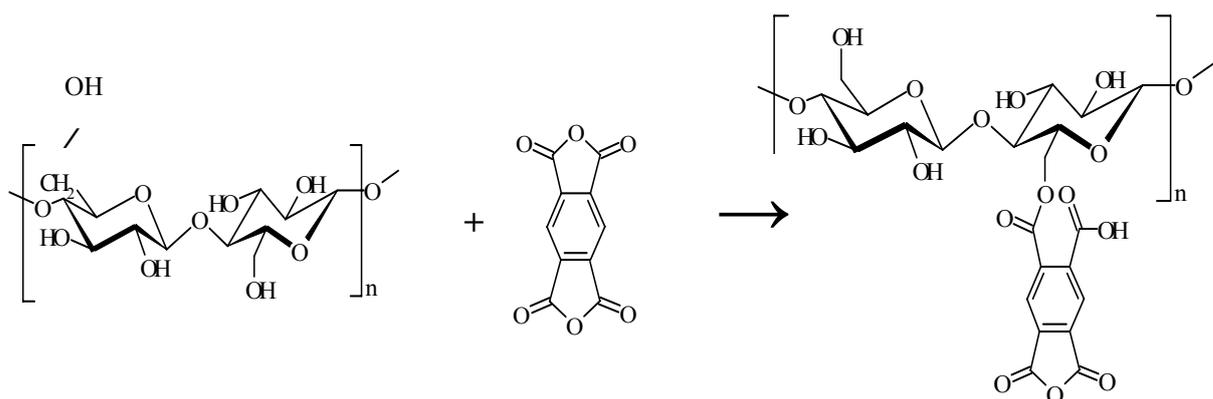


Fig. 5.2: Reação de esterificação entre o mero celobiose (formador da estrutura da celulose) e o dianidrido PMDA.

Siqueira (2006) propôs mecanismos de reação simplificados para a esterificação das fibras naturais com os dianidridos BTDA e PMDA. As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam o mecanismo de esterificação do grupo hidroxila do átomo de C₆ da unidade de anidroglicose, no mero celobiose, pelo dianidrido BTDA na presença catalítica de trietilamina.

Durante a Etapa 1 desse mecanismo os elétrons livres do oxigênio do grupo hidroxila do átomo de C₆, na unidade de anidroglicose, atacam a estrutura do dianidrido BTDA levando à ruptura do sistema π C-O. Tal fato resulta na formação de uma ligação entre o oxigênio da hidroxila da anidroglicose e o átomo de carbono da carbonila do BTDA com posterior abertura do anel do dianidrido.

Durante a etapa 2 os elétrons livres do átomo de nitrogênio na molécula de trietilamina (catalisador) atacam o hidrogênio do éster protonado. Após a formação da ligação éster entre o dianidrido e o grupo hidroxila do mero celobiose o catalisador é recuperado. Reação similar representa a esterificação com o dianidrido PMDA (Siqueira, 2006).

Pertencendo à classe dos polióis a celulose é esterificada com ácidos na presença de agentes desidratantes pela reação com anidridos ou cloretos de acila na presença ou ausência de catalisadores. A presença de três grupos reativos por unidade de anidroglicose permite a formação de mono, di ou triésteres que possuem propriedades físicas e químicas completamente distintas da celulose original. O uso de ésteres de celulose inclui fibras, filmes têxteis, membranas, entre outros (Caraschi, 1997).

As três posições disponíveis para a derivatização da celulose são os grupos hidroxila nos carbonos C₂, C₃ e C₆. As propriedades e aplicações dos derivados dependem em larga extensão do grau de substituição (DS) e da distribuição dos substituintes ao longo das cadeias, do grau de polimerização (GP) e da viscosidade das soluções (Caraschi, 1997).

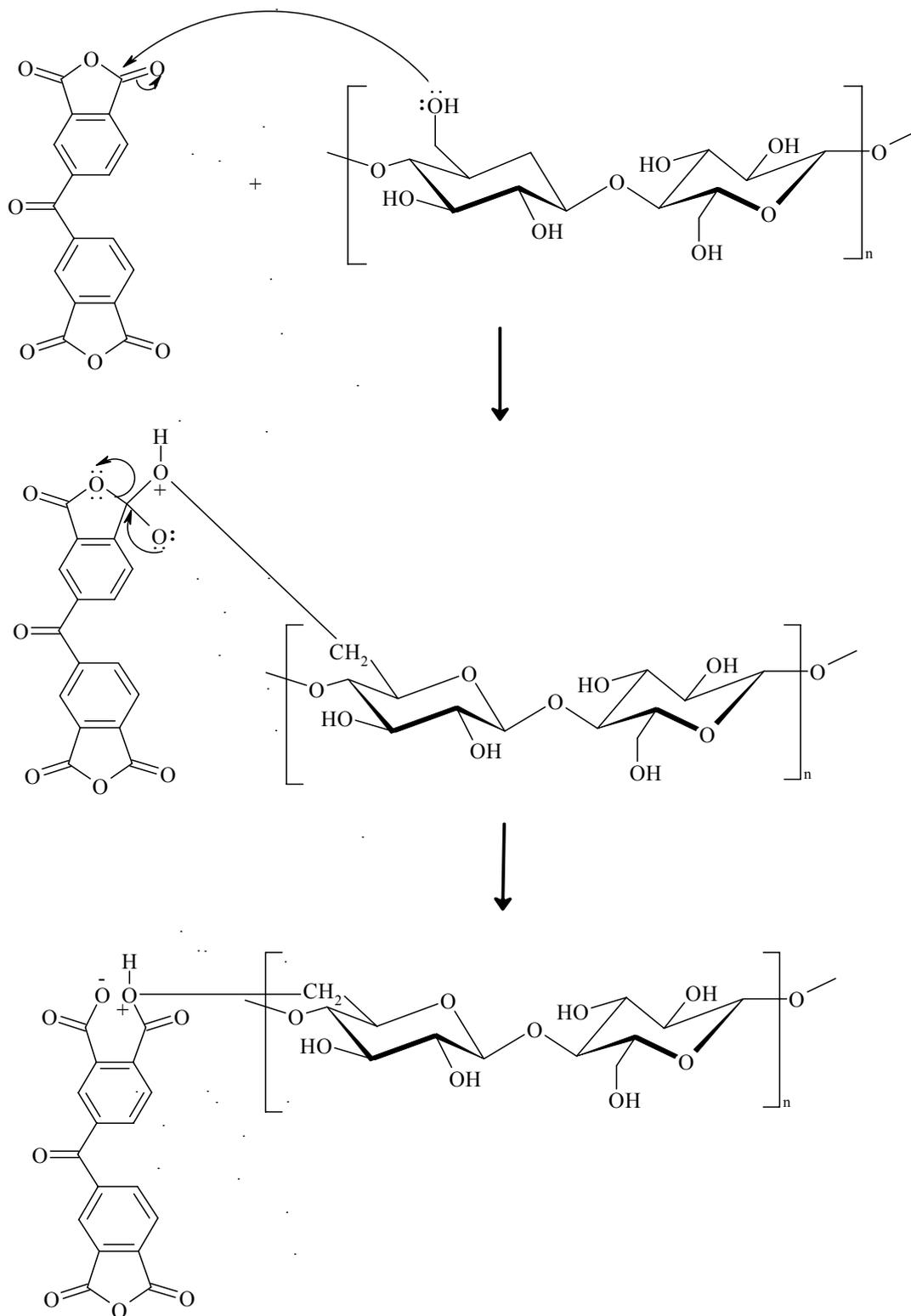


Fig. 5.3: Etapa 1 do mecanismo de reação de esterificação entre o grupo hidroxila do átomo de C₆ de uma unidade de anidroglicose, na celobiose, e o BTDA.

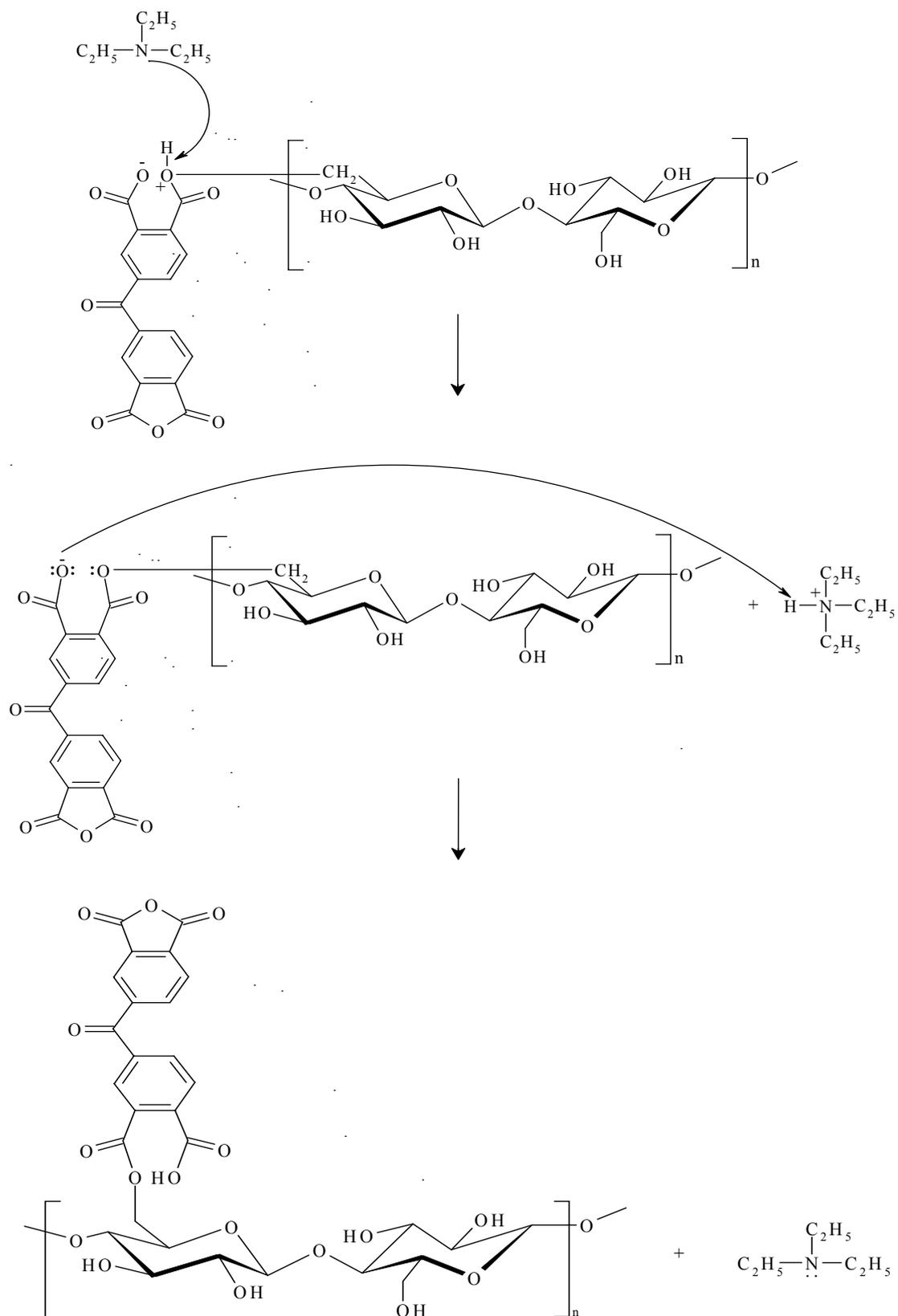


Fig 5.4: Etapa 2 do mecanismo de reação de esterificação entre o grupo hidroxila do átomo de C₆ de uma unidade de anidroglicose, na celobiose, e o BTDA.

O grau de substituição (DS) representa, portanto, o número médio de hidroxilas por unidade de anidroglicose que sofrem reações. As hidroxilas localizadas nos carbonos C₂, C₃ e C₆ das unidades de anidroglicose podem sofrer reações de esterificação sendo o grau máximo atingido DS=3 por unidade. A frequência de substituição em cada hidroxila é uma função de sua reatividade intrínseca, mas também da estrutura supramolecular da celulose e da realização em meio homogêneo ou heterogêneo.

Estudos realizados por Cromatografia Gasosa, Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C e de ¹H mostraram diferentes valores de reatividade para as constantes de velocidade relativa das hidroxilas (k₂:k₃:k₆). Análises por espectroscopia de RMN indicaram que a distribuição de substituintes é da ordem dos carbonos C₂>C₆>>C₃. A distribuição dos substituintes não é uniforme razão pela qual numa mesma molécula podem existir regiões com diferentes DS. A distribuição de substituintes é função da reatividade das hidroxilas das unidades de anidroglicose e da cristalinidade e acessibilidade que a estrutura da celulose permite aos reagentes (Caraschi, 1997).

Apesar desta esquematização do mecanismo de reação de esterificação entre o dianidrido BTDA e o mero celobiose vale a pena ressaltar que os grupos hidroxila na celulose seriam os menos acessíveis para sofrerem as reações de esterificação por estarem relacionados à formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na estrutura da fibra natural. Os grupos hidroxila presentes na estrutura das polioses e lignina seriam os de acesso relativamente mais facilitado para a ocorrência das reações de esterificação (Gurgel, 2007; Siqueira, 2006).

5.2.1. Índice de Cristalinidade (I_c)

O Índice de Cristalinidade (I_c) fornece informações sobre a proporção entre as regiões cristalinas e amorfas da celulose nas fibras lignocelulósicas (Siqueira, 2006).

Na presença de solução de NaOH os cristalitos compostos de cadeias de celulose em uma orientação paralela incorporam sódio hidratado e íons hidróxido formando álcali de celulose I. Este estado é considerado importante por ser altamente móvel e conservar a estrutura macroscópica original da celulose. A solvatação e conseqüente expansão das cadeias de celulose I, através da formação de álcali de celulose I, aumentam a mobilidade permitindo as cadeias girar sobre seu próprio eixo para produzir a estrutura típica da celulose II com orientação antiparalela (Gurgel, 2007; Ass et al., 2006).

A Figura 5.5 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras das fibras do fruto da *L. Cylindrica* natural e após tratamentos de modificação. Pode ser observado que os mesmos apresentam picos pouco definidos típicos de materiais de considerável caráter amorfo. A Tabela V.2 apresenta o I_C calculado a partir dos difratogramas com base nos trabalhos de Segal e colaboradores (1959) para celuloses nativas (Focher et al., 2001).

Tab. V.2: Índice de Cristalinidade das amostras de fibras natural e modificada.

<i>Tratamentos</i>	I_{002}	I_{am}	<i>Índice de Cristalinidade (%)</i>
Fibra natural	105,5	50,9	51,8
Extraída em etanol/cicloexano	244,2	101,6	58,4
Mercerizada	144,8	72,7	49,8
Esterificada com BTDA	64,9	31,6	51,3
Esterificada com PMDA	90,7	45,9	49,4

As fibras do fruto da *Luffa* possuem uma proporção de lignina (de aproximadamente 8,93%) e de hemiceluloses (de aproximadamente 21,2%) que constituem a porção amorfa desse material. A remoção parcial destes compostos, através de extração em etanol/cicloexano, resultou em um aumento no I_C de 51,8 na fibra natural para 58,4% na fibra extraída por solventes orgânicos.

Após extração em solventes orgânicos de polissacarídeos de baixa massa molar e de fragmentos da estrutura da lignina as fibras foram submetidas à mercerização com NaOH 2%. A reação com hidróxido permite a penetração alcalina na estrutura da celulose e promove o decréscimo de cristalinidade transformando a celulose I em celulose II o que resultou em uma redução do I_C de 58,4 para 49,8%. Durante a mercerização o álcali penetra nas fibras lignocelulósicas provocando o rearranjo do empacotamento cristalino das cadeias de celulose nativa, alinhadas em paralelo, para celulose II onde as cadeias são antiparalelas. Esta mudança é irreversível e acompanhada normalmente de um decréscimo da cristalinidade (Ass et al., 2006) e de uma redução no grau de polimerização devido à hidrólise de ligações β -glucosídicas.

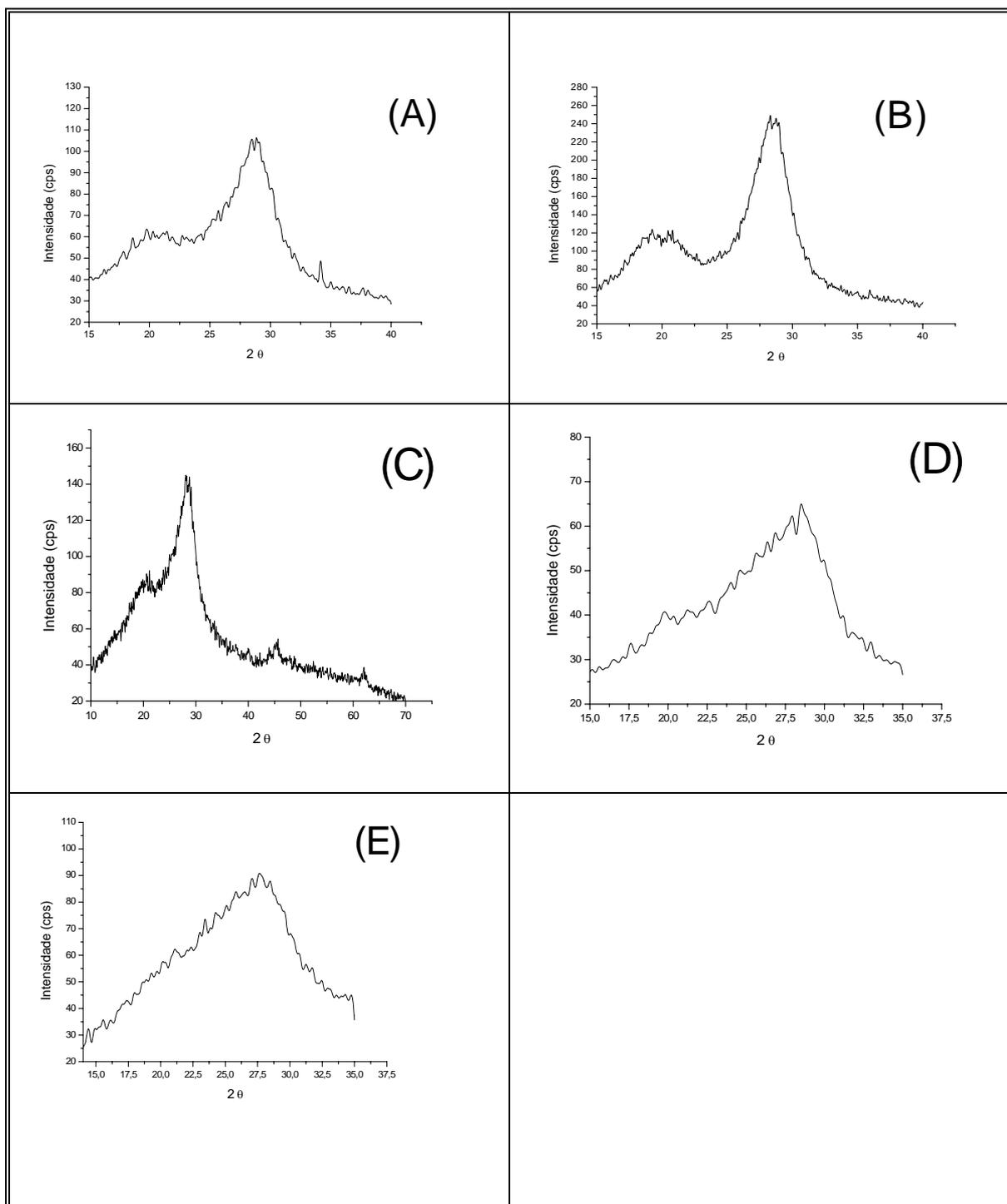


Fig. 5.5: Difractogramas de raios-X das amostras de fibras do fruto da *L. Cylindrica*: **A)** fibra natural, **B)** fibra extraída em etanol/cicloexano, **C)** fibra mercerizada em NaOH 2%, **D)** fibra esterificada com BTDA e **E)** fibra esterificada com PMDA.

Após os processos de esterificação com os dianidridos BTDA e PMDA houve apenas uma ligeira alteração no I_C das fibras. Uma justificativa seriam os parâmetros e condições empregadas nestes tratamentos que resultam na modificação apenas dos grupos hidroxila da superfície preservando a estrutura interna das fibras. Tal fato não causou modificações perceptíveis em elevada proporção no I_C como observado por outros autores na esterificação de fibras naturais lignocelulósicas com anidridos (Tserki et al., 2005; Zafeiropoulos et al., 2002).

5.2.2. Análises de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia de absorção na região do IV permitem o acompanhamento de possíveis mudanças ocorridas na estrutura das fibras naturais, após tratamentos físico-químicos, através das alterações na absorção de grupos específicos. A Figura 5.6 apresenta os espectros de absorção das amostras de fibra natural, após extração em etanol/cicloexano e mercerizada em NaOH (2%).

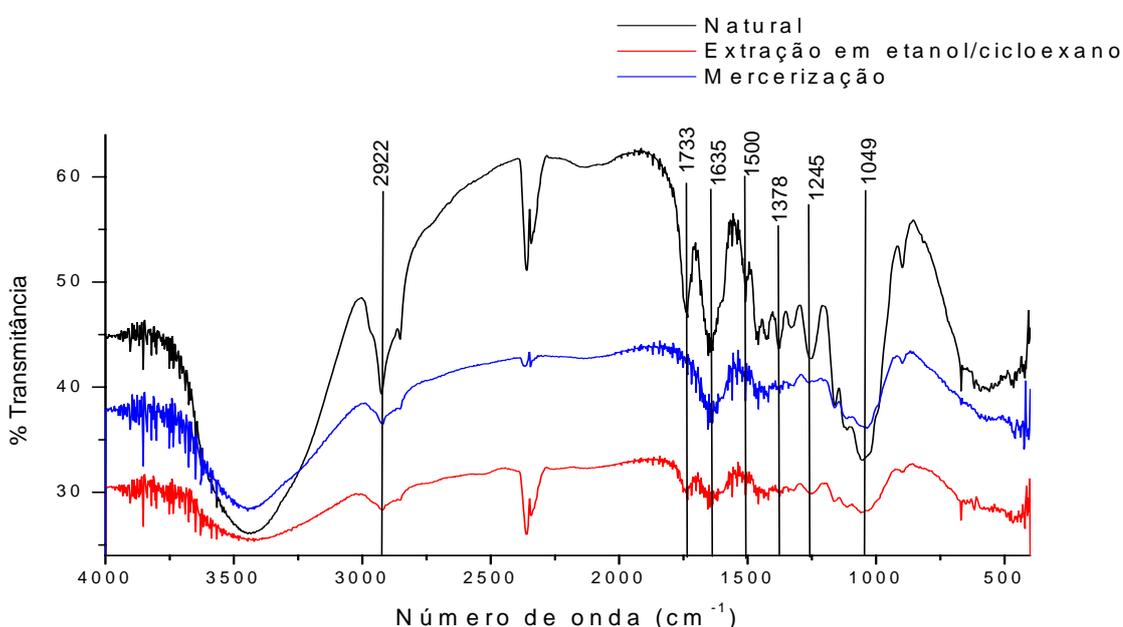


Fig. 5.6: Espectros de absorção na região do IV das amostras de fibras do fruto da *L. cylindrica* natural, após extração em etanol/cicloexano e mercerizada (NaOH 2%).

As principais diferenças entre os espectros estão apresentadas na Figura 5.6. A presença da banda de absorção na região de 1733cm^{-1} na amostra sem tratamento diminui após extração em etanol/cicloexano e desaparece após a mercerização. Esta banda de absorção é atribuída à deformação axial C=O, a grupos acetil na xilose (componente das polioses) e também a grupos químicos da lignina (Panayiotou et al., 2005; Tanobe et al., 2005). A diminuição e o desaparecimento desta banda estão relacionados à extração de polioses, fragmentos da lignina de baixa massa molar e lignanas após tratamento com a mistura de solventes orgânicos empregada. Estas polioses possuem ácido urônico em suas estruturas cuja a banda típica de carbonila encontra-se na região descrita.

Foi possível observar a diminuição da banda na região de aproximadamente 1245cm^{-1} nas amostras após extração em etanol/cicloexano e mercerizada. Esta banda é atribuída à deformação axial assimétrica de =C-O-C comuns em meios onde está presente =C-O- como em enol éter e ésteres (Siqueira, 2006). Na macromolécula de lignina existem inúmeras ligações do tipo éter (α e β - O -4) que principalmente durante o tratamento alcalino podem ser rompidas o que levaria à uma diminuição desta banda.

As bandas de absorção em aproximadamente 2922 e 1378cm^{-1} presentes na amostra sem tratamento são referentes ao estiramento e vibração de deformação C-H respectivamente (Gurgel, 2007). A diminuição considerável destas bandas após extração em etanol/cicloexano e na amostra mercerizada se deve à remoção na fibra de polissacarídeos de baixa massa molecular e de fragmentos da estrutura da lignina. Tais eventos resultam na diminuição das bandas referentes à absorção de grupos metileno.

A banda de absorção presente na fibra natural em 1635cm^{-1} é atribuída a vibrações do esqueleto aromático mais estiramento C=O e em 1049cm^{-1} ao estiramento C=O, deformação de C-O de álcoois primários e deformação de C-H aromático no plano (Gurgel, 2007). A diminuição destas bandas nas amostras após processo de extração em etanol/cicloexano e mercerização se deve a uma possível remoção de polioses e principalmente fragmentos da lignina que possuem em sua estrutura variados grupos químicos.

Ainda é possível observar diminuição nas bandas de absorção na região de 1000 a 1500cm^{-1} nas fibras tratadas com etanol/cicloexano e mercerizadas com NaOH 2% quando comparadas a mesma região na fibra natural. Esta faixa do espectro de absorção na região do IV é atribuída principalmente à absorção de compostos aromáticos presentes na estrutura da lignina (Tanobe et al., 2005; Tserki et al., 2005), a qual sofre degradação e remoção parcial com estes tratamentos.

A Figura 5.7 apresenta os espectros de absorção na região do IV para amostras das fibras após tratamentos de esterificação com os dianidridos BTDA e PMDA.

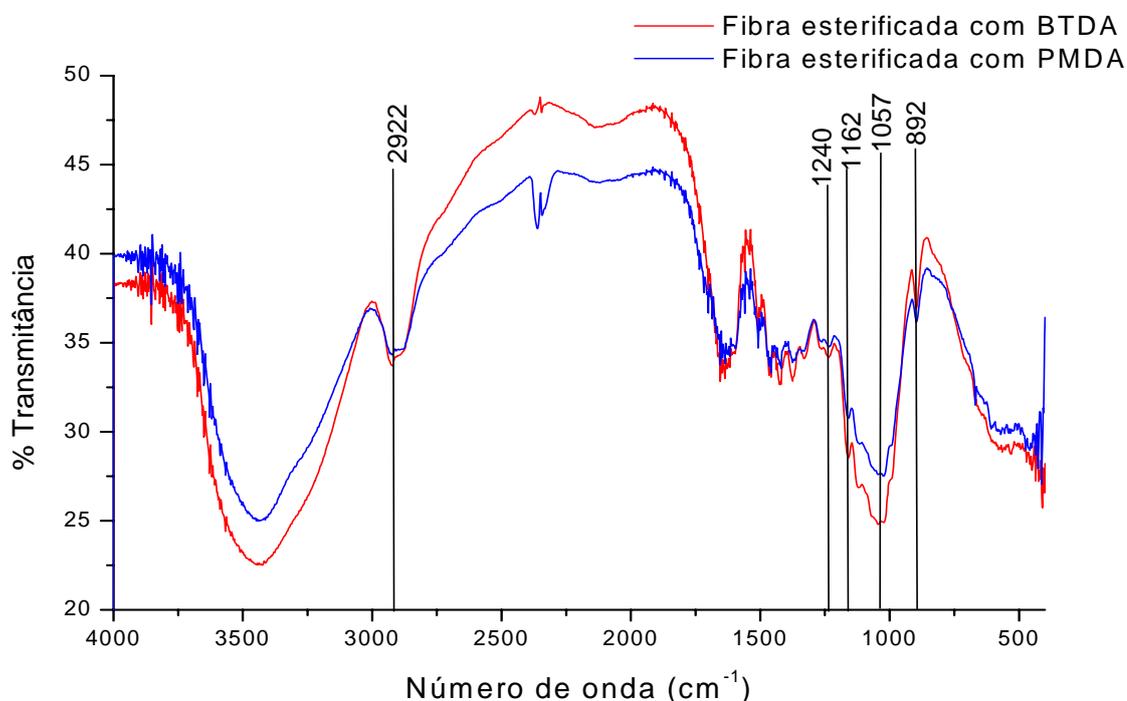


Fig. 5.7: Espectros de absorção na região do IV das amostras de fibras do fruto da *Luffa* esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA.

Com a mercerização das fibras ocorre praticamente o desaparecimento da banda em aproximadamente 1240cm⁻¹ referente à deformação axial assimétrica O=C-O-C. Esta banda reaparece após tratamentos com dianidridos BTDA e PMDA. Uma justificativa para este fato seria a incorporação deste grupo com a reação de esterificação.

Após tratamentos com BTDA e PMDA ocorrem aumentos nas bandas de absorção em aproximadamente 892cm⁻¹, quando comparadas à fibra mercerizada, atribuída ao estiramento assimétrico fora de fase de anéis aromáticos (Tanobe et al., 2005). Tal evento pode ser correlacionado a uma possível reação de esterificação da fibra e incorporação de grupos aromáticos uma vez que os mesmos estão presentes na estrutura dos dianidridos.

O pequeno aumento nos picos de absorção em 1162cm^{-1} nas amostras tratadas com BTDA e PMDA em relação à amostra de fibra mercerizada é atribuído ao estiramento C-O de grupos éster saturados incorporados após tratamentos com os dianidridos.

A intensificação das bandas em aproximadamente 2922 e 1057cm^{-1} , após tratamentos com os dianidridos BTDA e PMDA, correspondem respectivamente ao estiramento de grupos metilênicos e estiramento de grupos éster C-O-C (Gurgel, 2007) novamente oferecendo fortes indícios da ocorrência das reações de esterificação das fibras.

Siqueira (2006) observou a presença de uma banda na região de 1730cm^{-1} em amostras de sisal esterificadas com BTDA e PMDA a qual não estava presente na amostra mercerizada. Esta banda foi atribuída à deformação axial C=O dos dianidridos. Tal fato, que também seria uma evidência da reação de esterificação, pode não ter sido observado nas amostras de fibras utilizadas neste trabalho por se tratar de uma alteração bastante sutil. A nitidez do espectro nesta região poderia ser a causa da ausência desta banda nas amostras de fibras do fruto da *L. Cylindrica* após os tratamentos com BTDA e PMDA.

5.2.3. Determinação de Grupos Ácidos

A Tabela V.3 apresenta a determinação da concentração de grupos ácidos presentes nas amostras de fibras do fruto da *Luffa cylindrica* natural e após tratamentos por intermédio de titulação.

Tab. V.3: Concentração de grupos ácidos nas amostras de fibra do fruto da *L. cylindrica* natural e após tratamentos determinada por titulação.

<i>Fibra</i>	<i>Concentração (mmolg⁻¹)</i>
Natural	$1,7 \pm 0,2$
Extração em etanol/cicloexano	$1,1 \pm 0,1$
Mercerizada	$0,77 \pm 0,03$
Esterificada com BTDA	$3,3 \pm 0,2$
Esterificada com PMDA	$2,7 \pm 0,2$

Os resultados indicaram uma diminuição na concentração de grupos ácidos com extração em etanol/cicloexano e mercerização com NaOH 2%. Tal fato é devido à extração de polissacarídeos de baixa massa molecular e de fragmentos da estrutura da lignina o que levaria a uma diminuição de funções ácidas carboxílicas nas fibras com estes tratamentos.

Por outro lado, como pode ser também observado, os resultados apresentaram um aumento na concentração de grupos ácidos nas amostras das fibras após esterificação com PMDA e BTDA. Resultados semelhantes foram obtidos por Corti et al. (2004) que promoveu reações de modificação em fibras de celulose com anidrido succínico usando como solvente a piridina. Neste procedimento foi determinada uma concentração de grupos ácidos de $3,4 \times 10^{-3} \text{ molg}^{-1}$ de funções carboxílicas na celulose modificada. Siqueira (2006) que promoveu reações de modificação em fibras de sisal com BTDA e PMDA, usando trietilamina como catalisador, também constatou aumento de funções ácidas nas fibras após tratamentos de esterificação com estes dianidridos sendo obtida uma concentração de $2,67 \times 10^{-3}$ e $2,25 \times 10^{-3} \text{ molg}^{-1}$ de funções ácidas respectivamente com relação a $1,36 \times 10^{-3} \text{ molg}^{-1}$ na fibra de sisal natural.

As fibras esterificadas com BTDA apresentaram ainda maior concentração de grupos ácidos por grama de fibra modificada quando comparadas com as esterificadas com PMDA. Este fato pode ser justificado pela maior compatibilidade, reatividade e estrutura apresentada pelo BTDA com relação à superfície das fibras da *Luffa*.

5.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 5.8 apresenta as curvas de TG e DTG para as fibras natural, após extração em etanol/cicloexano e mercerizada. As curvas TG apresentaram perfis de perda de massa semelhantes em toda a sua extensão.

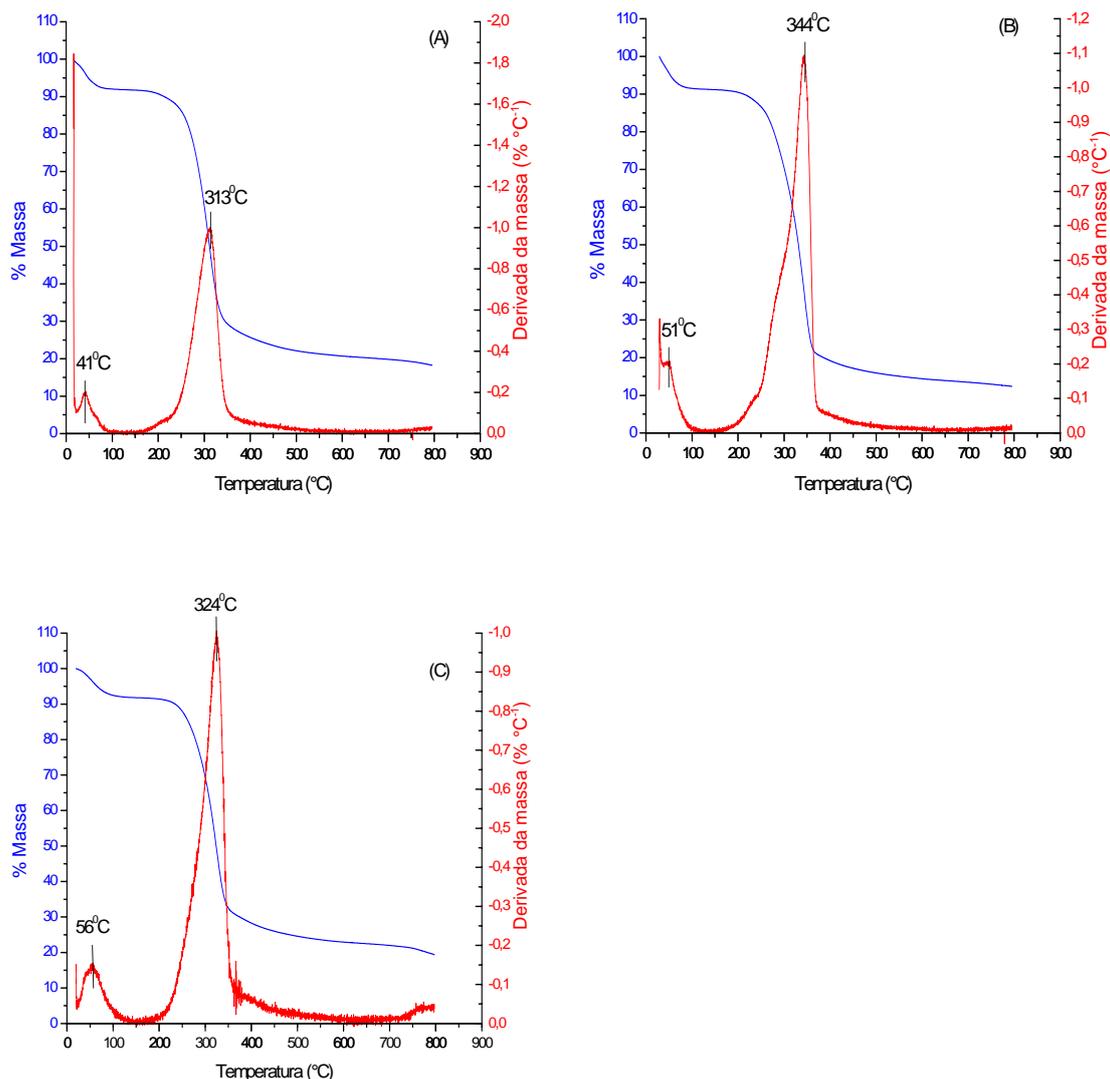


Fig. 5.8: Curvas TG e DTG de amostras das fibras obtidas com velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e sob atmosfera de N_2 para a fibra natural (A), extraída em etanol/cicloexano (B) e mercerizada (NaOH 2%) (C).

As curvas de DTG para a fibra natural, após extração em etanol/cicloexano e mercerizada em NaOH 2% apresentaram picos iniciais de perda de massa com máximo em 41, 51 e 56°C respectivamente e com estabilização em 100°C . Estes picos referem-se a perdas de umidade absorvida de 7,9, 8,5 e 7,6% para a fibra natural, após extração em etanol/cicloexano e mercerização respectivamente. A ligeira maior absorção de umidade da fibra extraída em etanol/cicloexano quando comparada à fibra natural é devida à remoção de extrativos como terpenos, óleos voláteis, compostos aromáticos (aldeídos, ácidos, álcoois, flavanóides, etilbenos, quinonas e taninos), ácidos graxos, ceras, álcoois de cadeia longa,

esteróides, etc, que num primeiro estágio de degradação provocam o aparecimento de poros na estrutura das fibras onde podem ser armazenadas moléculas de água.

A menor absorção de umidade apresentada pela fibra mercerizada pode ser justificada pela remoção de polioses sendo as mesmas uma das maiores responsáveis pela absorção de umidade nas fibras naturais (Siqueira, 2006).

A fibra natural apresentou um segundo pico de decomposição com máximo em 313°C atribuído à despolimerização, desacetilação e desidratação de hemiceluloses e quebra de ligações α e β -aril-aquil-éter de lignina com estabilização em 496,5°C e perda em massa de 78%. As amostras de fibra após extração em etanol/cicloexano e mercerização apresentaram picos de decomposição principal com máximo em 344 e 324°C e estabilização em 496,9 e 503,5°C respectivamente. A mudança na composição da fibra após extração em etanol/cicloexano em relação à fibra natural levou a um aumento da temperatura principal de decomposição de 313 para 344°C atribuída à remoção de extrativos pelos solventes orgânicos. Como resultado desta remoção as fibras extraídas degradam em temperaturas mais altas com perda em massa de 84%. Após processo de mercerização o pico principal é deslocado para 324°C com perda em massa de 75,5% devido a uma degradação na estrutura da fibra com o tratamento alcalino o que facilita o posterior processo de perda de massa deslocando-o para temperaturas mais baixas.

Após 600°C foi possível observar perdas em massa de aproximadamente 81,3, 85,6 e 79,7% para as fibras natural, extraída e mercerizada respectivamente. Estes resíduos estão relacionados à permanência de C da estrutura das fibras em virtude do processo de pirólise sob atmosfera inerte (N₂) destas estruturas lignocelulósicas.

A Figura 5.9 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para as fibras após tratamento alcalino e esterificação com os dianidridos BTDA e PMDA.

As fibras esterificadas com BTDA e PMDA apresentaram um primeiro pico de perda de massa de 51 e 50°C com estabilização em 100°C e com perda em massa de 6,4 e 6,9% respectivamente nas curvas de DTG. O ligeiro menor percentual de perda de umidade das fibras esterificadas, quando comparado às fibras natural, extraída em etanol/cicloexano e mercerizada, pode ser atribuído ao maior caráter hidrofóbico adquirido pelas fibras tratadas com PMDA e BTDA em virtude da reação de esterificação.

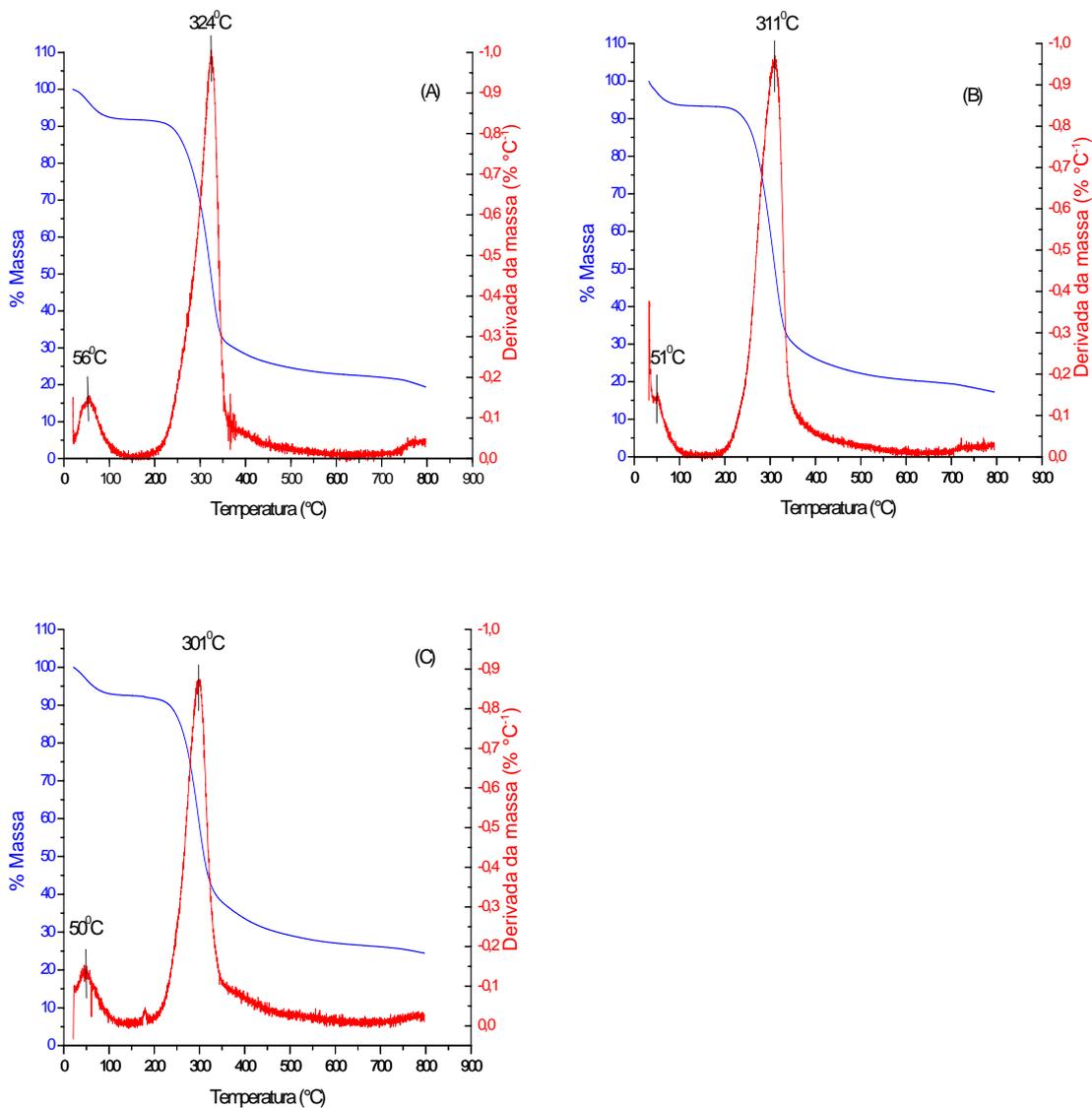


Fig. 5.9: Curvas TG e DTG obtidas com velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e sob atmosfera de N_2 para amostras de fibras: mercerizada (NaOH 2%) (A), esterificadas com BTDA (B) e PMDA (C).

Os picos principais de perda de massa apresentaram-se com máximo em 301°C , estabilização em $513,3^{\circ}\text{C}$ e com 71,2% em perda de massa para a amostra esterificada com PMDA e em 311°C com estabilização em 473°C e 75% de perda de massa para a amostra esterificada com BTDA. Em ambos os casos foram observados que as amostras esterificadas são ligeiramente mais estáveis termicamente quando comparadas às amostras de fibra natural e após extração em etanol/ciclohexano por apresentarem em temperaturas similares menores percentuais de perda em massa mesmo havendo substituição de ligações C-C por

C-O. Resultado semelhante foi obtido por Siqueira (2006) que determinou que as amostras de fibras de sisal naturais apresentaram maior perda de massa que as amostras de sisal mercerizadas e esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA. Este fato é justificado pela remoção de extrativos pelos solventes orgânicos e de polioses e fragmentos da lignina com a mercerização, antecedentes ao tratamento de esterificação, as quais sofrem degradações térmicas nesta faixa de temperatura tornando as fibras modificadas após estes tratamentos mais estáveis termicamente. Outro fator que contribui para a maior estabilidade das fibras esterificadas seria a incorporação de anéis aromáticos da estrutura dos dianidridos BTDA e PMDA nestas fibras modificadas superficialmente que são relativamente estáveis por possuírem somente ligações C-C e C=C.

Após temperatura de 600°C foram observadas perdas em massa de 79,5 e 72,9% para as amostras esterificadas com BTDA e PMDA respectivamente. Foi possível constatar que a fibra esterificada com BTDA apresentou estabilidade térmica próxima a mercerizada nesta faixa de temperatura. O menor percentual apresentado pela amostra esterificada com PMDA pode ser justificado provavelmente pela incorporação de anéis aromáticos com a modificação que deixam resíduos da pirólise após temperatura de 600°C aumentando o teor de C nestes resíduos.

5.2.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 5.10 apresenta as curvas obtidas por DSC para as amostras das fibras natural, após extração em etanol/cicloexano e mercerizada com NaOH 2%. Através destas curvas foi possível observar que todas as amostras apresentaram um pico endotérmico em aproximadamente 100°C referente à perda de umidade em virtude do caráter hidrofílico natural das fibras lignocelulósicas. Eventos de perda de massa nesta faixa de temperatura também foram observados nas curvas de TG e DTG.

A fibra não tratada apresentou um pico endotérmico em aproximadamente 330°C atribuído à despolimerização, desacetilação e desidratação de hemiceluloses e quebra de ligações α - e β -aril-aquil-éter de lignina (Gurgel, 2007). O pico exotérmico presente na fibra natural, em aproximadamente 360°C, é atribuído à decomposição da celulose e quebra de ligações C-C entre as unidades estruturais da lignina conduzindo a reações de descarbonilação e descarboxilação. O pico exotérmico em 400°C é referente à pirólise da lignina.

A amostra mercerizada apresentou uma diminuição no pico de degradação em aproximadamente 400°C atribuído à pirólise da lignina devido à remoção de fragmentos dessa estrutura com o tratamento alcalino em NaOH 2%. A amostra extraída em solventes orgânicos e a mercerizada apresentaram picos exotérmicos em aproximadamente 325°C atribuídos a eventos de decomposição da celulose em 1,6-anidroglicose (Siqueira, 2006).

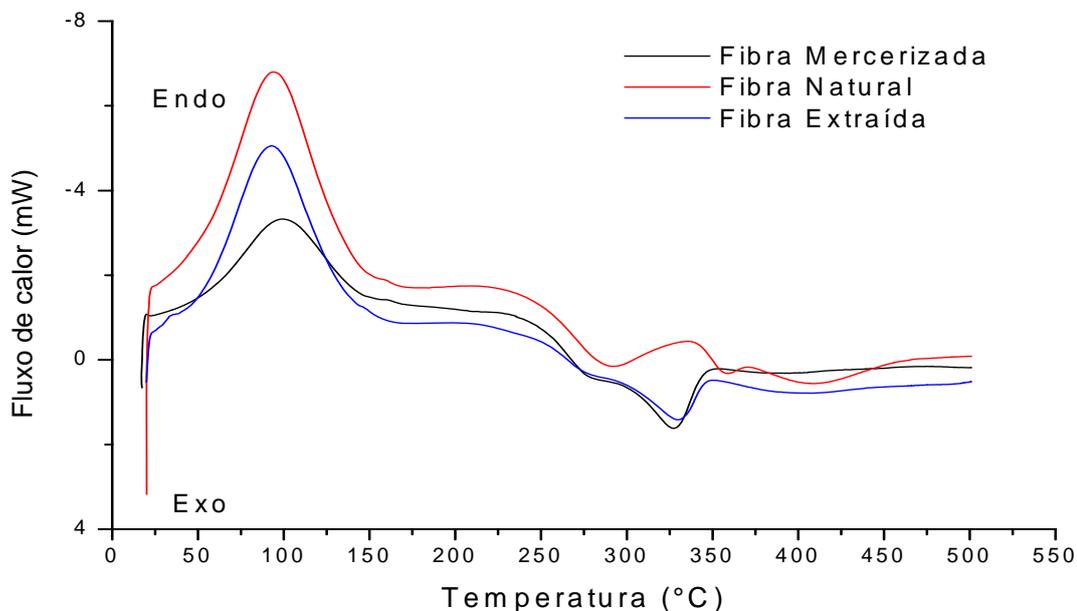


Fig. 5.10: Curvas de DSC obtidas com velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e sob atmosfera de N_2 para a fibra natural, extraída em etanol/cicloexano e mercerizada (NaOH 2 %).

A Figura 5.11 apresenta as curvas de DSC após tratamentos das fibras com solução alcalina (mercerização), e com os dianidridos BTDA e PMDA. Foi verificado que as amostras esterificadas apresentaram picos endotérmicos, que podem estar relacionados com perdas iniciais de massa observadas nas análises de TGA, em aproximadamente 53 e 57°C para a esterificada com PMDA e BTDA respectivamente. Estas temperaturas são inferiores quando comparadas às temperaturas de transição das amostras de fibras natural, após extração em etanol/cicloexano e mercerizada. Tal fato pode ser correlacionado à permanência de solvente residual utilizado na esterificação destas fibras o que ocasionou uma diminuição na temperatura de volatilização. A amostra tratada com PMDA apresentou um pequeno pico endotérmico em aproximadamente 185°C que pode estar associado à degradação de alguma impureza presente na fibra, em virtude da reação de esterificação, como, por exemplo, resíduos do dianidrido. As amostras após tratamentos com PMDA e

BTDA apresentaram picos endotérmicos em aproximadamente 300 e 320°C respectivamente atribuídos à degradação da celulose.

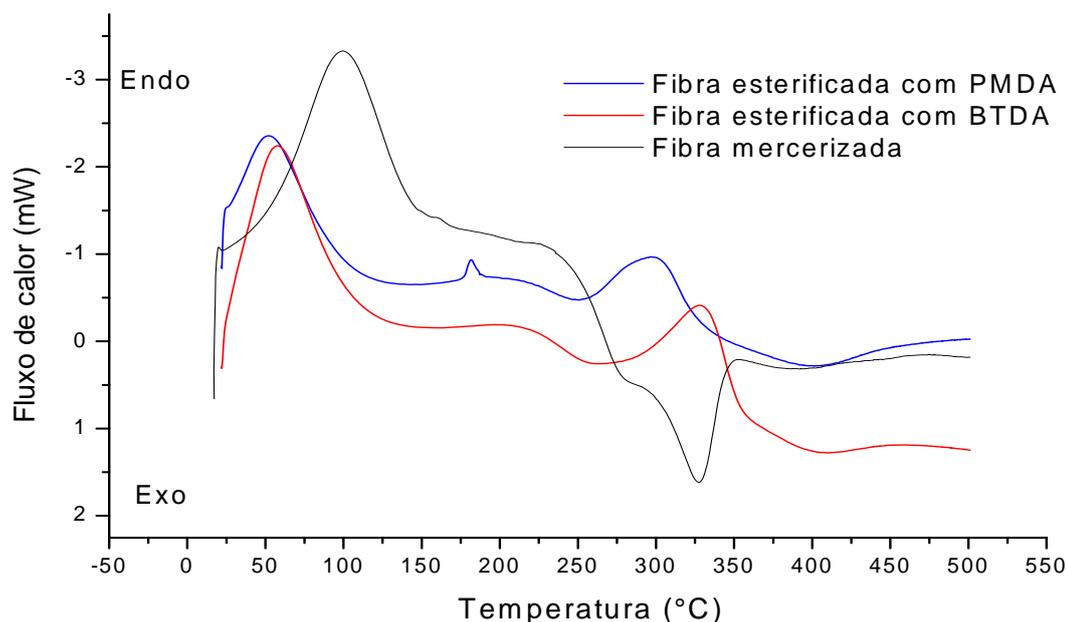


Fig. 5.11: Curvas de DSC sob atmosfera de N₂ e velocidade de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ para as fibras mercerizada e esterificadas com BTDA e PMDA.

5.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.12 apresenta as micrografias obtidas por MEV, sob diferentes ampliações, das fibras do fruto da *Luffa cylindrica* natural. Pode ser observada a natureza fibrosa e considerável rugosidade na superfície destas fibras. Em geral, as fibras lignocelulósicas se apresentam recobertas por uma camada superficial rica em gorduras e ceras, além de sólidos incrustados sob a forma de sais (Gurgel, 2007).

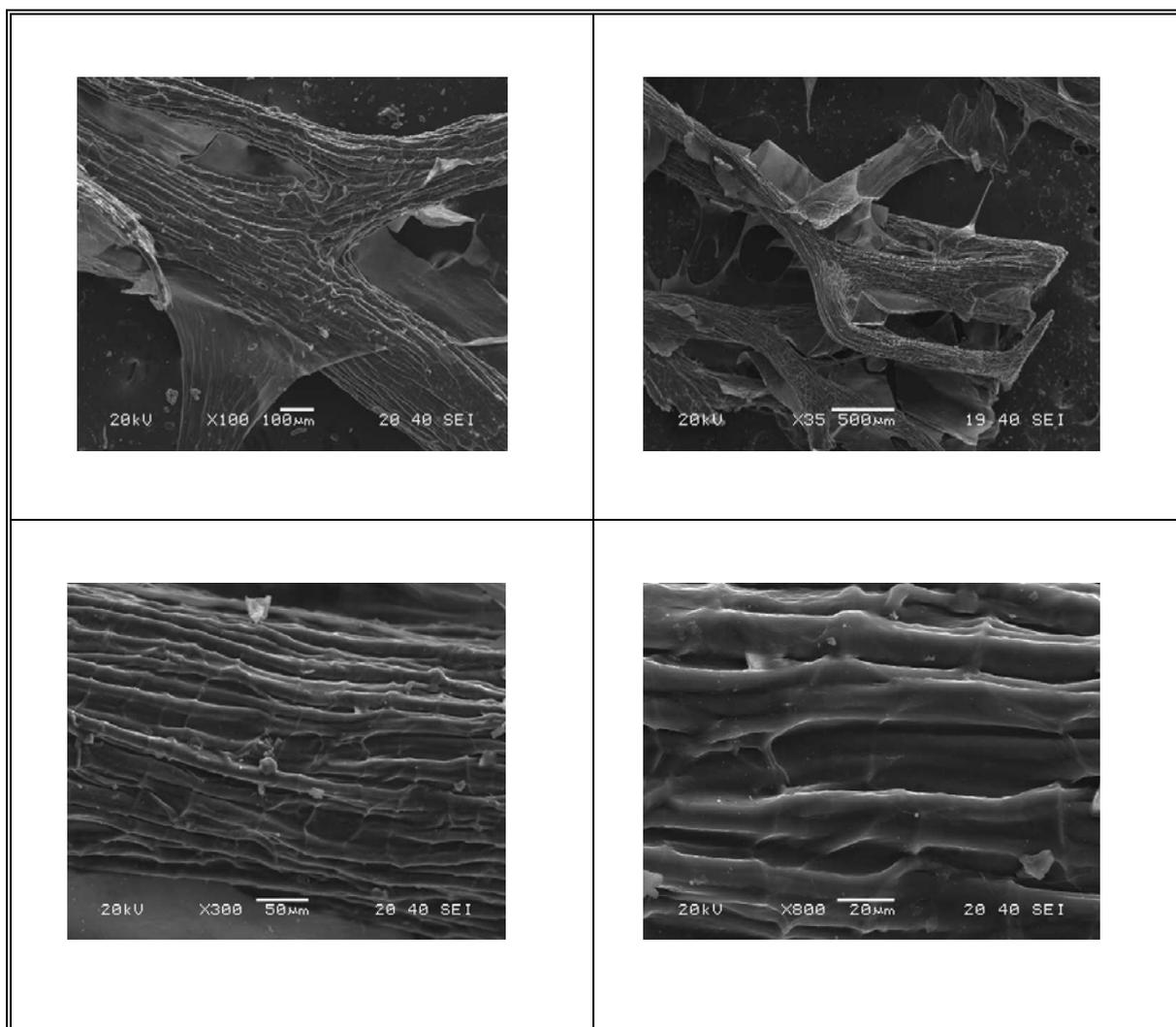


Fig. 5.12: Micrografias das fibras do fruto da *Luffa* natural obtidas por MEV sob diferentes ampliações.

As micrografias obtidas após tratamento de extração em etanol/ciclohexano apresentaram-se com menor rugosidade e com menor teor de sólidos incrustados aderidos superficialmente. Também foi observada uma maior homogeneidade em sua superfície, quando comparada à fibra natural, confirmando a remoção de gorduras, ceras e principalmente de extrativos após tratamento com esta mistura de solventes orgânicos.

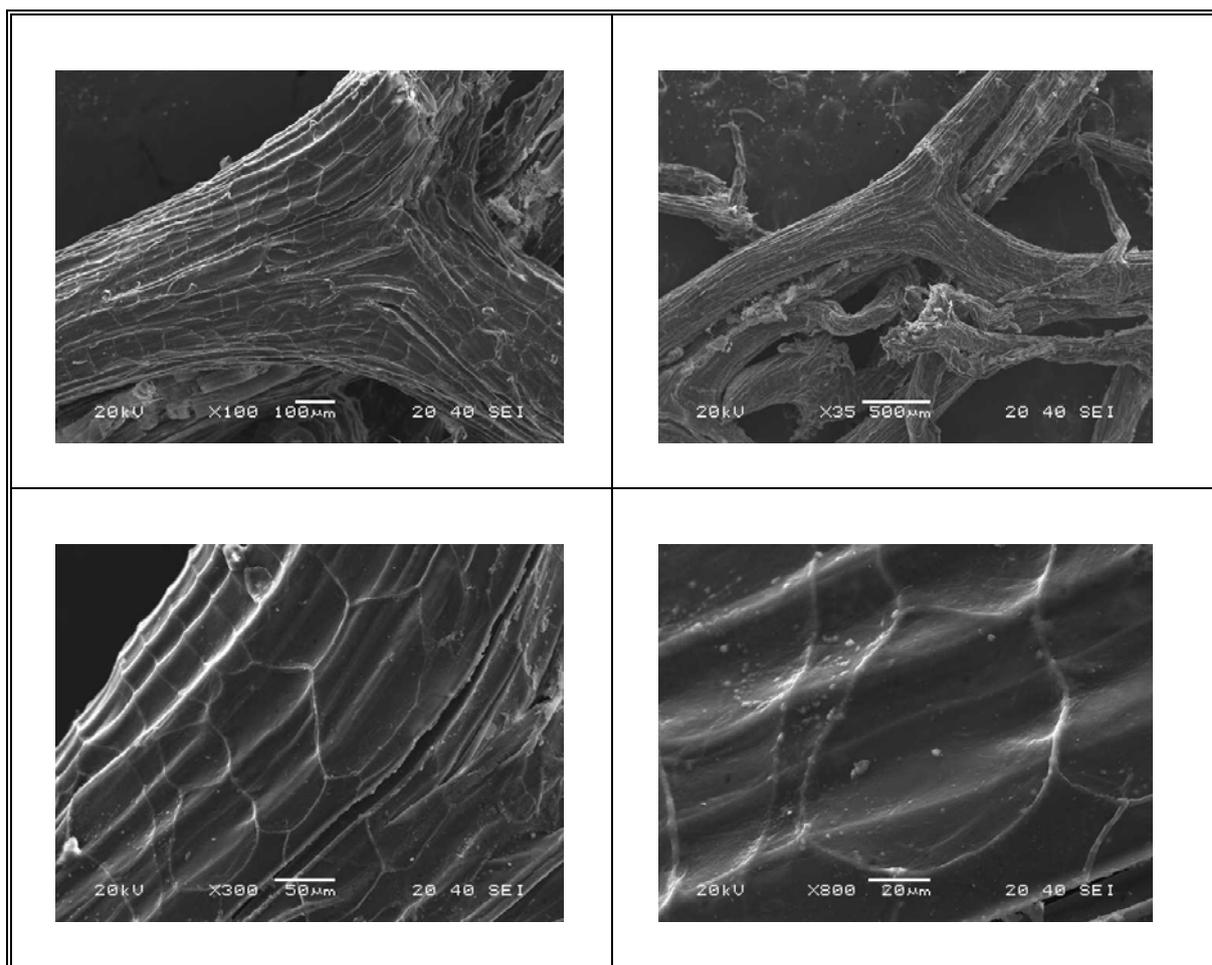


Fig. 5.13: Micrografias das fibras após extração em etanol/cicloexano obtidas por MEV sob diferentes ampliações.

A Figura 5.14 apresenta as micrografias obtidas por MEV, após tratamento de mercerização, onde também foi possível observar a remoção de material incrustado da superfície das fibras. Apesar da alteração na microestrutura, incluindo uma mudança de celulose I com orientação paralela para celulose II antiparalela, não foi constatada destruição na integridade superficial das microfibras nas condições utilizadas. Este fato é de considerável importância visto que poderia ocasionar indesejável redução de resistência mecânica comprometendo a utilização da fibra como reforço. Também foi observada uma menor rugosidade quando comparada à fibra natural e uma ligeira desagregação dos feixes fibrosos. Trabalhos relatados na literatura constataram, através de micrografias obtidas por MEV, que estas fibras já se apresentam bastante afetadas superficialmente após tratamentos com soluções alcalinas de NaOH nas concentrações de 5 e 10% (Sydenstricker et al., 2003).

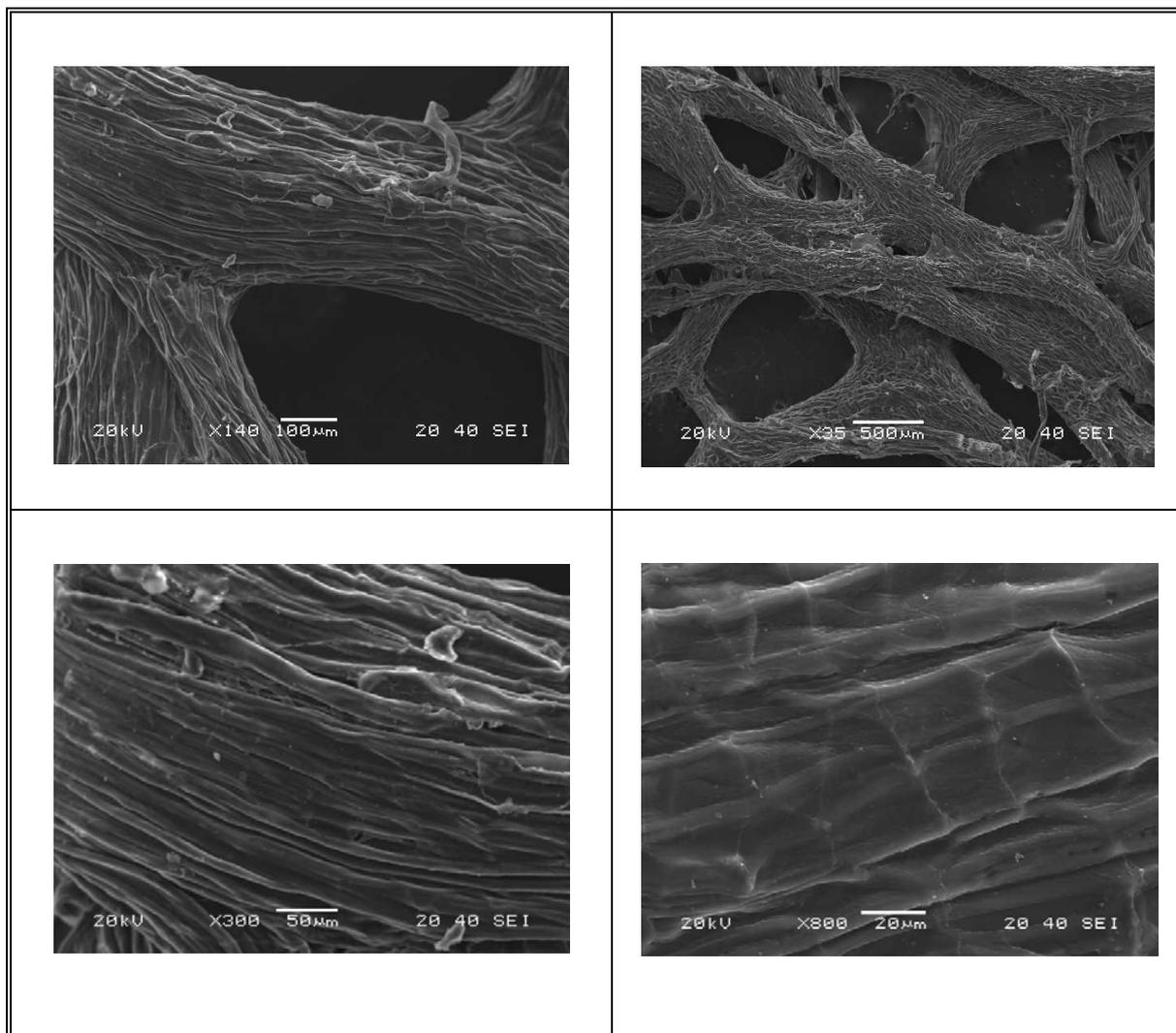


Fig. 5.14: Micrografias obtidas por MEV, sob diferentes ampliações, das fibras do fruto da *L. cylindrica* após mercerização em NaOH 2%.

As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam as micrografias das fibras após tratamentos de esterificação com os dianidridos BTDA e PMDA. Pode ser observado que estes tratamentos mantêm a integridade fibrosa natural da estrutura lignocelulósica ao contrário de outros tratamentos superficiais de modificação como, por exemplo, com metacrilamida onde é possível visualizar através de MEV que as fibras se apresentam bastante degradadas superficialmente (Tanobe et al., 2005). Também foi possível verificar, assim como na fibra natural, que os feixes fibrosos apresentam rugosidade em sua superfície o que poderia contribuir para uma melhor molhabilidade e adesividade destas fibras modificadas superficialmente pela matriz polimérica.

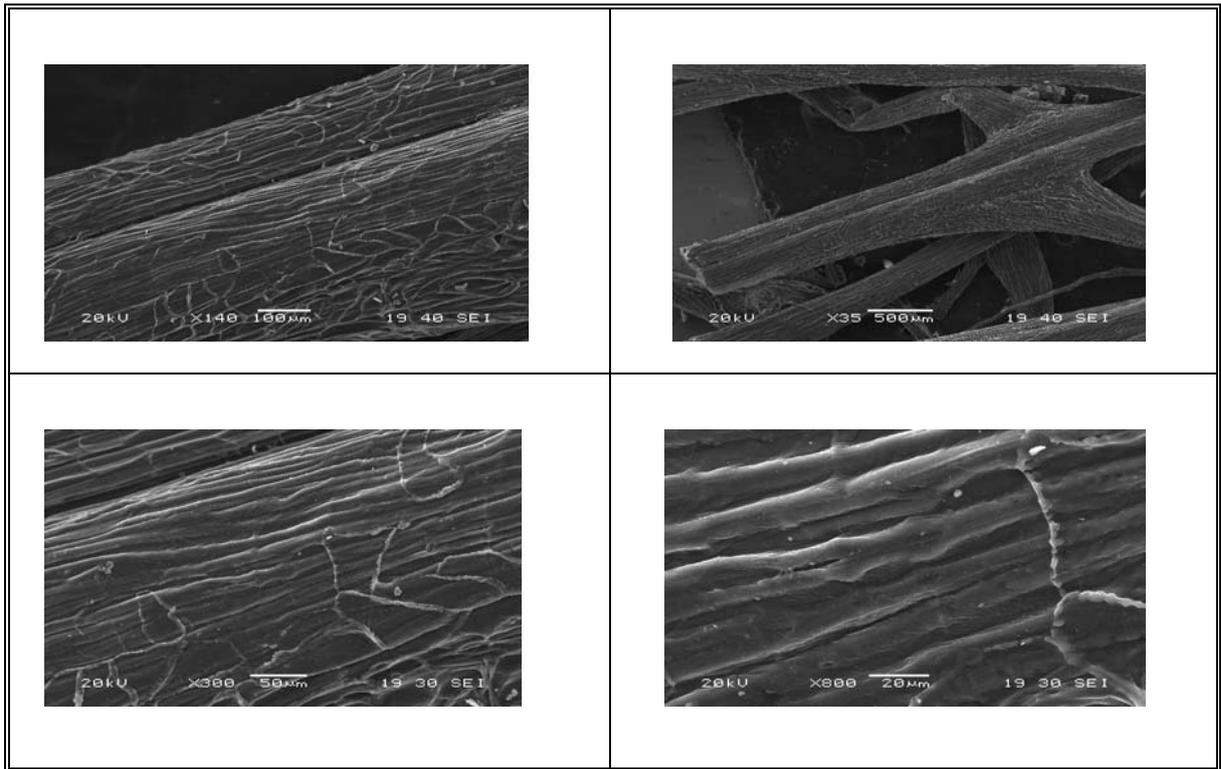


Fig. 5.15: Micrografias obtidas por MEV, sob diferentes ampliações, para as fibras do fruto da *Luffa* após esterificação com BTDA.

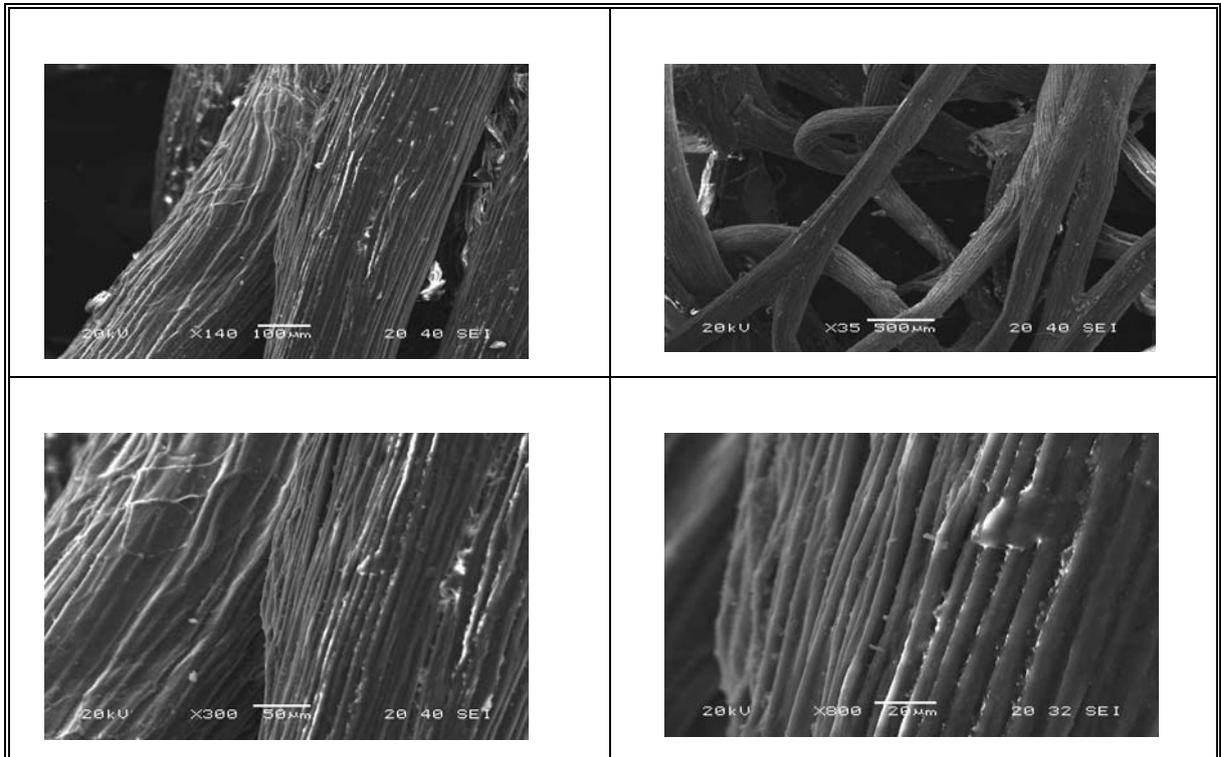


Fig. 5.16: Micrografias obtidas por MEV, sob diferentes ampliações, para as fibras do fruto da *Luffa* após esterificação com PMDA.

5.2.7. Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS)

As Tabelas seguintes apresentam os resultados das microanálises obtidas por EDS para as fibras antes e após tratamentos de extração em solventes orgânicos, mercerização e esterificação com os dianidridos BTDA e PMDA. A microanálise da superfície da fibra natural apresentou uma considerável heterogeneidade, com vários íons metálicos como K, Ca, Zn e Mg e seus contra-íons que se encontram presentes, em geral, aderidos a estas superfícies na forma de seus respectivos sais.

Tab. V.4: Microanálise por EDS das fibras do fruto da *Luffa* natural.

<i>Elemento</i>	<i>% em massa</i>	<i>% atômica</i>
<i>O</i>	31,85	51,51
<i>Mg</i>	11,77	12,53
<i>P</i>	6,38	5,33
<i>S</i>	3,50	2,83
<i>Cl</i>	4,09	2,99
<i>K</i>	23,12	15,30
<i>Ca</i>	7,57	4,89
<i>Zn</i>	11,72	4,64
<i>Total</i>	100	100

A Tabela V.5 apresenta o resultado das microanálises por EDS das fibras do fruto da *Luffa* após extração em etanol/cicloexano. Com o processo de lavagem em água destilada e subsequente extração em solventes orgânicos foi possível observar uma menor heterogeneidade com a remoção de cátions metálicos, em relação à fibra natural, devido à solubilização e retirada de seus respectivos sais.

Tab. V.5: Microanálise por EDS das fibras do fruto da *Luffa* após extração com etanol/cicloexano.

<i>Elemento</i>	<i>% em massa</i>	<i>% atômica</i>
<i>O</i>	19,75	37,24
<i>Cl</i>	19,96	16,98
<i>K</i>	22,16	17,10
<i>Ca</i>	38,13	28,69
<i>Total</i>	100	100

A microanálise por EDS das fibras do fruto da *Luffa* após mercerização com solução alcalina (NaOH 2%) mostrou a presença do elemento sódio (Na) em quantidades elevadas. Este fato é devido ao tratamento alcalino ter ocasionado a incorporação desta espécie química que mesmo após sucessivas lavagens com água destilada se apresentou aderida às fibras. Resultado semelhante foi obtido por Siqueira (2006) que realizou tratamento de mercerização com NaOH 2% em fibras de sisal para posterior esterificação com os dianidridos BTDA e PMDA.

Tab. V.6: Microanálise por EDS das fibras do fruto da *Luffa* mercerizadas (NaOH 2 %).

<i>Elemento</i>	<i>% em massa</i>	<i>% atômica</i>
<i>O</i>	24,62	38,06
<i>Na</i>	32,92	35,43
<i>K</i>	19,48	12,32
<i>Ca</i>	22,99	14,19
<i>Total</i>	100	100

As Tabelas V.7 e V.8 apresentam as análises por EDS das fibras esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA após mercerização. Como também foi observado, após tratamentos de extração em solventes orgânicos e mercerização, a superfície das fibras esterificadas se apresentam com uma menor heterogeneidade superficial em relação à fibra natural.

Tab. V.7: Microanálise por EDS das fibras do fruto da *Luffa* após esterificação com BTDA.

<i>Elemento</i>	<i>% em massa</i>	<i>% atômica</i>
<i>O</i>	15,40	20,22
<i>F</i>	42,50	46,99
<i>Na</i>	27,51	25,14
<i>Ca</i>	14,59	7,65
<i>Total</i>	100	100

Tab. V.8: Microanálise por EDS das fibras do fruto da *Luffa* após esterificação com PMDA.

<i>Elemento</i>	<i>% em massa</i>	<i>% atômica</i>
<i>O</i>	25,18	35,38
<i>Na</i>	59,83	58,49
<i>Mn</i>	14,98	6,13
<i>Total</i>	100	100

Apesar de não ter sido quantificado, devido ao tratamento de metalização com carbono antes das análises por MEV e EDS, durante a obtenção do espectro por EDS o pico referente à presença de carbono apresentou-se mais pronunciado após os tratamentos de esterificação em relação aos tratamentos de extração em solventes orgânicos e mercerização. Tal fato pode ser justificado pela mudança na estrutura das fibras com quebra de ligações e fragmentação após tratamentos de extração em etanol/cicloexano e mercerização. Com a posterior reação de esterificação ocorre novamente um aumento na concentração de carbono devido à presença deste elemento na estrutura dos dianidridos BTDA e PMDA que são incorporados à fibra como também foi observado através de alterações em bandas específicas de absorção de grupos metileno por FTIR.

5.3. Caracterização da Matriz Termorrígida Estervinílica e dos Compósitos de Matriz Estervinílica Reforçados com as Fibras do Fruto da *L. cylindrica* Natural e após Modificações

No intuito de caracterizar a matriz utilizada na preparação dos materiais compósitos foram realizadas análises de FTIR, para estudo da estrutura do termorrígido estervinílico, análises de TG-DTG, para averiguação da estabilidade térmica e análises de DSC para avaliação das temperaturas de transições nas amostras.

A caracterização dos compósitos preparados a partir da matriz estervinílica e das fibras do fruto da *L. cylindrica* foi realizada através de análises térmicas (TG-DTG e DSC), ensaio de absorção de água e testes mecânicos padronizados (ensaio termomecânico dinâmico, ensaio físico de tração e ensaio físico de impacto Charpy com entalhe). As superfícies de fratura dos corpos de prova padronizados, após testes físicos de impacto Charpy com entalhe e tração, foram analisadas por intermédio de MEV. Os resultados obtidos nestas análises se encontram descritos na seqüência.

5.3.1. Determinação da Variação de Densidade Volumétrica

No preparo dos CMP foi utilizada uma proporção de fibras que possibilitasse a obtenção de corpos moldáveis, consolidados, livres de rachaduras, trincas, excesso de bolhas e porosidade. Tal proporção foi fixada em 15% o que ocasionou uma redução na densidade volumétrica de aproximadamente $1,33\text{gcm}^{-3}$ da matriz para $0,715\text{gcm}^{-3}$ no material compósito reforçado com as fibras do fruto da *L. cylindrica* natural e após modificações superficiais. Essa diminuição de 46,2% na densidade dos compósitos é extremamente significativa e abre enormes perspectivas para o emprego deste material em aplicações que necessitam de leveza e desempenho.

5.3.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) do termorrígido estervinílico

A Figura 5.17 apresenta o espectro e as principais bandas de absorção na região do IV do termorrígido estervinílico obtido após prensagem da amostra pulverizada na forma de pastilhas de KBr. A Tabela V.9 apresenta as possíveis atribuições para estas bandas.

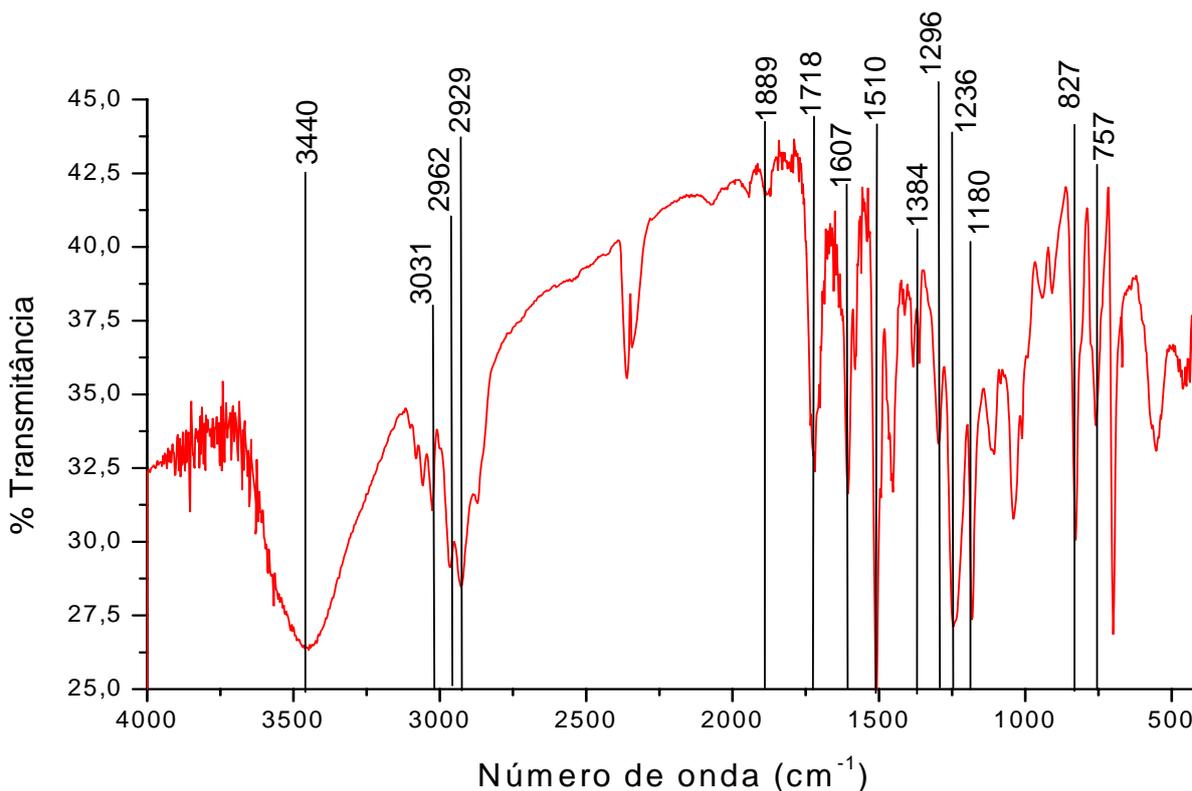


Fig. 5.17: Análise por espectroscopia de absorção na região do IV do termorrígido estervinílico.

Como resultado da reação de reticulação as bandas de absorção referentes às vibrações que são características de duplas ligações C=C em 1635 e 940cm⁻¹ não apareceram no espectro do termorrígido curado sendo observada apenas uma fraca absorção desta estrutura em aproximadamente 1384cm⁻¹. A reação de reticulação do termorrígido estervinílico ocorre por meio das duplas ligações terminais C=C na estrutura da cadeia do oligômero dimetacrilato, as quais são consumidas durante a cura, resultando em uma estrutura tridimensional entrecruzada. A Fig. 5.18 apresenta a estrutura do oligômero

dimetacrilato baseado no epóxi Bisfenol A onde é possível observar a estrutura insaturada terminal das cadeias e os grupos funcionais presentes.

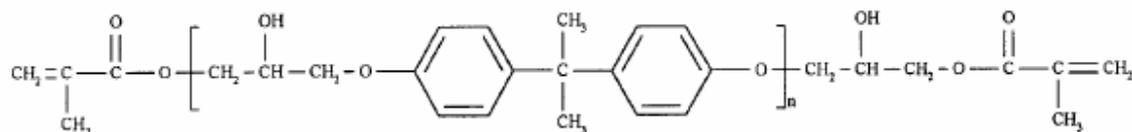


Fig. 5.18: Oligômero dimetacrilato baseado no epóxi Bisfenol A formador da cadeia entrecruzada do termorrígido estervinílico (Scott et al., 2001).

Tab. V.9: Bandas características de absorção na região do IV do termorrígido estervinílico e suas possíveis atribuições.

<i>Número de Onda (cm⁻¹)</i>	<i>Principais Atribuições</i>
757	γ CH do anel aromático
827	região do polihidroxiéter
1180	ν C-COO do metacrilato
1236	ν C-O-C
1296	ν C=O
1384	δ CH ₂ e/ou δ CH da ligação dupla
1510	região associada à absorções do anel benzênico
1607	região associada à absorções do anel benzênico
1718	ν C=O (grupos carbonila) do metacrilato
1889	γ CH do anel aromático
2929	ν CH, ν CH ₂ e ν CH ₃
2962	ν CH, ν CH ₂ e ν CH ₃
3031	ν CH do anel aromático
3440	ν OH do dimetacrilato

γ : estiramento em fase; ν : estiramento fora de fase; δ : deformação angular.

5.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Com o objetivo de estudar a estabilidade térmica do termorrígido estervinílico e dos CMP obtidos a partir da mistura do polímero com 15% das fibras do fruto da *Luffa* natural e após tratamentos de modificação superficiais foram realizadas análises termogravimétricas. A Figura 5.19 apresenta as curvas de TG e DTG obtidas.

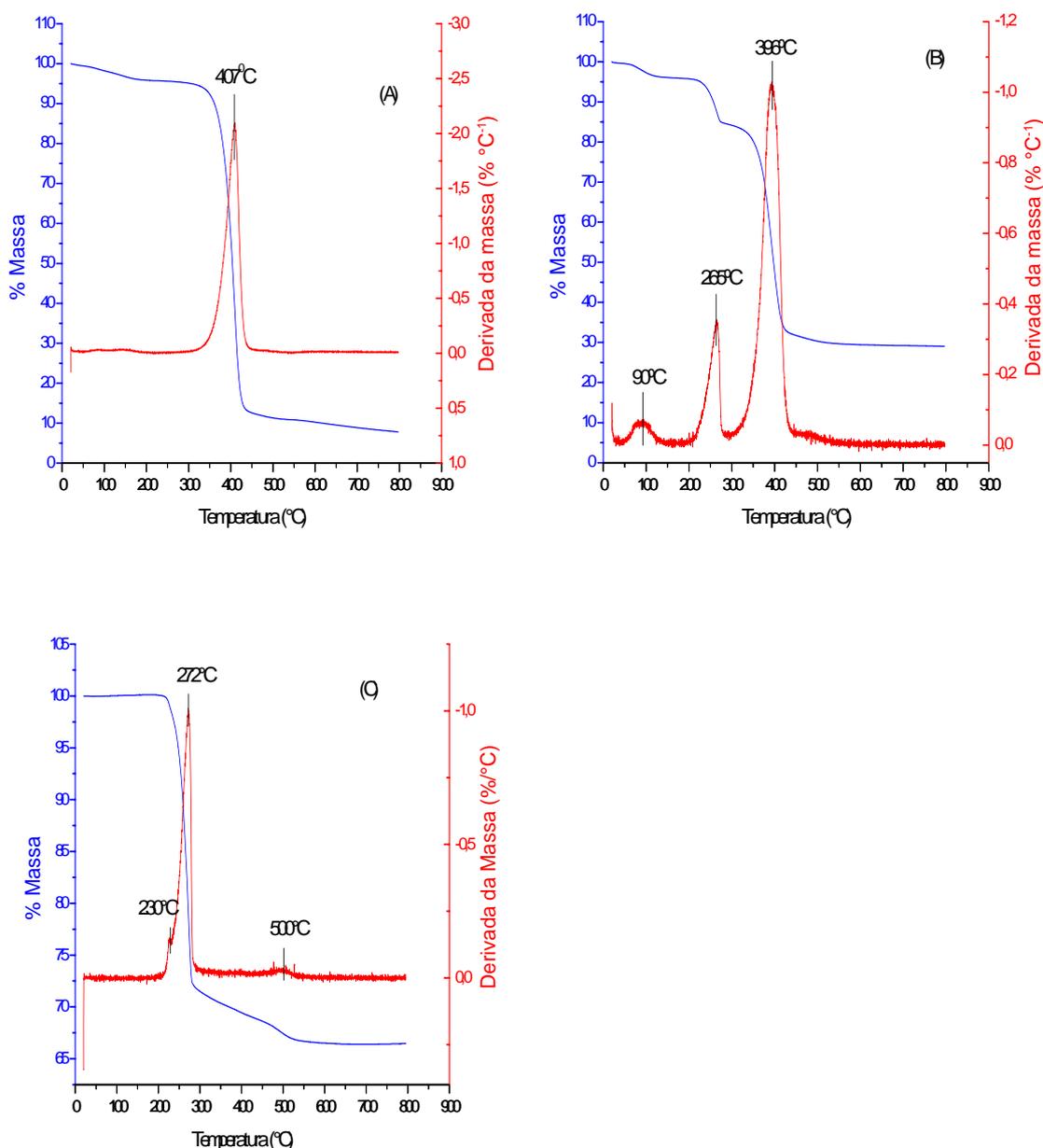


Fig. 5.19: Análises termogravimétricas do termorrígido estervinílico sem aditivos (A), da matriz do compósito com hidróxido de alumínio (B) e do hidróxido de alumínio (Hydrogard GP) (C) realizadas com velocidade de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ e sob atmosfera de N₂.

A curva TG do termorrígido estervinílico sem aditivos apresentou um pequeno evento de perda de massa de aproximadamente 4% até 170°C. Apesar deste polímero possuir um considerável caráter hidrofóbico existe em sua estrutura a presença de alguns grupos hidroxila que poderiam ser responsáveis por uma pequena absorção e condensação de umidade. Outros fatores que justificariam esta perda inicial poderiam estar correlacionados à evolução de monômeros não reagidos e solventes volatilizados. A curva de DTG apresentou um evento principal com máximo em aproximadamente 407, estabilização em 460°C e com perda em massa de aproximadamente 88% em virtude do processo de degradação térmica da rede entrecruzada do polímero. Acima de 600°C houve estabilização com perda em massa total de aproximadamente 89,8%.

As curvas de TG e DTG da matriz do compósito com o aditivo hidróxido de alumínio apresentaram três eventos de perda de massa. O primeiro evento teve início em aproximadamente 50°C, com ponto máximo em 90°C e estabilização em 130°C sendo atribuído, assim como no termorrígido estervinílico, à perda de umidade absorvida pelo polímero e pelo hidróxido de alumínio, evolução de monômeros não reagidos e solventes voláteis com perda em massa de 4%. Um segundo evento foi observado com máximo em 265°C e estabilização em 291°C com perda em massa de 15,6% correlacionado à degradação térmica do hidróxido de alumínio (Hydrogard GP).

O hidróxido de alumínio é especificamente desenvolvido para ser incorporado em sistemas poliméricos como retardante de chamas e inibidor de fumaça servindo simultaneamente como material de enchimento em substituição as cargas minerais usuais em polímeros e para ajuste de viscosidade. O efeito retardante de chamas é devido à reação de degradação endotérmica do hidróxido de alumínio que elimina o calor necessário para pirólise dos polímeros e a formação de gases combustíveis. Seu efeito supressor de fumaça é também devido à inibição da reação de pirólise das macromoléculas reduzindo a formação de fuligem e monóxido de carbono. A reação de degradação endotérmica do hidróxido de alumínio é representada pela Equação 5.1.



O processo de degradação endotérmica do hidróxido de alumínio, em temperaturas inferiores a 1000°C, resulta na formação de alumina e liberação de água absorvida, adsorvida e de cristalização.

O terceiro e principal evento de perda de massa foi observado com máximo em 394°C e estabilização em 464°C devido à degradação endotérmica do hidróxido de alumínio e da matriz polimérica com perda em massa de 68,7%. Na faixa de 600°C houve estabilização, assim como no polímero sem aditivo, sendo o percentual de perda em massa total de 70,6%. Esta massa é atribuída principalmente ao resíduo da degradação térmica do hidróxido de alumínio usado como retardante de chamas na matriz polimérica. A presença de hidróxido de alumínio, além de reduzir o percentual de polímero utilizado na matriz, aumenta a estabilidade térmica diminuindo a perda de massa total acima de 600°C.

Para efeito de comparação foi realizada análise de TG-DTG do Hydrogard GP (Alcoa) utilizado como carga polimérica na matriz onde foram observados 3 eventos de perda em massa na curva DTG. O primeiro evento com máximo em aproximadamente 230°C está relacionado à perda de água absorvida e adsorvida nas partículas do hidróxido. O segundo evento apresentou máximo em aproximadamente 272°C, estabilização em 307°C e com perda em massa de 28,7% e o terceiro evento teve um máximo em 500°C, estabilização em 563°C e perda em massa de 33,3%. Ambos estão relacionados à perda de água constitucional (água de cristalização) com completa transformação do hidróxido para óxido (Fonseca, 2007).

A Figura 5.20 apresenta as curvas de TG-DTG dos materiais compósitos de matriz estervinílica reforçados com as fibras do fruto da *L. cylindrica* natural e após modificações na proporção de 15% com relação à matriz.

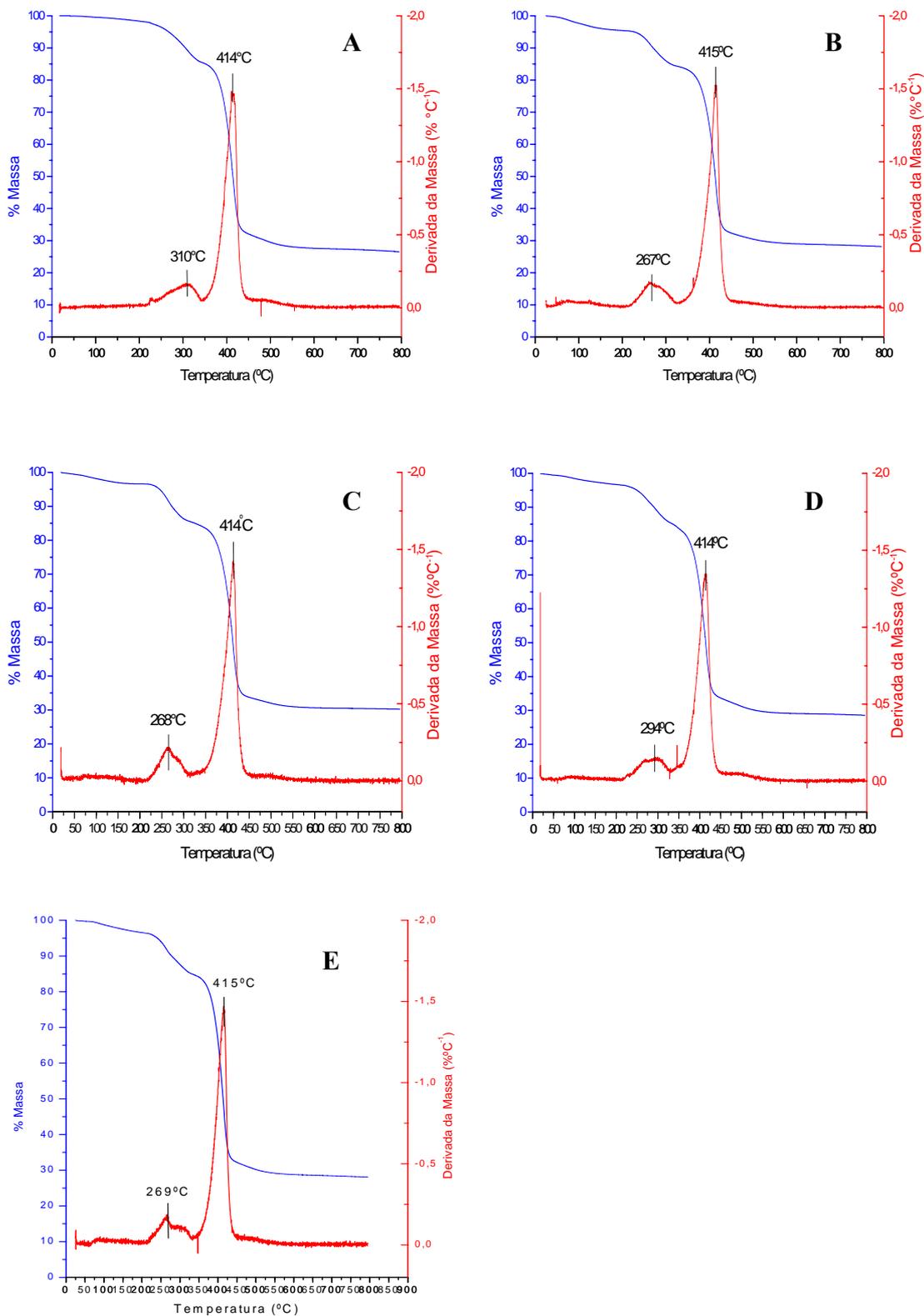


Fig. 5.20: Análises de TG e DTG com velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e sob atmosfera de N_2 dos materiais compósitos de matriz estervinílica com 15% de: **A)** fibra natural, **B)** fibra após extração em etanol/ciclohexano, **C)** mercerizada, **D)** esterificada com BTDA e **E)** esterificada com PMDA.

O compósito reforçado com fibra natural apresentou um primeiro evento de perda de massa de aproximadamente 2,1% e com estabilização em 220°C. Os compósitos reforçados com fibra extraída e mercerizada perda em massa de 4,5% com estabilização em 187°C e 3,2% com estabilização em 156°C respectivamente. Os compósitos reforçados com as fibras esterificadas com BTDA e PMDA apresentaram um primeiro evento de perda de massa de 3,2% com estabilização em 187°C e 3,7% com estabilização em 216°C respectivamente. Estes eventos estão relacionados à perda de umidade absorvida pelo compósito, evolução de monômeros não reagidos e solventes voláteis.

As curvas DTG dos compósitos apresentaram um segundo evento de perda de massa com máximo em: 310°C e estabilização em 343°C com perda em massa de 14,6% para o compósito reforçado com fibra natural, 267°C e estabilização em 332°C com 16% de perda em massa para o reforçado com fibra extraída, 268°C e estabilização em 316°C com 14,7% em perda de massa para o reforçado com fibra mercerizada, 294°C e estabilização em 329°C com 14,6% em perda para o reforçado com fibra esterificada com BTDA e 269°C e estabilização em 346°C com 15,9% de perda em massa para o reforçado com fibra esterificada com PMDA. Estes eventos estão relacionados à perda de água constitucional do hidróxido de alumínio e à degradação parcial das fibras.

As curvas de DTG apresentaram um terceiro e principal evento de perda de massa com máximo em: 414°C com estabilização em 530°C e perda em massa de 71,6% para o reforçado com fibra natural, 415°C com estabilização em 519°C e perda em massa de 70% para o reforçado com fibra extraída, 414°C com estabilização em 511°C e perda em massa de 68,3% para o reforçado com fibra mercerizada, 414°C com estabilização em 532°C e perda em massa de 70% para o reforçado com fibra esterificada com BTDA e 415°C com estabilização em 521°C e perda em massa de 70,4% para o esterificado com PMDA. Estes eventos também estão relacionados à perda de água constitucional do hidróxido de alumínio e degradação parcial das fibras e da matriz.

O compósito reforçado com fibra natural apresentou estabilização em 600°C com perda em massa de 72,4%. Os reforçados com fibra extraída e fibra mercerizada estabilização em 600°C e perda em massa de 71 e 69,4% respectivamente. Os reforçados com fibras esterificadas com BTDA e PMDA estabilização em 600°C e perda em massa de 70,8 e 71,2% respectivamente. Como pode ser observada a adição de fibras não aumentou o teor de resíduos da pirólise em relação à matriz, ou seja, todas as curvas TG dos compósitos apresentaram aproximadamente o mesmo valor de perda em massa que a matriz após 600°C.

Também pode ser constatado que os compósitos reforçados com a fibra natural e após modificações apresentaram eventos de degradação em temperaturas superiores à matriz evidenciando uma maior resistência térmica.

5.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do Termorrígido Estervinílico e da Matriz do Compósito com Hidróxido de Alumínio

A Figura 5.21 apresenta as análises de DSC do termorrígido estervinílico e da matriz do compósito com hidróxido de alumínio.

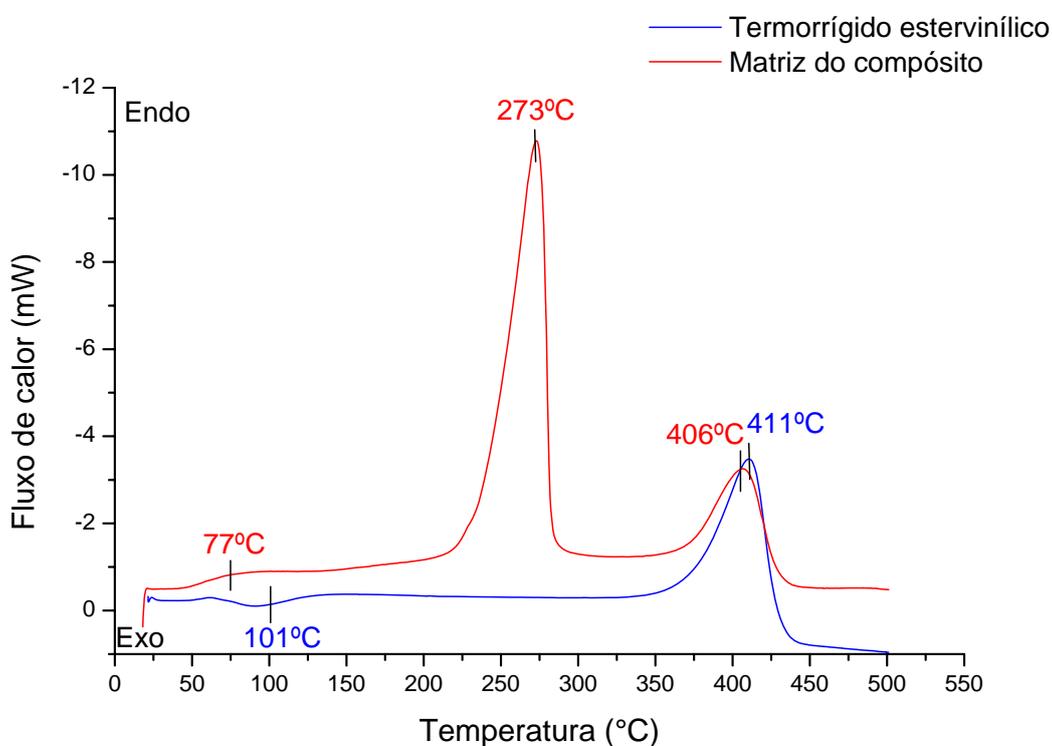


Fig. 5.21: Análises por DSC do termorrígido estervinílico e da matriz do compósito com hidróxido de alumínio sob velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e em atmosfera de N_2 .

Uma análise do comportamento do termorrígido estervinílico demonstra que a mudança de linha base em aproximadamente 101°C caracteriza uma transição termodinâmica de segunda ordem e é atribuída à T_g do polímero. Um evento endotérmico foi observado em 411°C , assim como eventos de perda de massa nas curvas de TG e DTG, em virtude da degradação térmica da matriz termorrígida estervinílica

A matriz do compósito com hidróxido de alumínio apresentou uma mudança de linha base em aproximadamente 77°C. Tal fato pode ser justificado pela presença do hidróxido de alumínio na matriz, que dificulta uma maior proximidade entre as cadeias da estrutura do polímero e a própria reação de cura e reticulação em virtude de um rápido aumento da viscosidade do meio, deslocando a Tg do polímero para uma temperatura inferior com relação ao polímero sem aditivo (efeito plastificante) (Canevarolo, 2002). A matriz do compósito apresentou um evento endotérmico em aproximadamente 273°C atribuído à degradação térmica do hidróxido de alumínio transformando-o em alumina com perda de água de cristalização. Tal fato foi confirmado na Figura 5.22, na curva DSC do Hydrogard GP, a qual apresentou um pico endotérmico em temperatura muito próxima a curva DSC da matriz. Um terceiro evento endotérmico foi observado em aproximadamente 406°C referente à perda de água constitucional e à degradação da rede entrecruzada tridimensional da matriz polimérica.

A Figura 5.22 apresenta a análise por DSC obtida para o hidróxido de alumínio (Hydrogard GP).

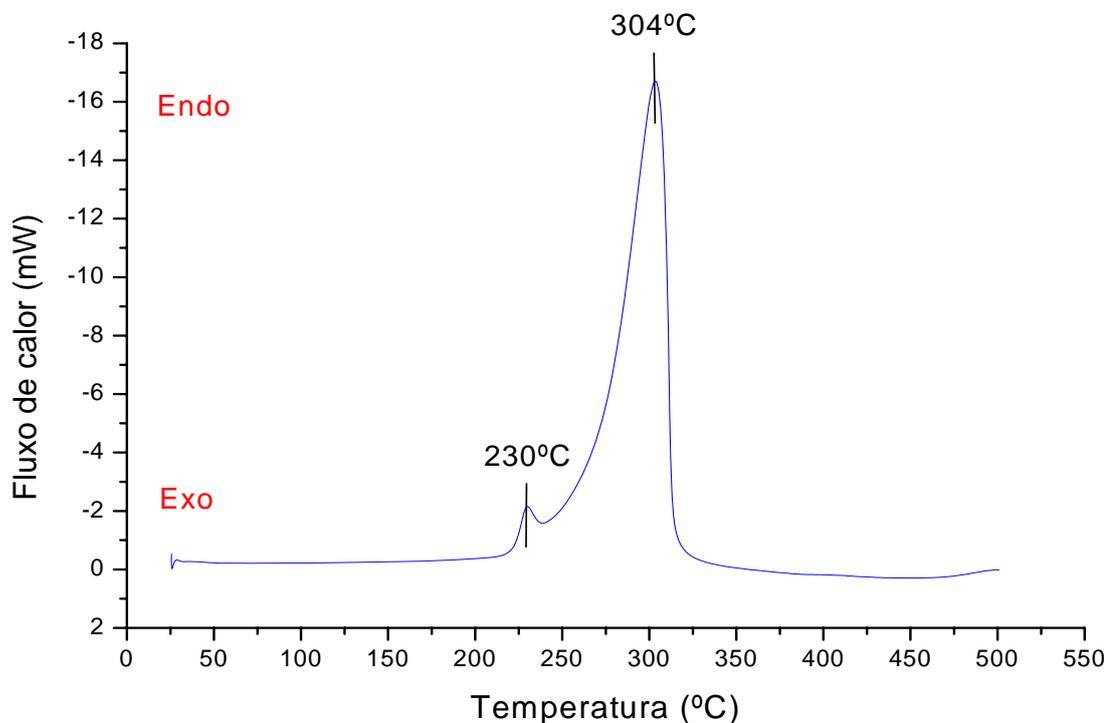


Fig. 5.22: Análise por DSC do hidróxido de alumínio (Hydrogard GP) com velocidade de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ e sob atmosfera de N₂.

A análise por DSC do hidróxido de alumínio, também conhecido como gibsita ou hidrargilita (γ -Al(OH)₃, monoclinica), apresentou um primeiro pico endotérmico em aproximadamente 230°C o qual é atribuído a sua decomposição parcial em boemita (γ - AlO(OH), ortorrômbica) em virtude da perda de umidade absorvida e adsorvida nas partículas do hidróxido. O segundo pico endotérmico em aproximadamente 304°C está associado à perda de água constitucional (água de cristalização) devido à decomposição da boemita à χ - Al₂O₃, ou seja, a completa transformação de hidróxido para óxido (Camino et al., 2001). A seqüência abaixo apresenta as transformações sofridas pela gibsita e a formação dos respectivos polimórficos (Fonseca, 2007):



A Figura 5.23 apresenta as curvas de DSC obtidas para os materiais compósitos preparados a partir da mistura da matriz estervinílica, hidróxido de alumínio e com 15% de: fibra natural, extraída em etanol/cicloexano, mercerizada em NaOH (2%) e esterificadas com BTDA e PMDA.

Através das curvas de DSC observou-se uma mudança de linha base em aproximadamente 79°C para o compósito reforçado com a fibra natural, 84°C para o reforçado com fibra extraída, 78°C para a fibra mercerizada, 80°C para a fibra esterificada com BTDA e 91°C para a fibra esterificada com PMDA. Apesar dos ligeiros desvios nos valores estes eventos estão relacionados à Tg do termorrígido estervinílico.

Um segundo evento e endotérmico foi observado em todas as curvas de DSC em aproximadamente 278, 269, 271, 281 e 271°C para os materiais compósitos reforçados com fibra natural, extraída em etanol/cicloexano, mercerizada, esterificada com BTDA e PMDA respectivamente. Tal evento é atribuído à perda de água de cristalização do hidróxido de alumínio e à degradação parcial das fibras.

Um terceiro evento endotérmico foi observado nas curvas de DSC em aproximadamente 411, 417, 416, 412 e 415°C para os materiais compósitos reforçados com fibra natural, extraída, mercerizada, esterificada com BTDA e esterificada com PMDA respectivamente também relacionado à perda de água constitucional do hidróxido de alumínio e à degradação parcial das fibras e da matriz termorrígida estervinílica.

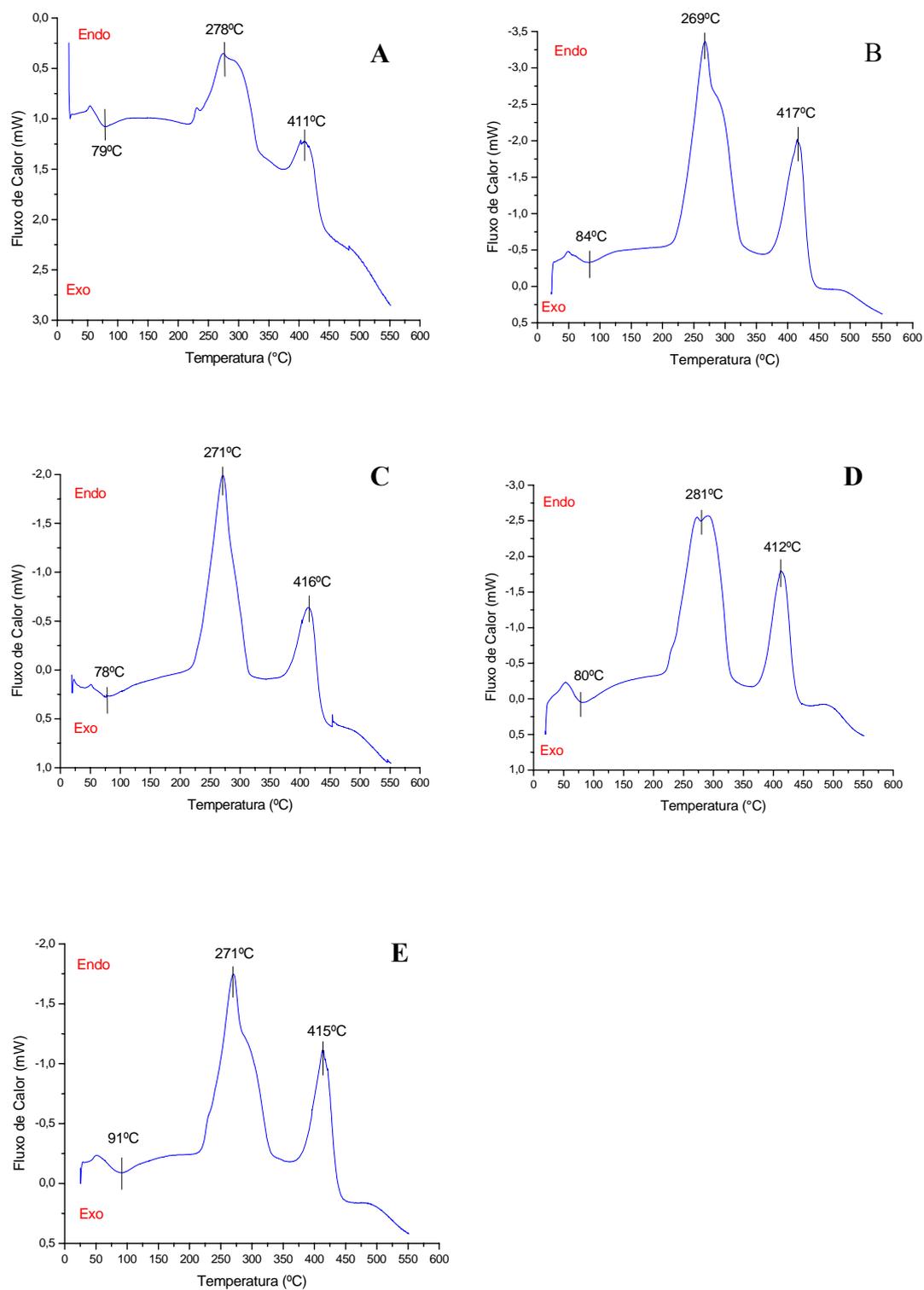


Fig. 5.23: Curvas de DSC do compósito estervínico reforçado com 15% em fibras: **A)** natural, **B)** após extração em etanol/cicloexano, **C)** mercerizada, **D)** esterificada com BTDA e **E)** esterificada com PMDA e obtidas com velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e sob atmosfera de N_2 .

5.3.5. Ensaio de Absorção de Água

Os ensaios de absorção de água foram realizados na matriz estervinílica com hidróxido de alumínio e nos compósitos preparados a partir da matriz estervinílica e das fibras provenientes do fruto da *L. cylindrica* natural e após tratamentos. Este procedimento tem o intuito de averiguar o aumento de massa destes materiais por absorção de água. A Tabela V.10 apresenta os valores de absorção (em porcentagem) após 24h de imersão.

Tab. V.10: Porcentagem do aumento de massa após 24h de imersão em água da matriz estervinílica e dos compósitos preparados a partir da matriz estervinílica e das fibras do fruto da *L. cylindrica* natural e após tratamentos de modificação superficial.

<i>Material</i>	<i>Absorção de água (%)</i>
Matriz estervinílica	0,46
Compósito com a fibra natural	4,3
Compósito com a fibra extraída (etanol/cicloexano)	1,6
Compósito com a fibra mercerizada	0,92
Compósito com a fibra esterificada com BTDA	0,62
Compósito com a fibra esterificada com PMDA	0,67

Através desse procedimento experimental foi possível verificar o baixo percentual de absorção de água deste polímero termorrígido quando comparado a outros como a resina fenol-formaldeído (Siqueira, 2006). Também foi observado o maior percentual de absorção de água, em torno de 4,3%, para o compósito preparado a partir da matriz estervinílica e das fibras do fruto da *L. cylindrica* natural. Este resultado é devido ao caráter hidrofílico das fibras naturais lignocelulósicas e à menor adesão entre fibra-matriz, devido à uma pobre compatibilidade com o polímero, o que permite uma maior penetração de água no interior do material quando comparado aos demais compósitos. Após o processo de extração em solventes orgânicos ocorre uma redução no percentual de absorção para 1,6% em virtude da extração de polioses na estrutura das fibras que são as principais responsáveis pela absorção de água. Com a mercerização das fibras o percentual é reduzido para 0,92% devido à extração de polioses em maiores proporções.

Os menores percentuais de absorção de água foram obtidos após os tratamentos com BTDA e PMDA de 0,62 e 0,67% respectivamente. Tal fato é devido a uma diminuição do caráter hidrofílico destas fibras com a reação de esterificação. Após tratamentos com os dianidridos os grupos hidroxila acessíveis presentes nas fibras e responsáveis por formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água são substituídos por grupos de caráter hidrofóbico da estrutura dos dianidridos através de ligações éster. Tal fato aumenta o caráter hidrofóbico das fibras esterificadas superficialmente reduzindo as suas respectivas capacidades de absorção de água.

Outro fator que poderia estar influenciando para uma menor absorção de água pelos compósitos com fibras modificadas com PMDA e BTDA seria uma melhor molhabilidade e adesividade dessas fibras esterificadas pela matriz polimérica as quais adquirem maior caráter hidrofóbico após esterificação o que reduziria o número de vazios para acomodar as moléculas de água. Uma pobre adesão resulta na formação de vazios e trincas entre as fibras e a matriz causando penetração e armazenamento de água.

Resultados semelhantes foram obtidos por Demir et al. (2006) que modificou a superfície das fibras do fruto da *L. cylindrica* com (3-aminopropil)-trietoxisilano e 3-(trimetoxisilil)-1-propenotiol onde foi observada uma redução na absorção de água de 39,0 e 34,3% respectivamente quando comparado ao compósito polipropileno-*Luffa* natural.

A Tabela V.11 apresenta o percentual de absorção de água até a saturação dos corpos de prova padronizados, ou seja, até que a diferença do aumento de massa fosse menor que 1%.

Tab. V.11: Porcentagem da absorção de água até a saturação da matriz estervinílica e dos compósitos preparados a partir da matriz estervinílica e das fibras do fruto da *L. cylindrica* natural e após tratamentos de modificação.

<i>Material</i>	<i>% Absorção de água</i>
Matriz estervinílica	1,5
Compósito com a fibra natural	9,4
Compósito com a fibra extraída (etanol/cicloexano)	5,4
Compósito com a fibra mercerizada	4,0
Compósito com a fibra esterificada com BTDA	2,6
Compósito com a fibra esterificada com PMDA	2,8

Como observado, assim como nas 24h iniciais, o maior percentual de absorção de água foi apresentado pelo compósito de matriz estervinílica reforçado com a fibra natural de 9,4%. Este valor se encontra bem próximo ao teor de umidade determinado neste trabalho para as fibras da *Luffa* (ABNT – NBR 9656, 1986) de 9,1%. Tal fato oferece indícios de que o processo de absorção do material lignocelulósico ocorre através da condução de umidade pelos canalículos da estrutura das microfibras visto que apenas nas laterais dos materiais compósitos as fibras se encontram expostas e em contato direto com o meio.

Com a extração em etanol/ciclohexano, e conseqüente remoção de polioses, ocorre redução nesse percentual para 5,4% e com a mercerização, que promove uma maior degradação de polioses, esta porcentagem é reduzida para 4,0%. Seguindo a tendência das primeiras 24h de imersão os menores percentuais de absorção são observados após as reações de esterificação com os dianidridos BTDA e PMDA de 2,6 e 2,8% respectivamente. Este fato é devido à formação de ligações éster entre grupos hidroxila disponíveis nas superfícies das fibras e os dianidridos reduzindo a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água e conseqüente absorção de umidade pelo compósito.

A Figura 5.24 apresenta a cinética de absorção de umidade apresentada pela matriz estervinílica com hidróxido de alumínio e pelos compósitos preparados a partir da matriz estervinílica e pelas fibras do fruto da *L.cylindrica* natural e após tratamentos.

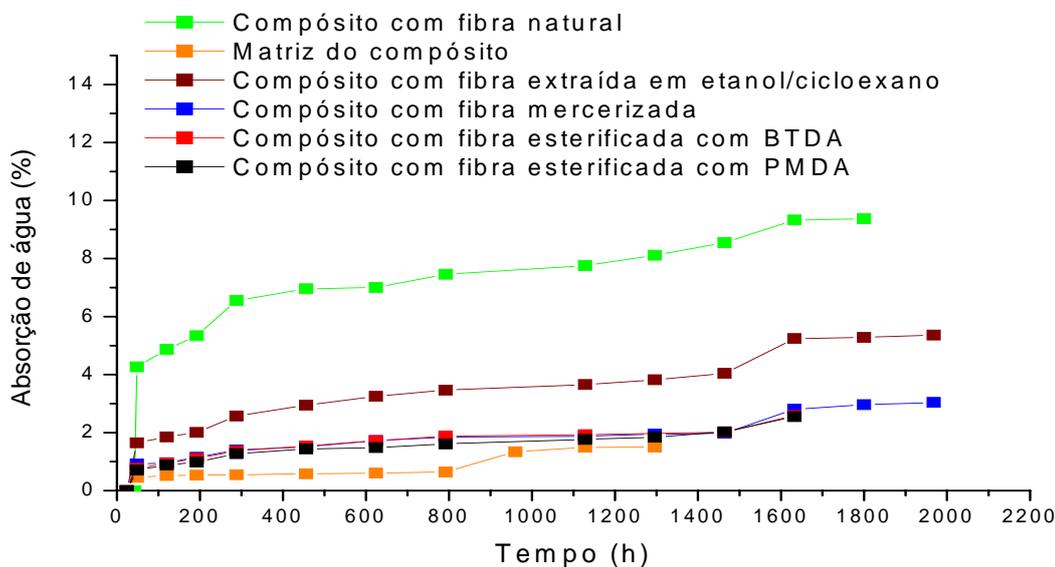


Fig. 5.24: Cinética de absorção de água da matriz estervinílica com hidróxido de alumínio e dos compósitos preparados a partir da matriz estervinílica com hidróxido de alumínio e com as fibras do fruto da *L. cylindrica* natural e após tratamentos.

Como discutido acima os menores percentuais de absorção de água foram observados para as fibras tratadas com BTDA e PMDA oferecendo novamente indícios, assim como analisado por FTIR e análise titrimétrica, da eficiência na reação de esterificação. Os compósitos preparados com fibra mercerizada, extraída em etanol/cicloexano e com fibra sem tratamento foram os que apresentaram uma cinética mais lenta de saturação de água. Os compósitos com fibras esterificadas com PMDA e BTDA apresentaram uma cinética mais rápida provavelmente devido a uma menor disponibilidade de grupos hidroxila para interagir com as moléculas de água em virtude dos mesmos terem sofrido reação de esterificação e melhor molhabilidade e adesividade das fibras esterificadas pela matriz polimérica fato que reduziria a concentração de vazios entre fibra-matriz que também poderiam contribuir para absorção de água pelos compósitos.

5.3.6. Análise Termomecânica Dinâmica (DMTA)

A análise termomecânica dinâmica tem sido amplamente utilizada como uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, tanto microscópico quanto a nível molecular, por apresentar sensibilidade muito superior (por volta de três ordens de grandeza) quando comparada às técnicas convencionais de análises térmicas (DSC, TMA, etc) (Lucas et al., 2001).

Essa técnica fornece informações sobre o módulo elástico (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material quando submetido à uma sollicitação dinâmica (Cassu et al., 2005). A partir destas variáveis pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência à propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento; obter dados acerca do grau de vulcanização (cura) e do efeito de modificadores, tenacificadores, cargas e outros aditivos; avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas, concentração dos componentes, bem como avaliar o grau de tensões internas congeladas em peças poliméricas moldadas (Canevarolo, 2003; Lucas et al., 2001).

Uma das utilizações mais comuns da técnica de DMTA é na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), que apresenta a grande vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica e, também, a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos (T_m). Estas temperaturas de transição podem ser definidas através de máximos nas curvas do amortecimento mecânico, $\text{Tan } \delta$ (Tan δ), como uma função da temperatura (Cassu et al., 2005; Canevarolo, 2003). A Figura 5.25 apresenta o equipamento utilizado para a análise termomecânica dinâmica dos materiais compósitos de matriz estervinílica.



Fig. 5.25: Analisador termomecânico dinâmico Q800 da TA Instruments (Laboratório de Análises Térmicas – DEQUI / ICEB / UFOP) A) e B) DMA Q800 e C) e D) posicionamento da amostra no clamp three point bending.

A Figura 5.26 apresenta a relaxação da tensão, com a elevação da temperatura, para a matriz estervinílica e os materiais compósitos reforçados com a fibra natural e extraída em solventes orgânicos durante o primeiro ciclo de aquecimento.

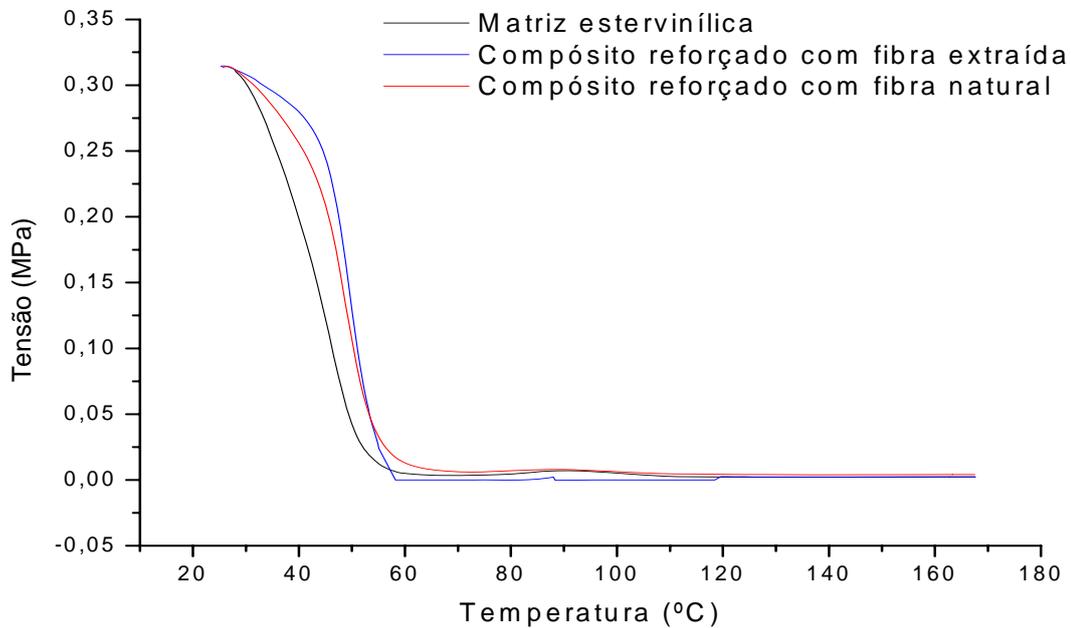


Fig. 5.26: Curvas da variação da tensão com a temperatura para a matriz estervinílica e os materiais compósitos reforçados com a fibra natural e extraída em etanol/cicloexano durante primeiro ciclo de aquecimento.

Através desta análise foi possível observar que apesar da presença das fibras natural e extraída na matriz estervinílica, fato que ocasionou uma redução na densidade do compósito de 46%, a tensão apresentou um valor inicial de aproximadamente 0,314MPa para manter a amplitude de deformação de 10 μ m em todos os materiais. A matriz estervinílica apresentou uma redução acentuada na tensão a partir de 30°C, o compósito reforçado com fibra natural a partir de 38°C e o reforçado com fibra extraída em etanol/cicloexano a partir de 43°C com estabilizações em 60°C. Todavia, com a elevação da temperatura, o compósito reforçado com as fibras extraídas (etanol/cicloexano) foi o que apresentou uma redução mais lenta na tensão para manter a amplitude de deformação de 10 μ m. Este fato pode ser justificado pela remoção de polímeros da estrutura das fibras pela mistura de solventes orgânicos formando poros que contribuem para uma maior aderência das fibras na matriz resultando em aumento da resistência do compósito e deslocando a relaxação da tensão para temperaturas mais elevadas.

A Figura 5.27 apresenta a relaxação da tensão para os materiais compósitos reforçados com as fibras mercerizada e esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA durante o primeiro ciclo de aquecimento.

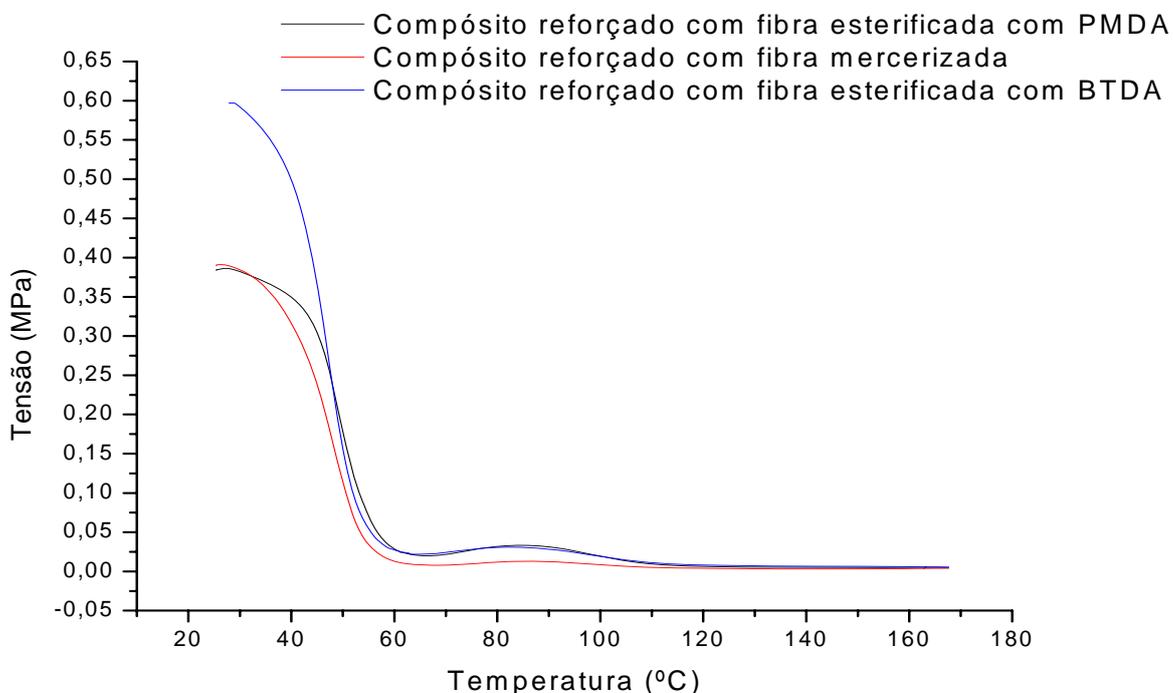


Fig. 5.27: Curvas da variação da tensão com a temperatura para os materiais compósitos reforçados com as fibras mercerizada e esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA durante o primeiro ciclo de aquecimento.

Os materiais compósitos reforçados com as fibras mercerizadas e esterificadas com PMDA apresentaram uma tensão inicial de aproximadamente 0,391MPa para manter a amplitude de deformação de 10 μ m. Com a elevação da temperatura o compósito reforçado com fibras mercerizadas apresentou queda acentuada da tensão a partir de 38°C e os reforçados com fibras esterificadas com BTDA e PMDA 39 e 44°C respectivamente com estabilizações em aproximadamente 60°C. O compósito reforçado com as fibras esterificadas com BTDA apresentou a maior tensão inicial de 0,597MPa para manter a amplitude de deformação de 10 μ m. Tal fato pode ser justificado pela maior compatibilidade adquirida pelas fibras esterificadas com BTDA, e conseqüente maior aderência na matriz estervinílica, o que dificulta a movimentação dos segmentos das cadeias do polímero

aumentando a resistência do compósito e deslocando a relaxação da tensão para temperaturas mais elevadas em relação à matriz.

A Figura 5.28 apresenta a variação da tensão com a temperatura, durante o segundo ciclo de aquecimento, para a matriz estervinílica e os materiais compósitos reforçados com as fibras natural e extraída.

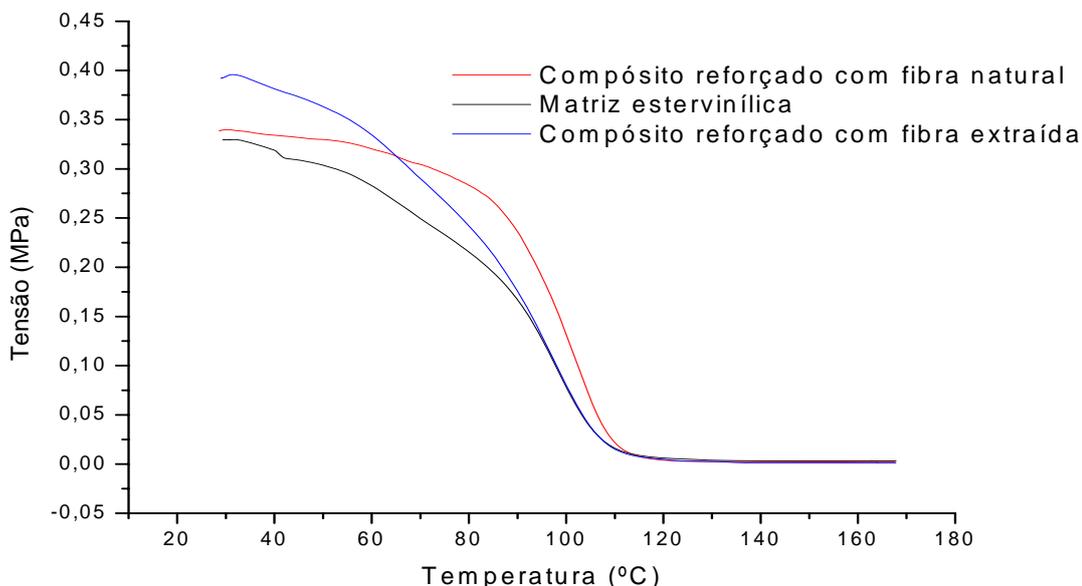


Fig. 5.28: Curvas da variação da tensão com a temperatura para a matriz estervinílica e os materiais compósitos reforçados com as fibras natural e extraída em etanol/cicloexano durante segundo ciclo de aquecimento.

Através da Figura 5.28 foi possível observar que a matriz e o compósito reforçado com a fibra natural apresentaram tensão inicial de aproximadamente 0,330MPa e 0,340MPa respectivamente para manter a amplitude de deformação de 10 μ m durante o segundo ciclo de aquecimento. Apesar da proximidade da tensão inicial neste segundo ciclo com a tensão apresentada durante o primeiro os compósitos apresentaram uma relaxação da tensão menos acentuada, observada pela queda mais suave da tensão com elevação da temperatura durante todo o segundo ciclo de aquecimento, em virtude da pós-cura do polímero proporcionada no primeiro ciclo. Os materiais apresentaram redução acentuada da tensão em aproximadamente 60, 82 e 63°C para a matriz e os compósitos reforçados com as fibras natural e extraída respectivamente e com estabilizações em aproximadamente 110°C. O compósito reforçado com fibras extraídas em etanol/cicloexano apresentou a mais elevada tensão inicial, de 0,400MPa, quando comparado à matriz e ao reforçado com fibra natural.

A Figura 5.29 apresenta as curvas de tensão x temperatura para os materiais compósitos reforçados com as fibras mercerizada e esterificadas com os dianídridos BTDA e PMDA durante o segundo ciclo de aquecimento.

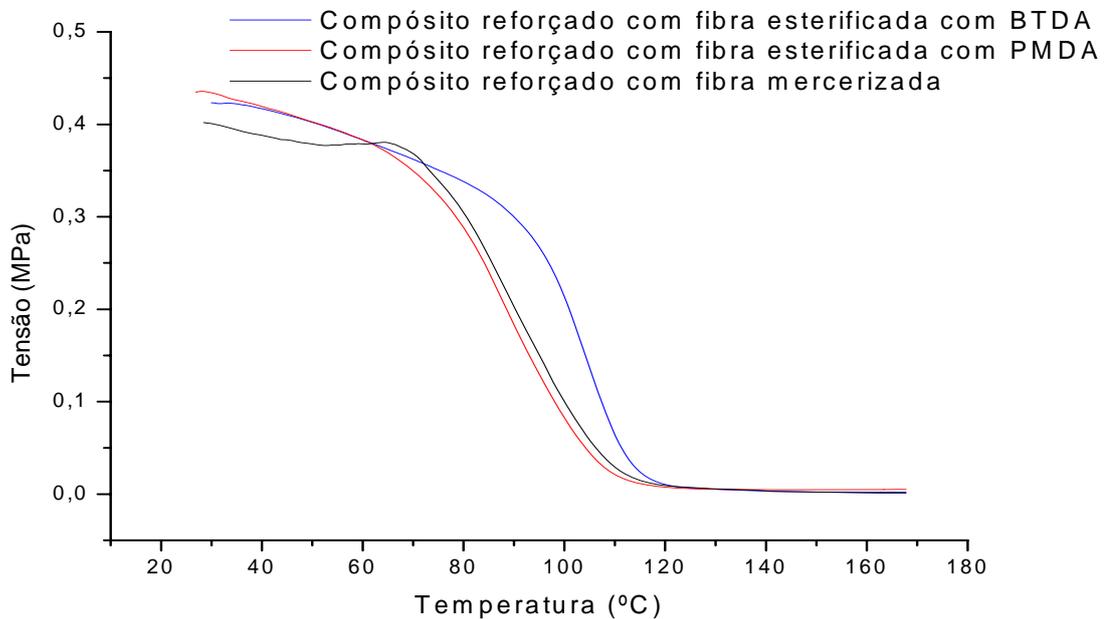


Fig. 5.29: Curvas da variação da tensão com a temperatura para os materiais compósitos reforçados com as fibras mercerizada e esterificadas com os dianídridos BTDA e PMDA durante segundo ciclo de aquecimento.

O compósito reforçado com as fibras mercerizadas apresentou uma tensão inicial de 0,402MPa para manter a amplitude de deformação de 10 μ m. Os materiais compósitos reforçados com as fibras esterificadas com PMDA e BTDA apresentaram tensão inicial de 0,435 e 0,423MPa respectivamente. Foi possível observar, assim como nas demais amostras submetidas ao segundo ciclo de aquecimento, um deslocamento da relaxação da tensão para temperaturas mais elevadas através de uma queda menos abrupta na tensão com o 2º aquecimento quando comparado com o 1º ciclo. Este fato está relacionado com uma maior resistência à relaxação da tensão adquirida pelos materiais compósitos durante o segundo ciclo de aquecimento em virtude da pós-cura do polímero ocorrida durante o primeiro ciclo.

As Figuras 5.30 e 5.31 apresentam as variações dos módulos de armazenamento e perda com a elevação da temperatura para a matriz esterevinílica e os compósitos reforçados com as fibras antes e após modificações obtidos no primeiro e no segundo ciclo de aquecimento. A Tabela V.12 reúne os dados obtidos nos gráficos destas figuras.

Tab. V.12: Módulos de armazenamento e perda obtidos para a matriz estervinílica e os materiais compósitos reforçados com as fibras do fruto da *Luffa* antes e após tratamentos de modificação.

<i>Material</i>	<i>Módulo de Armazenamento MPa(1º ciclo)</i>	<i>Módulo de Perda MPa (1º ciclo)</i>	<i>Módulo de Armazenamento MPa (2º ciclo)</i>	<i>Módulo de Perda MPa (2º ciclo)</i>
<i>Matriz estervinílica</i>	2541	340	3010	315
<i>Natural</i>	2870	324	3189	426
<i>Extraída</i>	2909	298	3231	310
<i>Mercerizada</i>	3064	370	3411	330
<i>Esterificada com BTDA</i>	4649	454	6209	709
<i>Esterificada com PMDA</i>	3906	510	6046	732

Através dos valores da Tabela V.12 foi possível observar um aumento do módulo de armazenamento, após o segundo ciclo de aquecimento, para todas as amostras e no geral o comportamento do módulo de perda também apresentou a mesma tendência. Para que o processamento de materiais poliméricos seja competitivo torna-se necessário que a sua produção seja feita com ciclos de moldagem extremamente curtos. No entanto, o interesse econômico do transformador pode resultar prejuízos futuros na forma de excessiva tensão interna congelada na peça moldada que se tornam pontos de fragilização do material ocasionando fratura prematura (Canevarolo, 2003). A temperatura da mistura, do molde, assim como o rápido aumento da viscosidade da resina estervinílica podem ter provocado a cura da resina a uma velocidade maior do que a necessária para que ocorresse uma suficiente relaxação das cadeias. Estas cadeias se solidificaram com um grau considerável de orientação gerando regiões com altas concentrações de tensões internas congeladas as quais foram relaxadas com o primeiro ciclo de aquecimento ocasionando aumento no módulo de armazenamento durante o segundo ciclo. A maior molhabilidade e adesividade das fibras modificadas superficialmente, principalmente após esterificação com os dianidridos BTDA e PMDA, podem também ter contribuído com o aumento nos módulos de armazenamento e perda em virtude da maior dificuldade de movimentação das cadeias poliméricas que se tornam mais compatíveis com a superfície das fibras elevando a resistência do material compósito.

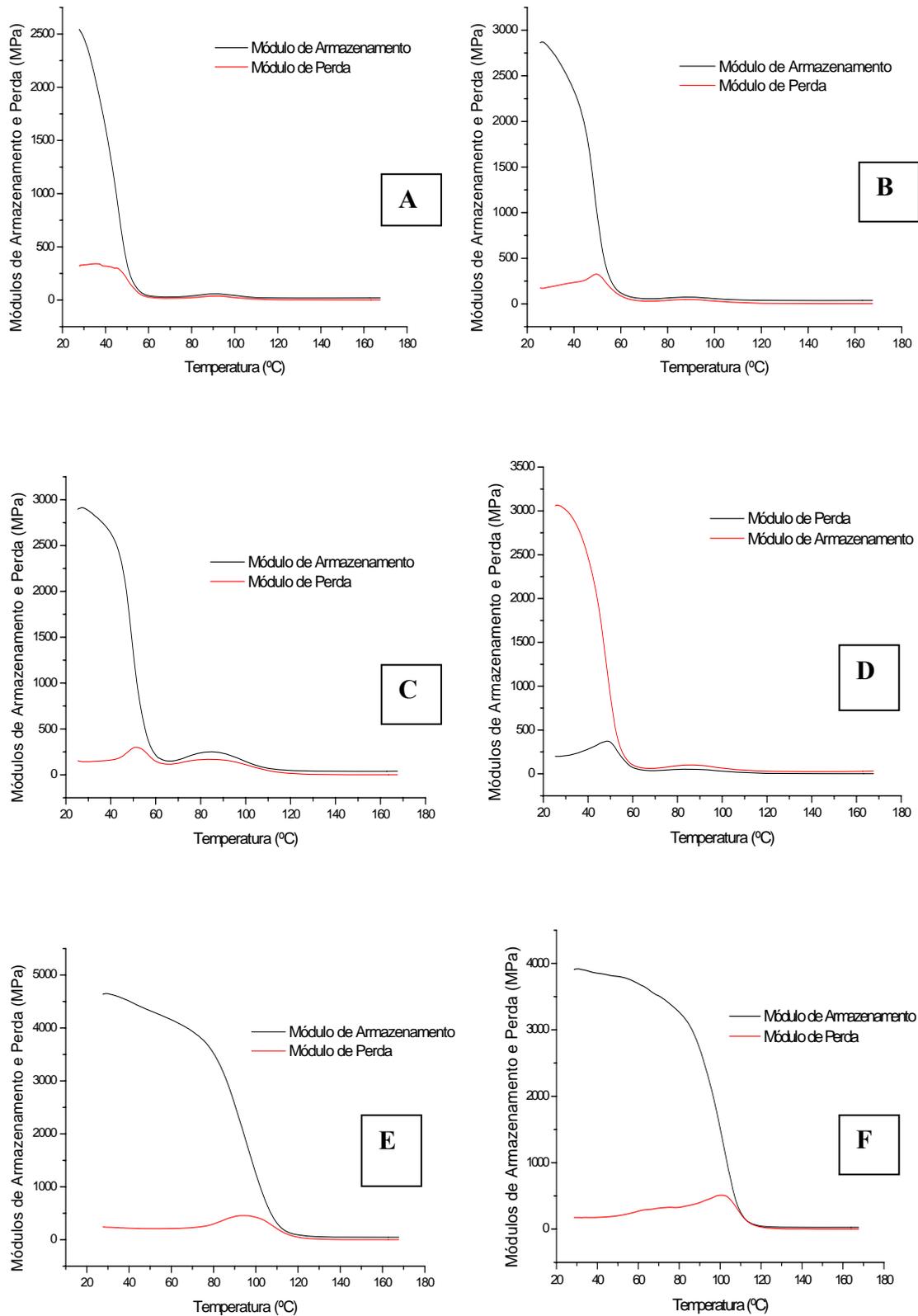


Fig. 5.30: Variação nos módulos de armazenamento e perda em função da temperatura durante o 1º ciclo de aquecimento **A)** matriz estervínica e compósitos reforçados com fibra **B)** natural, **C)** extraída, **D)** mercerizada e esterificadas com **E)** BTDA e **F)** PMDA.

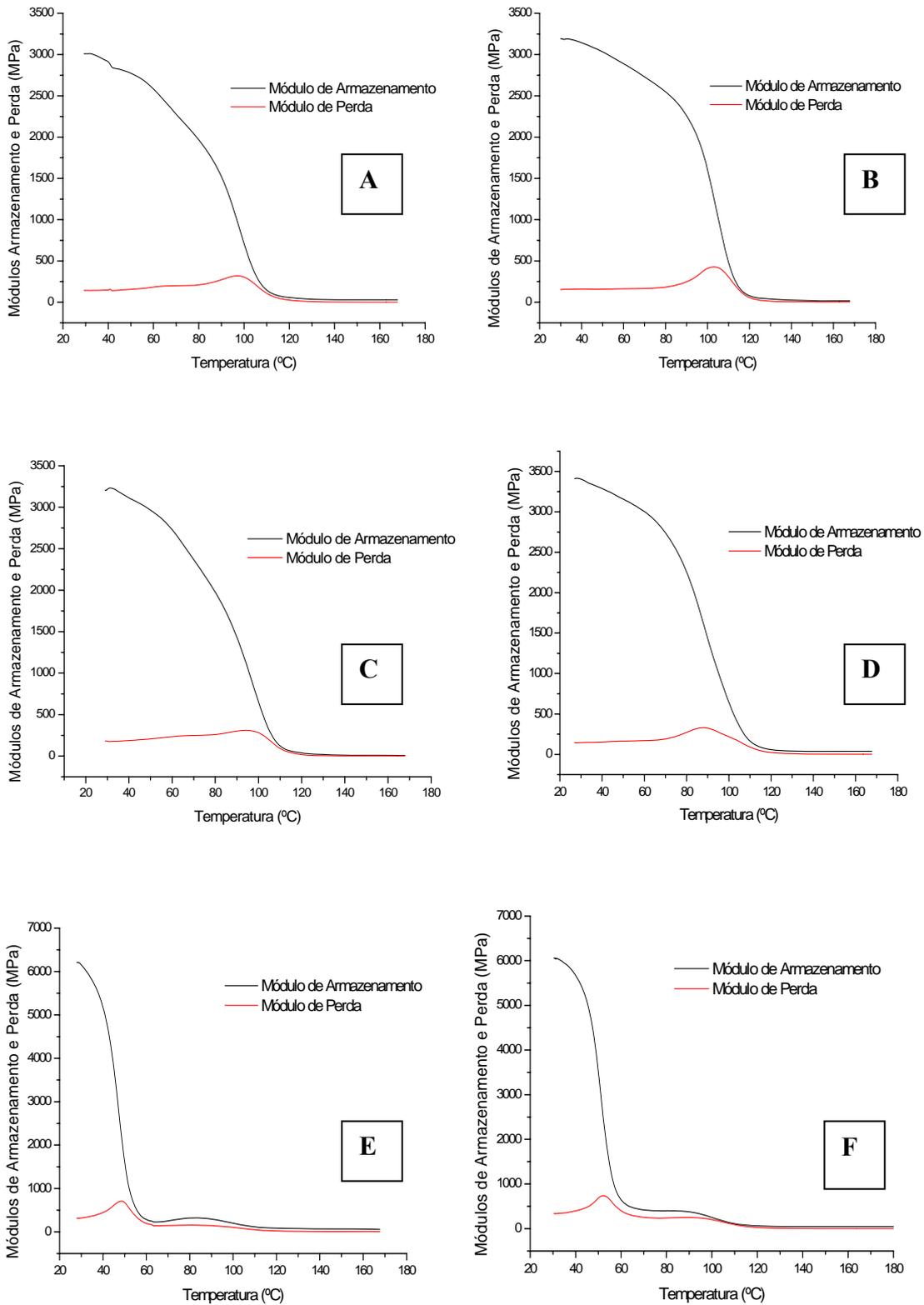


Fig. 5.31: Variação nos módulos de armazenamento e perda em função da temperatura durante o 2º ciclo de aquecimento A) matriz estervinílica e compósitos reforçados com fibra B) natural, C) extraída, D) mercerizada e esterificadas com E) BTDA e F) PMDA.

A Figura 5.32 apresenta os gráficos da variação da Tan delta, com elevação da temperatura, durante o 1º e o 2º ciclo de aquecimento. A Tabela V.13 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea (Tg) determinadas pelas temperaturas nos pontos máximos nas curvas da Tan delta (Tan δ) após o primeiro e o segundo ciclos de aquecimento e o valor da Tan delta na Tg após o 2º ciclo da matriz estervinílica e dos materiais compósitos de matriz estervinílica reforçados com as fibras do fruto da *Luffa* antes e após tratamentos de modificação superficial.

Tab. V.13: Valores das temperaturas dos máximos na curva da Tan delta (Tg) após 1º e 2º ciclos de aquecimento e valor da Tan delta na Tg após o 2º ciclo de aquecimento.

<i>Material</i>	<i>Tg (°C)</i> <i>(1º ciclo)</i>	<i>Tg (°C)</i> <i>(2º ciclo)</i>	<i>Tan delta</i>
<i>Matriz estervinílica</i>	61,8	113	0,983
<i>Compósito com fibra natural</i>	69	115	0,822
<i>Compósito com fibra extraída</i>	56	111	0,746
<i>Compósito com fibra mercerizada</i>	58,9	110	0,737
<i>Compósito com fibra esterificada com BTDA</i>	57,1	111	0,557
<i>Compósito com fibra esterificada com PMDA</i>	58,8	113	0,716

Através da Figura 5.32 foi possível observar um ombro na curva da Tan delta, com a elevação da temperatura, em todos os materiais submetidos ao primeiro ciclo de aquecimento. Este ombro está associado provavelmente ao clamp utilizado three point bending e às amostras. Tal fato pode ser interpretado como a ocorrência de não simultaneidade na relaxação da tensão da amostra nos dois lados do braço de movimentação mecânica em virtude das diferentes regiões com tensões congeladas formadas durante o aumento da viscosidade e rápido processo de cura dessa resina no preparo dos corpos de prova.

Comparando as temperaturas nas quais ocorrem os máximos nas curvas da Tan delta no 1º e no 2º ciclo de aquecimento é possível observar, além do relaxamento das tensões internas com o desaparecimento do ombro observado durante o 1º ciclo, o deslocamento da Tg para valores mais elevados durante o 2º ciclo de aquecimento. Tal fato está relacionado ao processo de pós-cura da amostra, em virtude da passagem pela Tg durante o primeiro

ciclo de aquecimento, que permite com que as cadeias poliméricas se reorganizem e reduzam tensões internas congeladas elevando o valor da Tg no 2º ciclo em virtude do aumento de densidade de ligações cruzadas na rede polimérica (grau de reticulação).

A temperatura de transição de uma dada fase, definida e identificada através da máxima em Tan delta, é função das características internas da fase em transição nessa temperatura e/ou características induzidas pela fase externa envolvente nesta mesma fase em transição. Se as características implicam em um impedimento de movimentação molecular a temperatura se desloca para valores maiores. Se por outro lado isto tende a facilitar a movimentação molecular reflete-se em uma redução na temperatura de transição (Cassu, 2005; Canevarolo, 2003).

A intensidade do amortecimento interno (Tan delta) está relacionada com a quantidade relativa do material que está relaxando e, portanto, o valor no máximo do seu pico da Tg é proporcional à sua fração volumétrica assim como de outros efeitos induzidos pela presença dos outros componentes no sistema (Canevarolo, 2003). Como pode ser observado, o maior valor para Tan delta na Tg, determinada após segundo ciclo de aquecimento, foi constatado para a matriz estervinílica de 0,983. Dentre os materiais compósitos o reforçado com as fibras do fruto da *Luffa* esterificadas com BTDA foi o que apresentou o menor valor para a Tan delta na Tg. Este fato está coerente com os valores obtidos para os módulos de armazenamento e perda desses materiais. A maior aderência e molhabilidade das fibras esterificadas com BTDA pela matriz dificulta a movimentação das cadeias poliméricas com a elevação da temperatura resultando em aumento do módulo de armazenamento e conseqüente diminuição do amortecimento interno ou Tan δ na Tg durante o 2º ciclo de aquecimento.

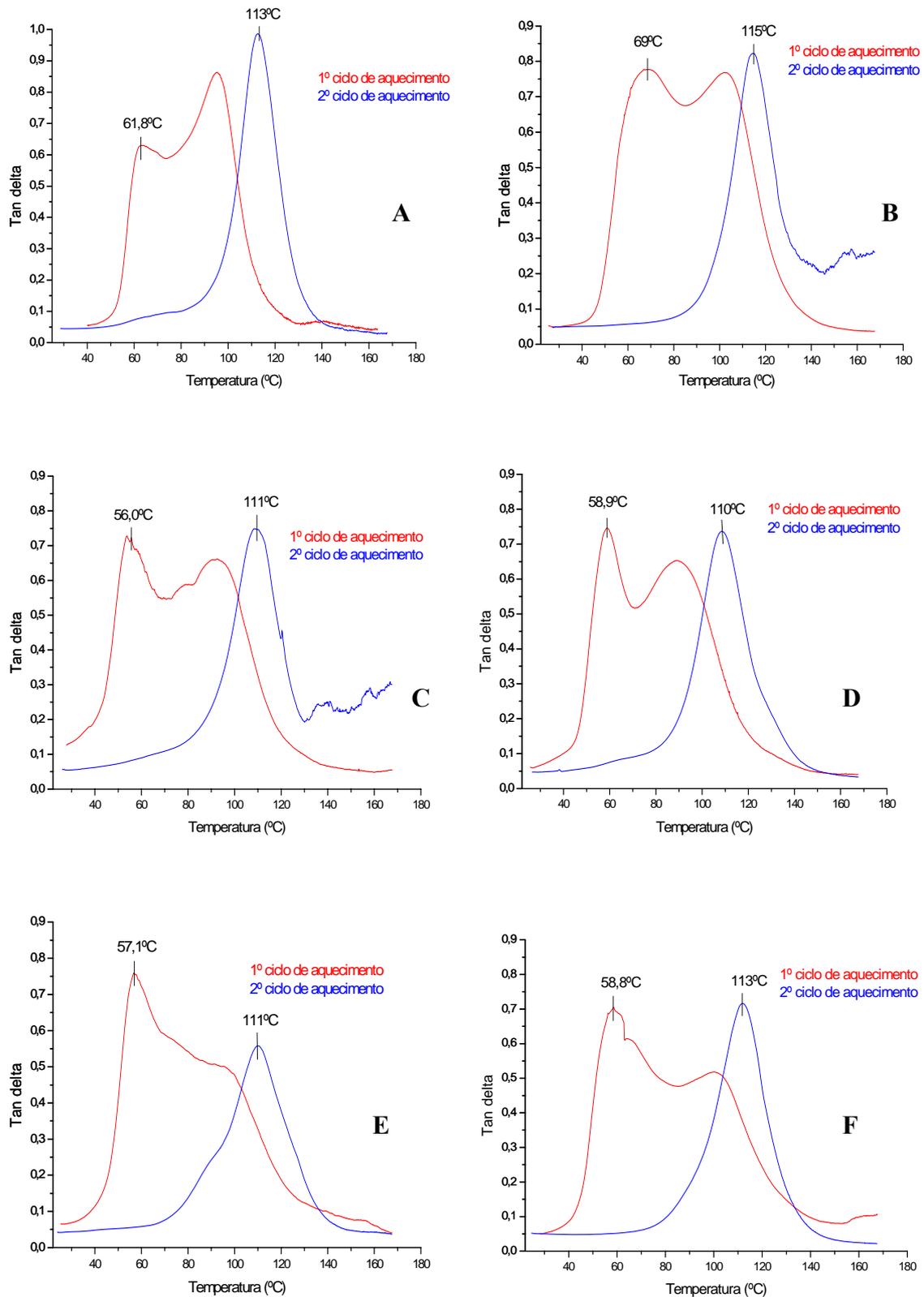


Fig. 5.32: Curvas da variação da Tan delta com a temperatura após 1º e 2º ciclos de aquecimento **A)** matriz estervinílica e compósitos reforçados com fibra **B)** natural, **C)** extraída, **D)** mercerizada, **E)** esterificada com BTDA e **F)** esterificada com PMDA.

3.7. Ensaio de Tração

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos são de grande interesse e importância científica e tecnológica em virtude dos requisitos e/ou exigências que esses materiais devam atender na maioria de suas aplicações. Valores de resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação na ruptura, entre outras podem servir como bases de comparação do desempenho mecânico dos polímeros e para avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (presença de reforços, cargas, aditivos, plastificantes) (Marinho, 2005).

Para comparação dos resultados fatores como preparação dos corpos de prova, condições de acondicionamento e dos testes devem ser cuidadosamente e rigorosamente controlados e mencionados junto a cada conjunto de resultados (Canevarolo, 2003).

A Figura 5.33 apresenta fotografias dos corpos de prova antes do teste físico de tração evidenciando a distribuição homogênea da manta fibrosa do fruto da *L. cylindrica* em seus preparos.

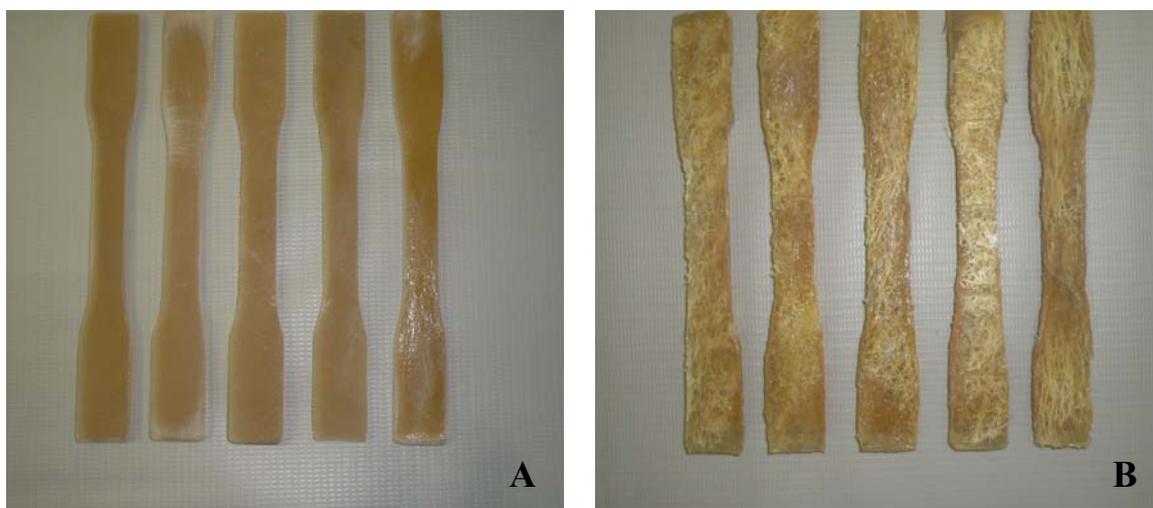


Fig. 5.33: Corpos de prova para teste físico de tração: **A)** matriz termorrígida e **B)** compósito com 15% de fibras.

Os corpos de prova para os ensaios de resistência à tração são preparados sob a forma de halteres com a superfície da seção cruzada plana. As dimensões devem ser escolhidas de acordo com o comportamento mecânico do polímero a ser ensaiado (Canevarolo, 2003).

Nos ensaios de tração os corpos de prova são afixados em dispositivos chamados de garras que são acopladas às travessas fixa e móvel da Máquina Universal de Ensaio. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento enquanto a tensão de tração sustentada pela amostra é registrada pela célula de carga ambos acoplados à travessa fixa. Plásticos rígidos como termorrígidos são em geral ensaiados com garras de serrilhados mais finos. A Figura 5.34 apresenta o equipamento do Laboratório de Testes Físicos Robert Hooke (CETEC-MG).

A velocidade do ensaio define a taxa de deformação que será aplicada ao polímero que deve ser escolhida dentro de um intervalo de valores fornecidos pelas normas técnicas, de acordo com o comportamento mecânico (rígido ou semi-rígido) e da geometria do corpo de prova a ser ensaiado.

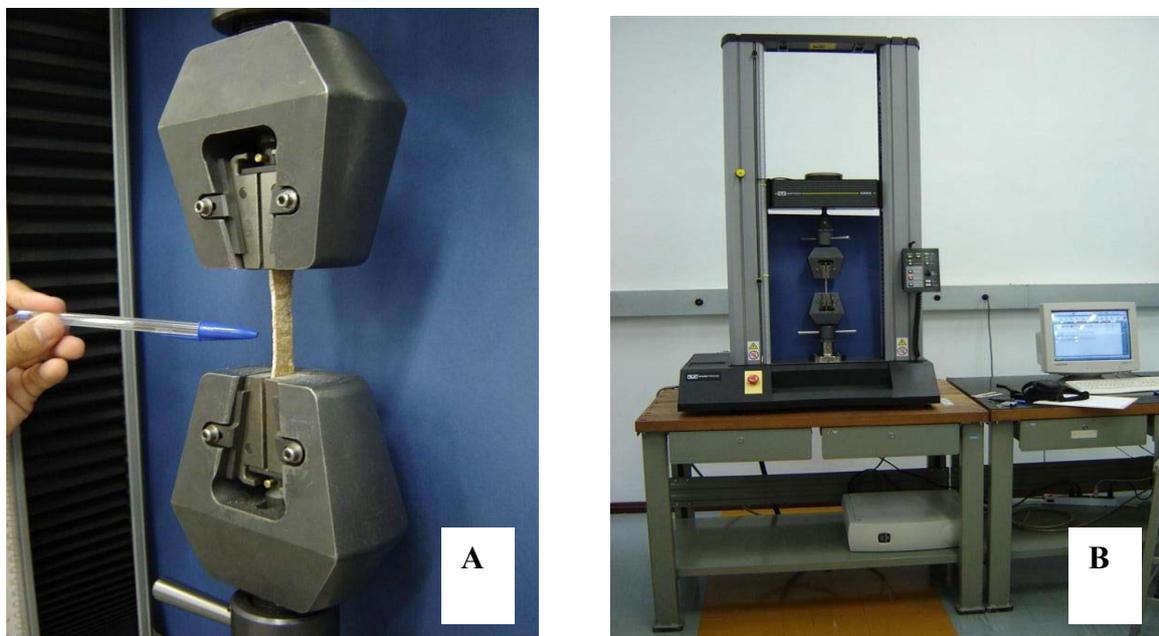


Fig. 5.34: Máquina Universal de Ensaio (Kratos) do Laboratório de Testes Físicos Robert Hooke (CETEC-MG): **A)** corpo de prova durante o teste de tração e **B)** equipamento e sistema de aquisição de dados.

A Figura 5.35 apresenta fotografias dos corpos de prova após o teste físico de tração. Pode ser observado que independente do tratamento utilizado nas fibras em todos os casos ocorreu rompimento total da matriz na região mediana da seção útil do corpo de prova. Tal fato é uma evidência da homogeneidade no preparo dos mesmos. A superfície de fratura apresentou-se plana indicando comportamento frágil como já constatado por outros autores para a resina esterevinílica curada (Grishchuk, *et al.*, 2007; Seyhan *et al.*, 2007; Chu *et al.*, 2004; Karger *et al.*, 2004; Silva Scott *et al.*, 2002; Martin *et al.*, 2000).

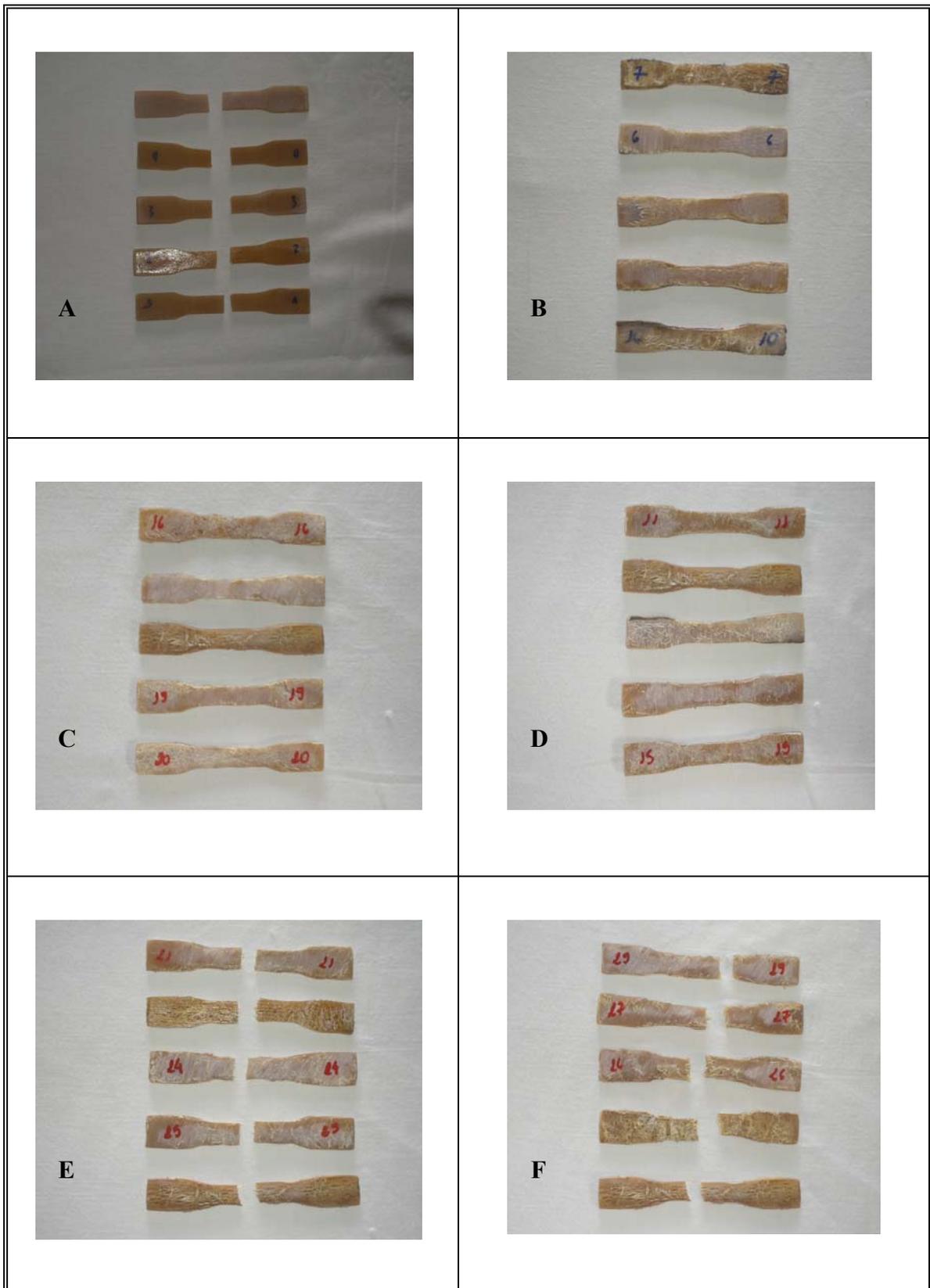


Fig. 5.35: Corpos de prova após teste físico de tração **A)** matriz estervinílica e compósitos reforçados com **B)** fibra natural, **C)** fibra extraída em etanol/cicloexano, **D)** fibra mercerizada, **E)** fibra esterificada com BTDA e **F)** fibra esterificada com PMDA.

Pode ser observado na Figura 5.35 que os corpos de prova apresentaram ruptura diferenciada. Apesar da semelhança na superfície de fratura os materiais compósitos reforçados com as fibras do fruto da *Luffa* natural, extraída em etanol/cicloexano e mercerizada tiveram ruptura parcial, ou seja, apenas da matriz. Nestes corpos as fibras foram deslocadas de suas posições e apesar de alguns filamentos se romperem a maior parte deles permaneceram intactos. Este fato é uma evidência da baixa molhabilidade e adesividade destas fibras pela matriz estervinílica. Com a tensão aplicada a matriz transfere a mesma para os filamentos fibrosos. Todavia, em virtude da baixa adesão interfacial, as fibras são deslocadas de suas posições e a matriz se torna sobrecarregada pela tensão ocorrendo somente a sua fratura.

Por outro lado, os materiais compósitos reforçados com as fibras esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA apresentaram ruptura total, ou seja, da matriz e das fibras simultaneamente. Isto se deve a uma maior molhabilidade e adesividade proporcionadas pelo tratamento de modificação superficial. Neste caso a tensão aplicada é transferida aos filamentos fibrosos. Quando a tensão máxima ou de ruptura é atingida as fibras não suportam a carga e se rompem juntamente com a matriz polimérica. Estes fatos em conjunto com as análises de FTIR, titulação, DRX, análises térmicas, MEV-EDS e absorção de água corroboram a eficiência da modificação morfológica das fibras por esterificação com dianidridos aumentando a adesão superficial, porém sem perda de resistência pelas fibras.

A Figura 5.36 apresenta os gráficos tensão x deformação obtidos pelo software Bluehill do sistema de aquisição de dados da Máquina Universal de Ensaio (Kratos). Em todos os casos o alongamento se demonstrou abaixo de 1% o que indica pequena deformação na ruptura e confirma o comportamento de fratura frágil do material.

A Tabela V.14 reúne os valores de resistência máxima ou tensão na ruptura e tenacidade sob fratura da matriz estervinílica e dos compósitos reforçados com as fibras do fruto da *Luffa* natural e após modificações.

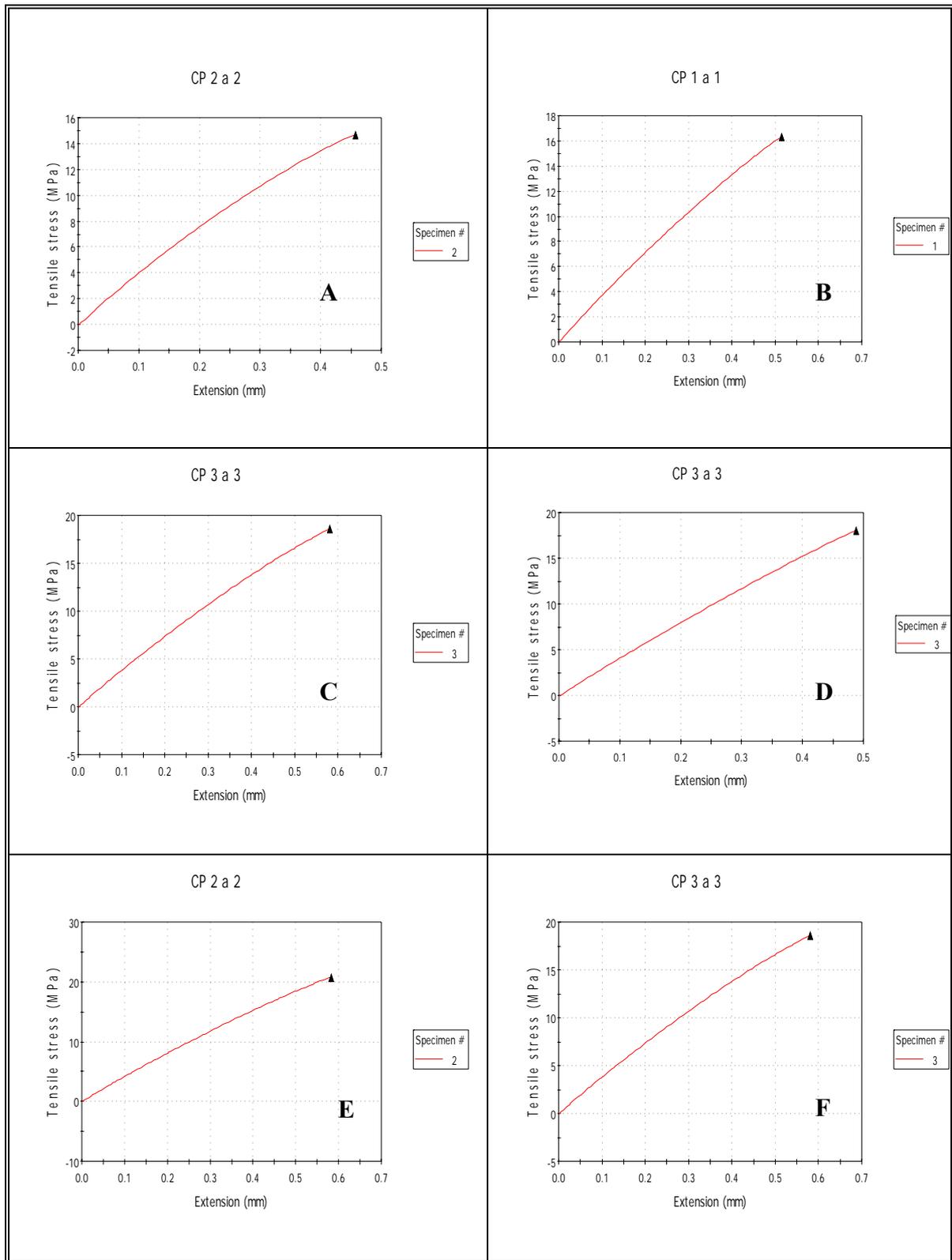


Fig.5.36: Gráficos tensão X deformação obtidos pelo software Bluehill após teste de tração: **A)** matriz estervínlica e compósitos reforçados com **B)** fibra natural, **C)** fibra extraída (etanol/cicloexano), **D)** fibra mercerizada e fibras esterificadas com **E)** BTDA e **F)** PMDA.

Tab. V.14: Tensão máxima e tenacidade sob fratura obtidas para a matriz e os compósitos reforçados com as fibras do fruto da *L. cylindrica* natural e modificadas após teste de tração.

<i>Material</i>	<i>Tensão Máxima na Ruptura (MPa)</i>	<i>Tenacidade sob Tração (KJm⁻²)</i>
<i>Matriz do compósito</i>	14,0 ± 0,5	3,10 ± 0,20
<i>Compósito com fibra natural</i>	15,9 ± 1,3	4,43 ± 1,15
<i>Compósito com fibra extraída em etanol/cicloexano</i>	17,3 ± 1,0	5,04 ± 0,18
<i>Compósito com fibra mercerizada</i>	17,4 ± 1,4	5,20 ± 0,18
<i>Compósito com fibra esterificada com BTDA</i>	21,2 ± 0,7	7,70 ± 0,42
<i>Compósito com fibra esterificada com PMDA</i>	18,6 ± 1,6	5,31 ± 0,46

Como observado, houve considerável aumento na tensão máxima e na tenacidade à fratura de todos os materiais compósitos quando comparados à matriz sem reforço. Os maiores aumentos foram apresentados pelos compósitos reforçados com as fibras do fruto da *Luffa* esterificadas com BTDA e PMDA. Este fato de relevante importância pode ser justificado por uma melhor adesividade e molhabilidade das fibras modificadas superficialmente com os dianidridos pela matriz esterevinílica em virtude da reação de esterificação. Apesar dos tratamentos e conseqüente modificação da microestrutura pode ser concluído que as modificações pouco degradaram a integridade das fibras ou a potencialidade de atuarem como agentes de reforço.

5.3.8. Análises por MEV das Superfícies de Fratura após Teste Físico de Tração.

Para analisar as superfícies de fratura dos corpos de prova após os testes de tração foram realizadas micrografias por intermédio da técnica de MEV. A Figura 5.37 apresenta as micrografias das superfícies de fratura da matriz esterevinílica. Como pode ser observado as superfícies de fratura dos corpos de prova apresentaram considerável porosidade. Tal fato está relacionado ao processo de cura e reticulação e também rápido aumento de viscosidade desta resina que dificulta com que as bolhas formadas durante as consecutivas etapas de

mistura alcancem a superfície dos corpos de prova e escapem para o ambiente aprisionando-as no interior dos moldes. Esta porosidade contribuiu para os menores valores de resistência mecânica nos testes de tração observados para a matriz quando comparada aos compósitos com reforços fibrosos natural e após modificações.

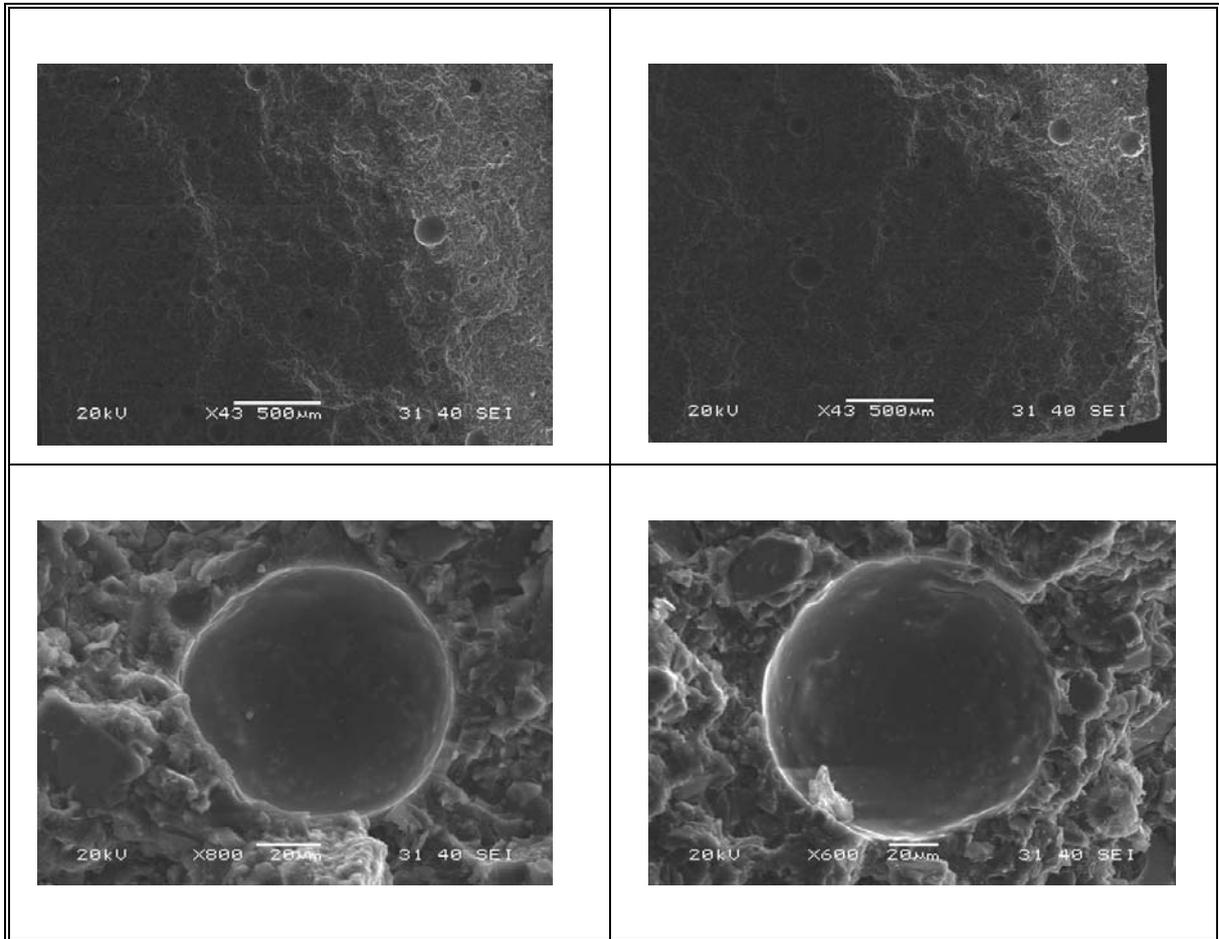


Fig. 5.37: Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da matriz do compósito após teste de tração.

A Figura 5.38 apresenta as micrografias do compósito reforçado com as fibras do fruto da *Luffa* natural. Pode ser visualizada uma boa dispersão das fibras na matriz, porém com baixa adesão interfacial. Foi possível observar também a ocorrência de “pull-out” tanto total quanto parcial, ou seja, deslocamento das fibras da matriz com a tensão de tração. A matriz ainda apresentou certa porosidade, todavia em menor proporção quando comparada à matriz estervinílica sem o reforço.

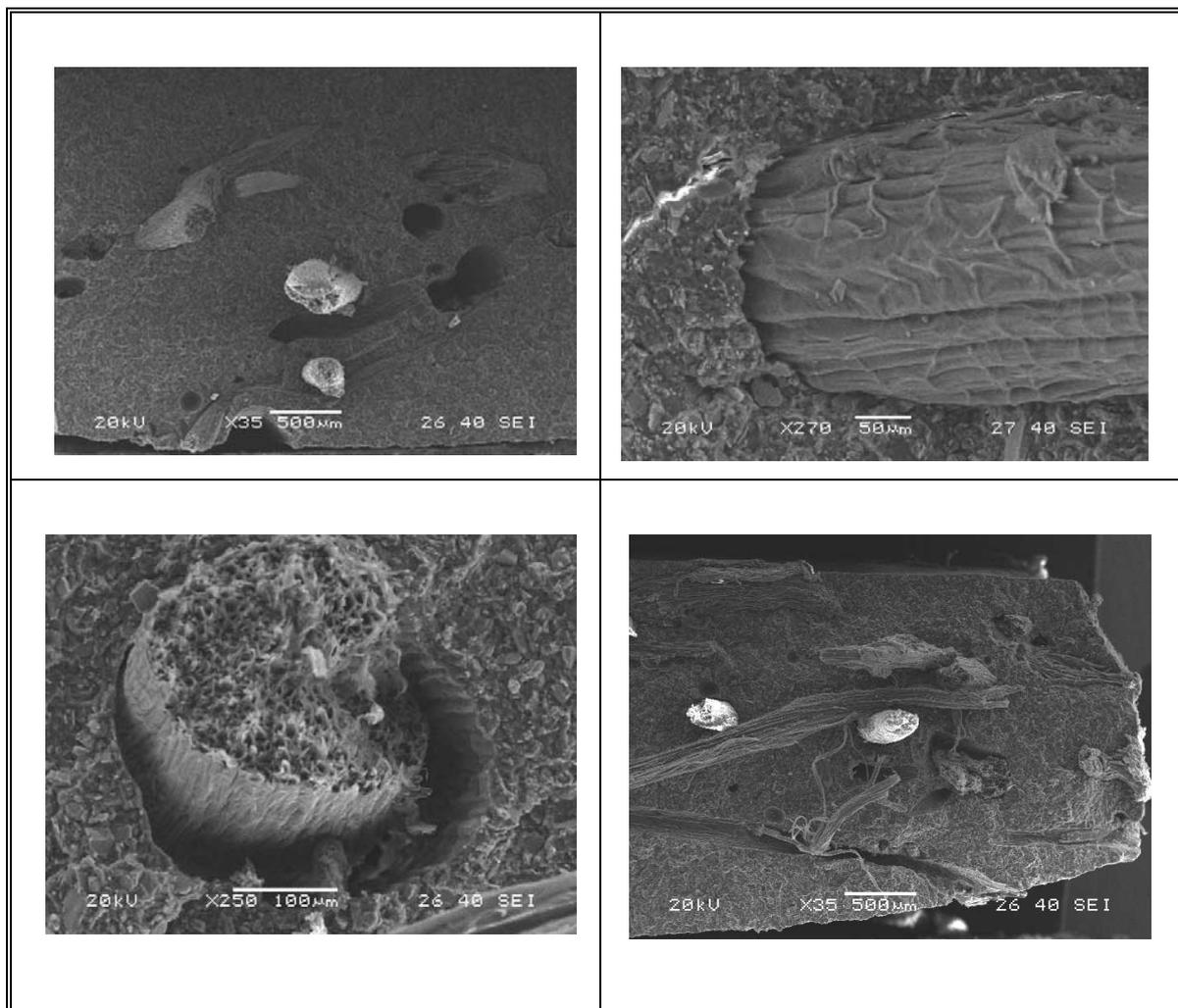


Fig. 5.38: Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compostos de matriz estervinílica reforçados com fibra natural após teste de tração.

As Figuras 5.39 e 5.40 apresentam as superfícies de fratura dos compostos reforçados com as fibras do fruto da *Luffa* extraída em etanol/cicloexano e mercerizada. Como observado para o composto reforçado com a fibra natural as mantas fibrosas se encontram distribuídas homogeneamente e embebidas na matriz estervinílica. Em comparação com o composto obtido a partir das fibras não tratadas foi possível observar uma diminuição do efeito “pull-out” para as fibras extraídas com a mistura de solventes orgânicos e para as fibras mercerizadas. Esses comportamentos podem ser atribuídos a um aumento de adesão entre fibras tratadas e matriz sendo responsáveis pelo aumento da resistência dos compostos obtidos com estas fibras. De forma adicional foi observada uma ruptura apenas parcial das fibras mercerizadas e das extraídas com solventes orgânicos indicando que a adesão, embora tenha sido superior em relação às fibras não tratadas, pode ser melhorada.

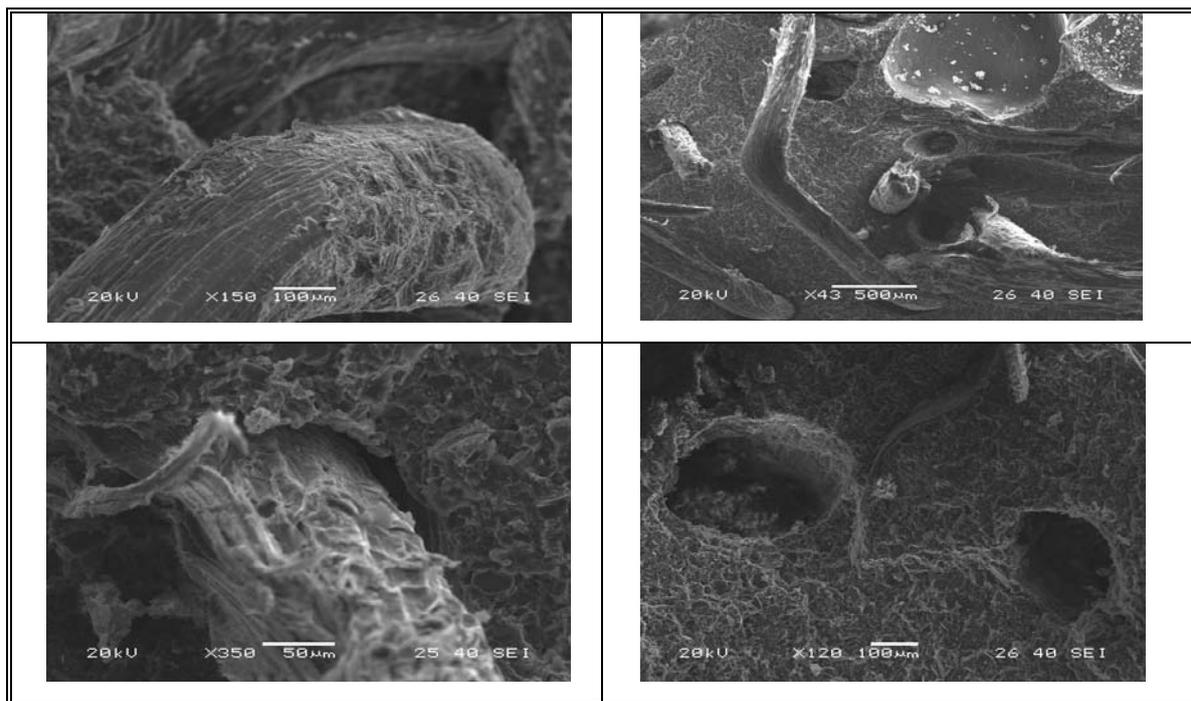


Fig. 5.39: Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compósitos de matriz estervínica reforçados com fibra extraída após teste de tração.

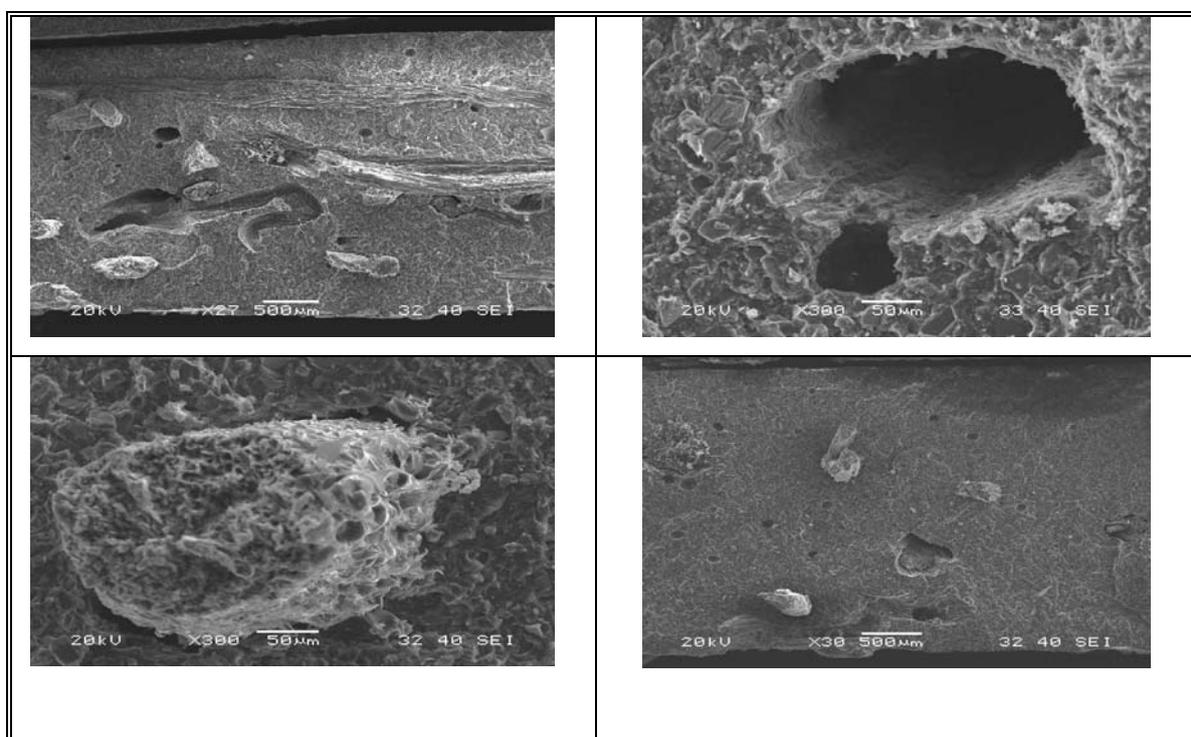


Fig. 5.40: Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compósitos de matriz estervínica reforçados com fibra mercerizada (NaOH 2%) após teste de tração.

As Figuras 5.41 e 5.42 apresentam as superfícies de fratura dos materiais compósitos reforçados com as fibras esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA. A modificação superficial destas fibras, elevando seu caráter hidrofóbico, permitiu uma melhor molhabilidade pela matriz estervinílica com menor deslocamento das fibras com a tensão de tração e conseqüente formação de vazios. Foi verificada a presença de alguns poros, mas em menor proporção do que nos compósitos reforçados com fibras natural, extraída e mercerizada. Apesar da melhor molhabilidade das fibras ainda pode ser constatado o deslocamento de alguns filamentos com a tensão de tração (“pull-out”). Estes fatores em conjunto, além da boa dispersão da manta fibrosa na matriz, contribuíram para os valores mais elevados de tensão máxima e tenacidade à fratura apresentado por estes materiais.

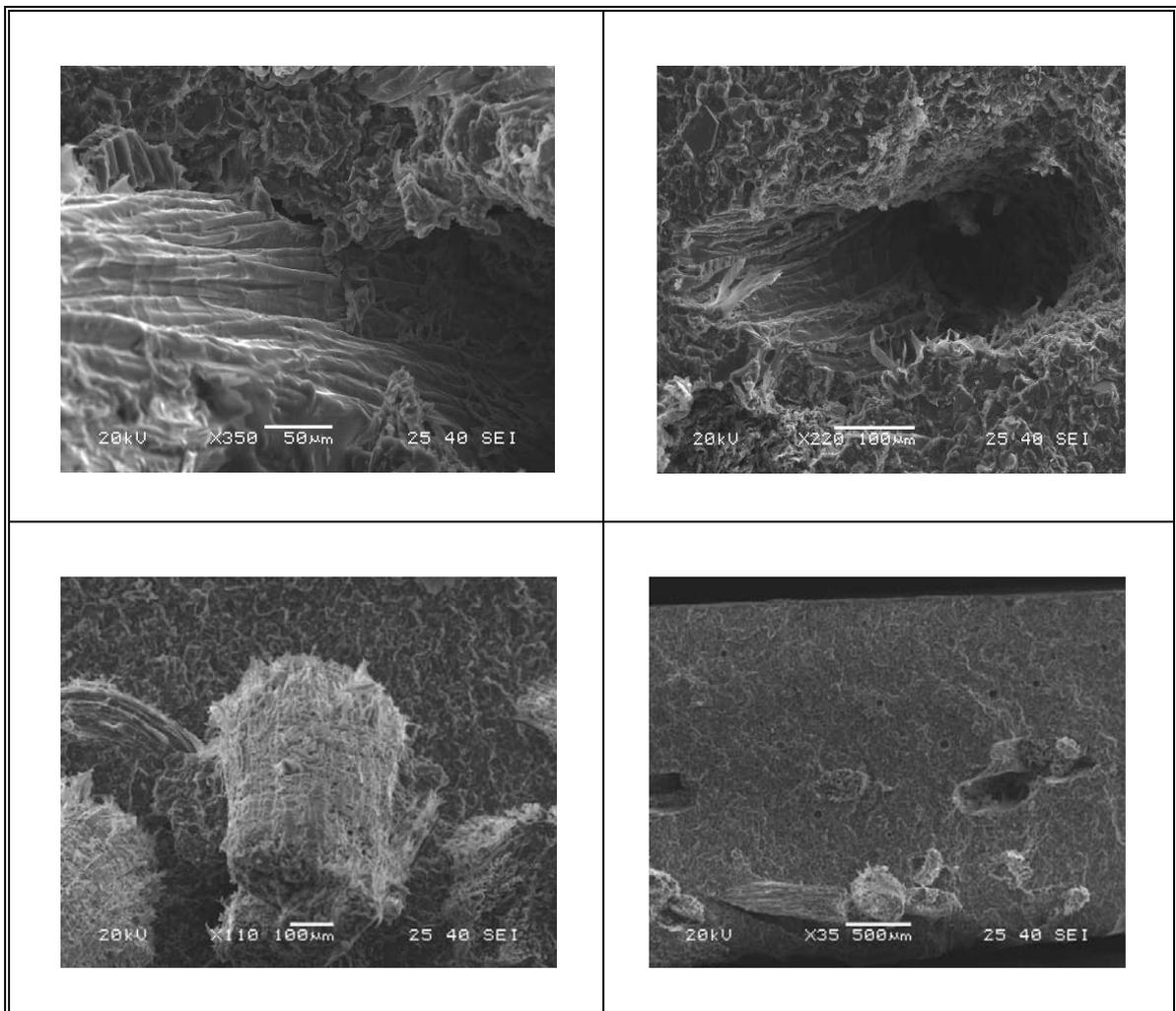


Fig. 5.41: Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compósitos de matriz estervinílica reforçados com fibras esterificadas com BTDA após teste de tração.

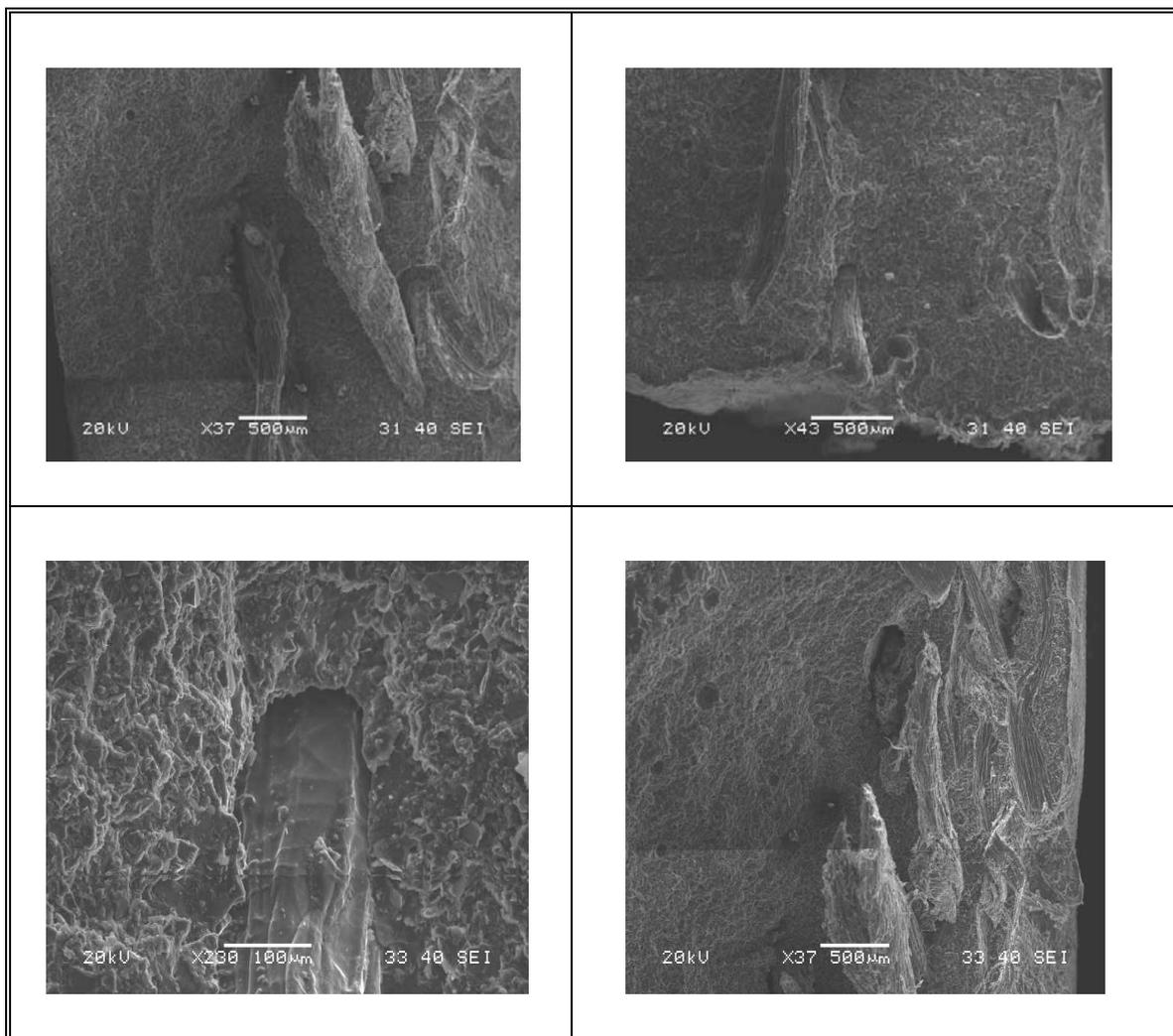


Fig. 5.42: Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compostos de matriz estervinílica reforçados com fibras esterificadas com PMDA após teste de tração.

5.3.9. Ensaio de Impacto Charpy

Os materiais poliméricos apresentam um comportamento mecânico extremamente sensível à taxa de deformação devido à sua natureza viscoelástica. Solicitações mecânicas onde ocorrem elevadas taxas de deformação são aquelas observadas sob impacto. Nesta situação, o material é submetido a condições de solicitação extremas, ou seja, a tensões elevadas num espaço de tempo muito curto.

A resistência sob impacto é uma das propriedades mais requisitadas para a especificação do comportamento mecânico de polímeros e principalmente dos plásticos. A habilidade de um material polimérico em suportar choques acidentais pode decidir sobre o seu sucesso ou fracasso em uma determinada aplicação (Callister, 1999). Apesar da importância desse comportamento para o desempenho de um material polimérico esta propriedade mecânica é uma das menos confiáveis num processo de seleção destes materiais.

Como a resistência ao impacto obtida não é uma propriedade intrínseca torna-se muito difícil especificar um único valor para a resistência ao impacto de qualquer material polimérico (Canevarolo, 2003). Esta depende de um número significativo de variáveis, dentre elas a temperatura do ensaio, a velocidade do impacto durante o teste, a sensibilidade a entalhes padronizados, a força com que o corpo de prova sofre o impacto, a geometria do corpo de prova, as condições de fabricação do corpo de prova, as condições ambientais do ensaio, etc.

A maioria dos ensaios sob impacto é realizado em corpos de prova com entalhe, ou seja, é feito um corte padronizado nos corpos de prova e observa-se qual a energia necessária para fazer com que este corte (entalhe) se propague até a ruptura. Este tipo de procedimento tem como objetivo simular o processo de rompimento sob impacto de um material que apresenta um defeito estrutural inerente de sua composição química ou dos processos de fabricação (Callister, 1999).

Os ensaios mecânicos sob impacto podem ser realizados através de equipamentos utilizando martelos acoplados a pêndulos ou em queda livre. A maior parte destes equipamentos mede a energia consumida pelo material durante a solicitação sob impacto através de um balanço de energias potencial e cinética ao qual o martelo é submetido (Canevarolo, 2003).

A Figura 5.43 apresenta o equipamento utilizado no teste físico de impacto Charpy com entalhe.

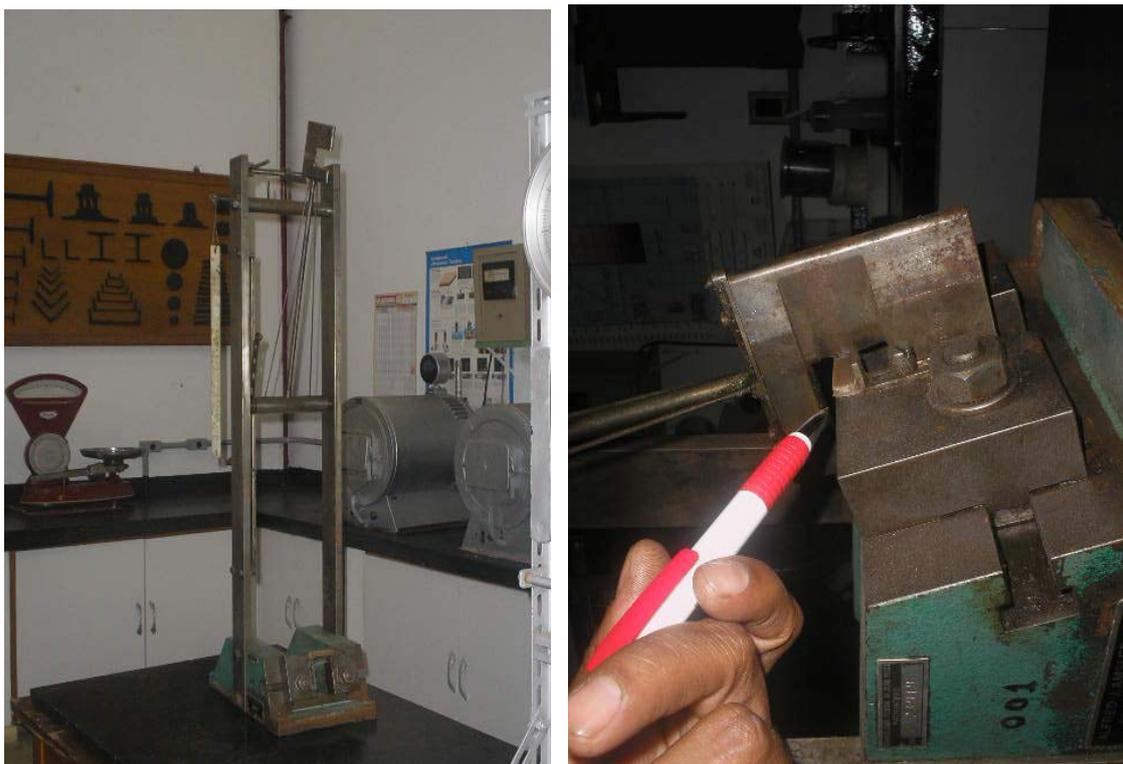


Fig. 5.43: Equipamento Alfred J. Amsler & Co. – Schoffhausen 126/176 para ensaios de impacto Charpy com entalhe do Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica – DEMET / UFOP.

No ensaio de impacto Charpy o corpo de prova entalhado é posicionado horizontalmente em relação à base do equipamento com entalhe voltado para o lado contrário à face onde o martelo atinge a amostra. Os resultados obtidos através deste ensaio são expressos em energia de ruptura por impacto dividida pela espessura do corpo de prova ou, preferencialmente, pela área da seção do corpo de prova na região do entalhe.

A Figura 5.44 apresenta os corpos de prova após teste de impacto Charpy. Em todas as amostras foi observada fratura no entalhe e aumento na tenacidade à fratura quando comparados à matriz sem o reforço fibroso.

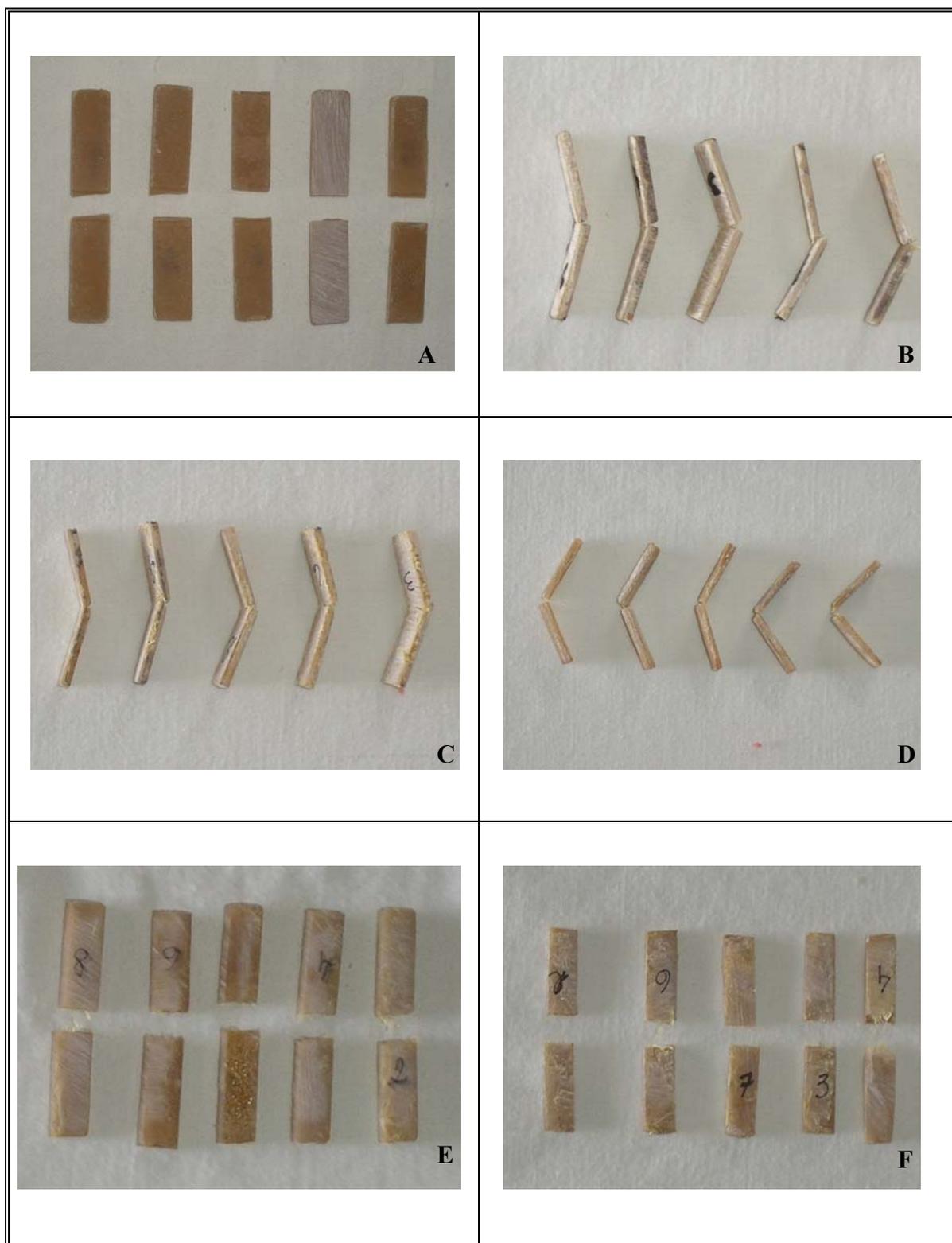


Fig. 5.44: Materiais compósitos após teste de impacto Charpy com entalhe: **A)** matriz do compósito e compósitos reforçados com fibras do fruto da *L. cylindrica* **B)** natural, **C)** extraída em etanol/cicloexano, **D)** mercerizada, **E)** esterificada com BTDA e **F)** esterificada com PMDA.

A Tabela V.15 apresenta as energias de ruptura por impacto (tenacidade à fratura) obtidas para a matriz e os materiais compósitos reforçados com as fibras do fruto da *Luffa* natural e após tratamentos de modificação. Foi ensaiado um mínimo de 10 corpos de prova por tipo de amostra.

Tab. V.15: Tenacidade sob impacto obtida através de teste de impacto Charpy com entalhe.

<i>Material</i>	<i>Tenacidade sob Impacto (Jm⁻²)</i>
<i>Matriz do compósito</i>	4,26 ± 1,54
<i>Compósito com fibra natural</i>	6,27 ± 2,57
<i>Compósito com fibra extraída em etanol/cicloexano</i>	9,71 ± 2,11
<i>Compósito com fibra mercerizada</i>	9,41 ± 3,94
<i>Compósito com fibra esterificada com BTDA</i>	19,2 ± 3,6
<i>Compósito com fibra esterificada com PMDA</i>	13,8 ± 4,6

Os materiais compósitos reforçados com as fibras do fruto da *Luffa* natural, extraída em etanol/cicloexano e mercerizada apresentaram, como também observado no ensaio de tração, ruptura apenas parcial caracterizando o mecanismo conhecido como “fiber bridging” (arqueamento de fibra). Este fato pode ser um dos maiores responsáveis pelo aumento da tenacidade à fratura dos materiais compósitos em relação à matriz. Neste caso não ocorre rompimento total das fibras, mas apenas seu deslocamento da matriz polimérica. A malha entrecruzada desta fibra permitiu um rápido relaxamento da tensão transferida pela matriz com o choque do pêndulo resultando nestes casos em ruptura total somente desta.

Por outro lado, os materiais compósitos reforçados com as fibras do fruto da *Luffa* esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA apresentaram, assim como no ensaio de tração, ruptura total e os maiores valores de tenacidade à fratura sob impacto. Como exposto anteriormente este fato está relacionado à maior molhabilidade e adesividade destas fibras modificadas superficialmente, via reação de esterificação, pela matriz termorrígida estervinílica.

Ainda deve ser enfatizado que o aumento em relação à resistência sob impacto foi extremamente expressivo para todos os compósitos quando comparados à matriz. De forma adicional, todos os compósitos obtidos a partir das fibras modificadas apresentaram resultados superiores em relação aos obtidos com fibras não modificadas. Este fato justifica todo empenho dedicado às reações de modificação superficial das fibras do fruto da *Luffa* e o sucesso das mesmas. Finalmente, apenas como exemplo ilustrativo, foi verificado um aumento da resistência sob impacto da ordem de 350% quando se comparam a matriz e o compósito obtido a partir das fibras modificadas com BTDA.

5.3.10. Análises por MEV das Superfícies de Fratura após Teste Físico de Impacto Charpy com Entalhe

Para análise das superfícies de fratura dos materiais compósitos de matriz estervinílica, após ensaio de impacto Charpy, foram realizadas micrografias por intermédio de MEV. A Figura 5.45 apresenta as micrografias da matriz estervinílica. Foi possível observar, assim como no preparo dos corpos para teste de tração, a presença de considerável porosidade. Este fato é justificado pela rápida cura, reticulação e aumento de viscosidade desta resina que dificultam a liberação de bolhas formadas durante as etapas de mistura, fazendo com que as mesmas fiquem aprisionadas no interior dos corpos de prova.

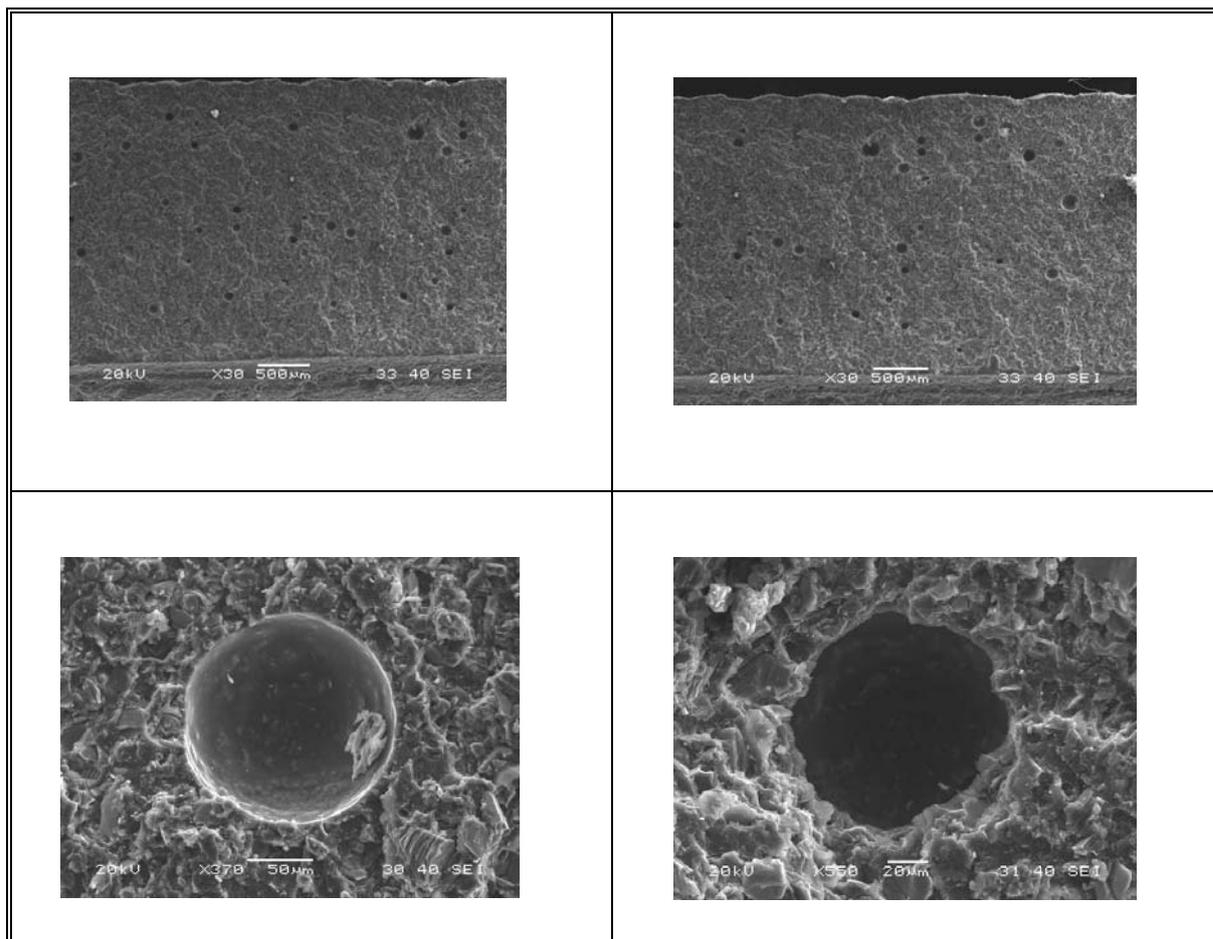


Fig. 5.45: Micrografias das superfícies de fratura da matriz estervínlica, obtidas por MEV, após teste de impacto Charpy com entalhe.

As superfícies de fratura dos materiais compósitos reforçados com as fibras do fruto da *L. cylindrica* natural apresentaram uma boa dispersão do reforço, porosidade, baixa adesividade interfacial observada pelo deslocamento parcial das fibras da matriz com o impacto e o comportamento de arqueamento das fibras (“fiber bridging”) com o choque do pêndulo. Constataram-se também alguns deslocamentos de filamentos fibrosos da matriz caracterizando o comportamento de “pull-out”.

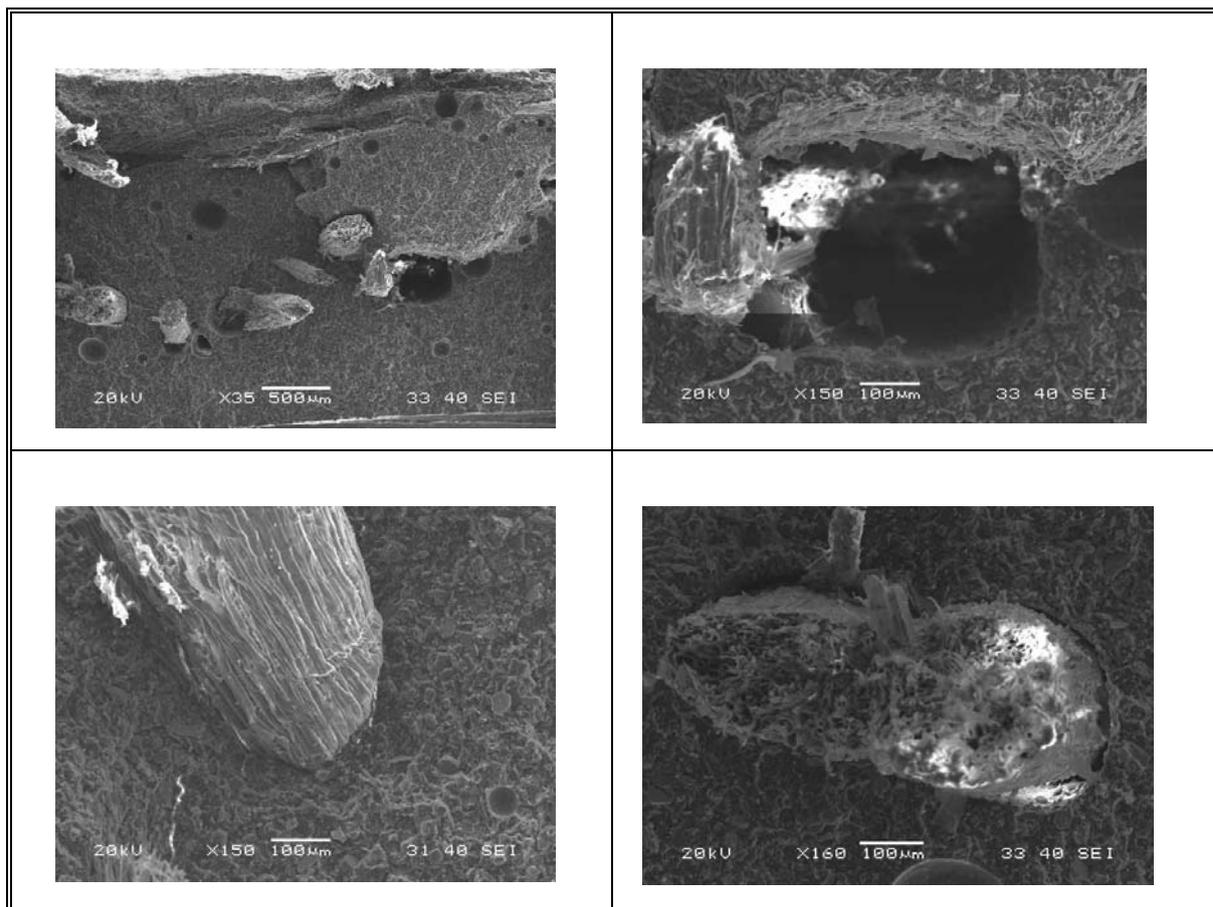


Fig. 5.46: Micrografias das superfícies de fratura, obtidas por MEV, após teste de impacto Charpy com entalhe, para o compósito reforçado com as fibras do fruto da *Luffa* natural.

As Figuras 5.47 e 5.48 apresentam as micrografias obtidas para os compósitos reforçados com as fibras do fruto da *L. cylindrica* extraídas em etanol/cicloexano e mercerizadas respectivamente. Em ambos os casos verificaram-se a presença de porosidade, baixa adesividade das fibras pela matriz e deslocamento parcial e total (“pull-out”) das fibras da matriz com o impacto do pêndulo. Estas fibras em sua maioria não apresentaram ruptura total, mas arqueamento de fibras (“fiber bridging”), fato que resultou em uma proximidade nos valores de tenacidade sob fratura destes dois materiais.



Fig. 5.47: Micrografias das superfícies de fratura, obtidas por MEV, após teste de impacto Charpy com entalhe para o compósito reforçado com as fibras do fruto da *Luffa extraídas*.

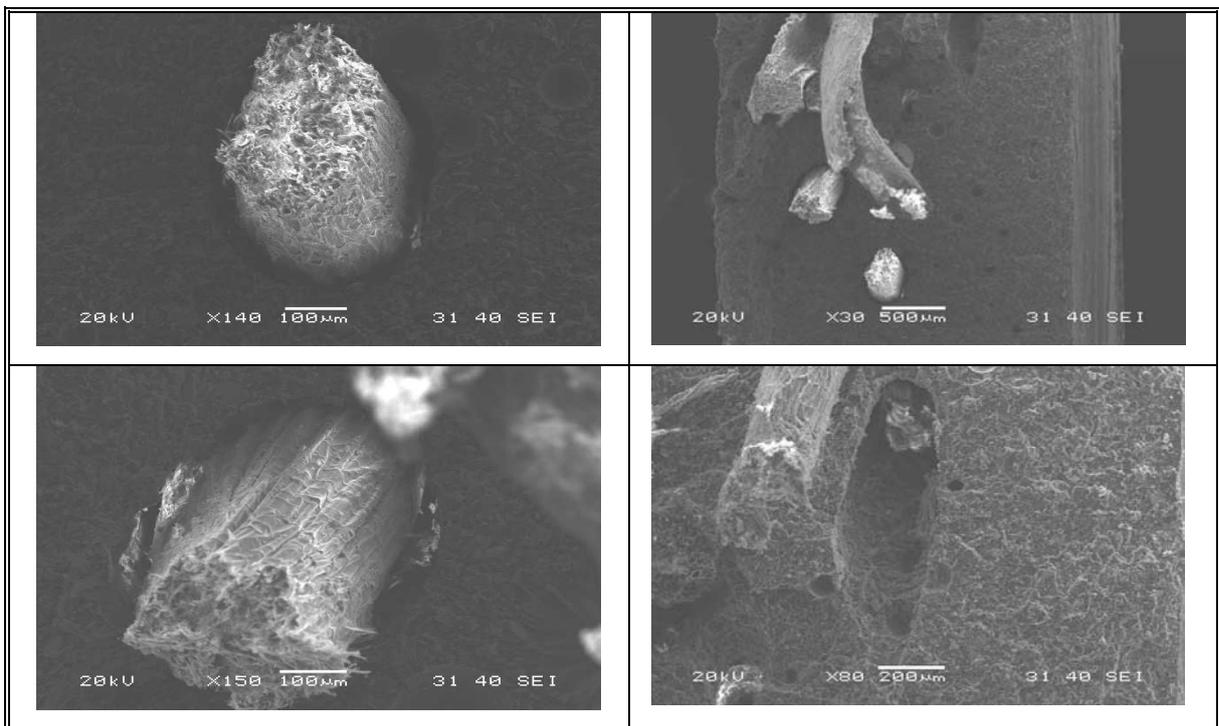


Fig. 5.48: Micrografias das superfícies de fratura, obtidas por MEV, após teste de impacto Charpy com entalhe para o compósito reforçado com as fibras do fruto da *Luffa mercerizadas*.

As Figuras 5.49 e 5.50 apresentam as micrografias das superfícies de fratura dos compósitos reforçados com as fibras do fruto da *Luffa* esterificadas com os dianidridos BTDA e PMDA. Nestes dois materiais foi observado rompimento total das fibras e da matriz com o impacto do pêndulo. Este fato é devido a melhor adesividade interfacial e molhabilidade destas fibras modificadas superficialmente pela matriz polimérica. Esta tendência também foi averiguada por teste de tração. Observaram-se ainda a presença de porosidade na matriz, boa dispersão das fibras e “pull-out” de somente alguns filamentos fibrosos. Estes fatores em conjunto são os diretamente responsáveis pelas maiores resistências ao impacto apresentadas por estes dois materiais.

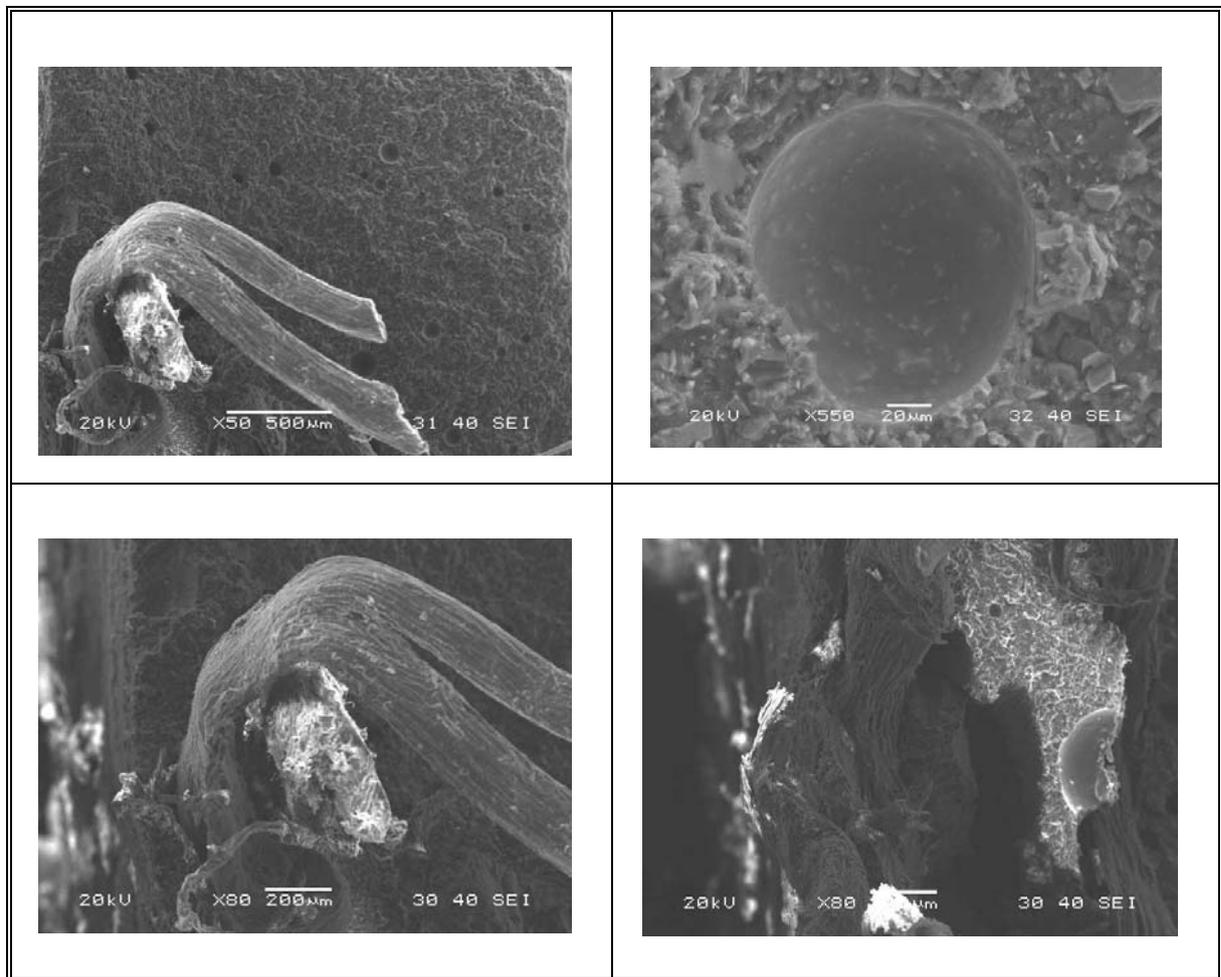


Fig. 5.49: Micrografias das superfícies de fratura, obtidas por MEV, após teste de impacto Charpy com entalhe para o compósito reforçado com as fibras do fruto da *Luffa* esterificadas com BTDA.

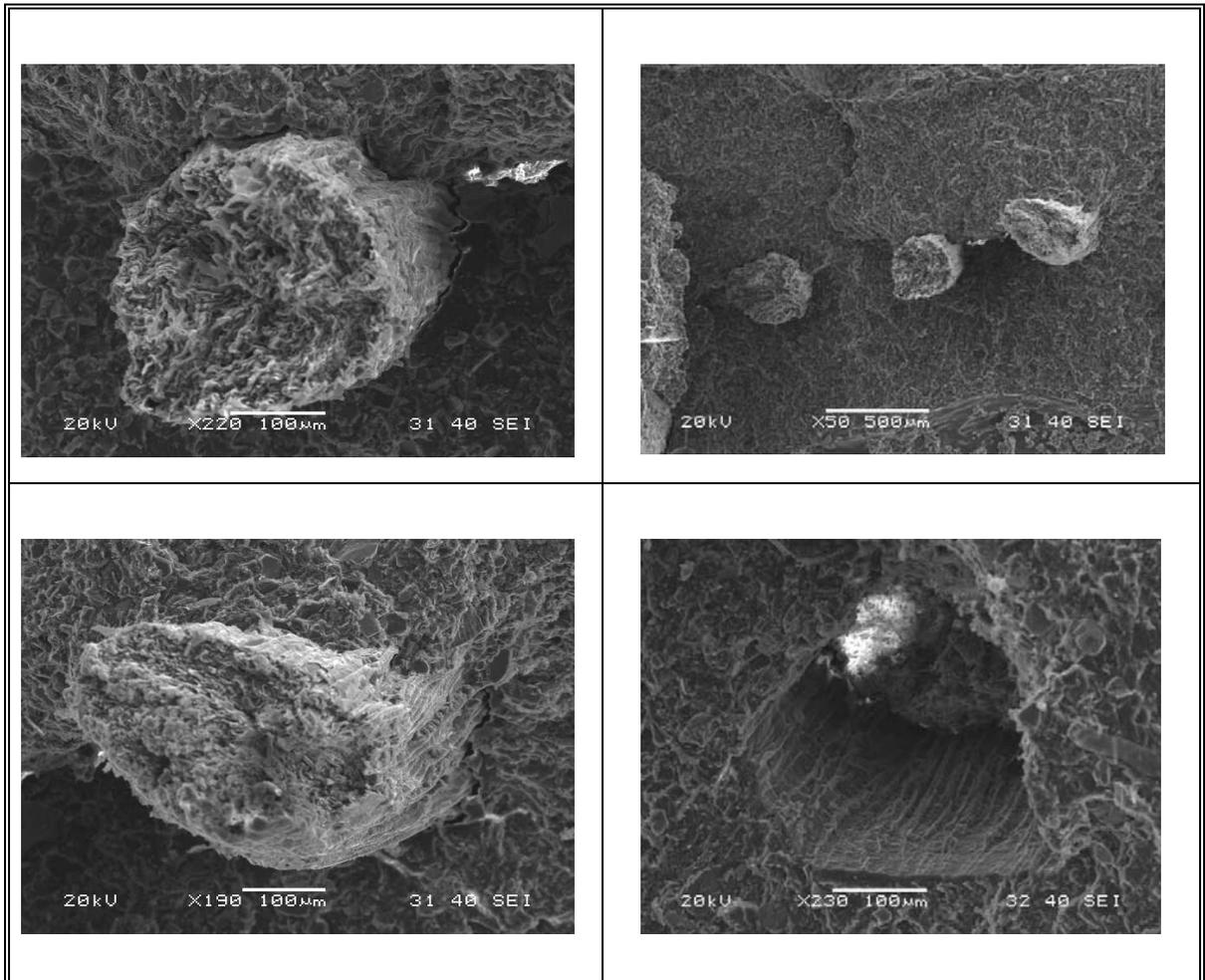


Fig. 5.50: Micrografias das superfícies de fratura, obtidas por MEV, após teste de impacto Charpy com entalhe para o compósito reforçado com as fibras do fruto da *Luffa* esterificadas com PMDA.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES

Através desse trabalho foi possível determinar a concentração de alguns dos constituintes da microestrutura das fibras do fruto da *Luffa cylindrica*, como por exemplo, teor de umidade, de cinzas, de extrativos solúveis em água e etanol/cicloexano, lignina Klason solúvel e insolúvel, α -celulose e holocelulose. Os percentuais encontrados para os componentes das fibras utilizadas nesse trabalho se apresentaram coerentes e dentro da faixa de valores descritas na literatura para outros materiais lignocelulósicos.

As modificações superficiais realizadas nas fibras do fruto da *L. cylindrica* foram caracterizadas e comprovadas. Pela técnica de DRX foram observadas alterações no índice de cristalinidade das fibras com os tratamentos de modificação. As análises de FTIR apresentaram o aparecimento de bandas de absorção atribuídas a grupos incorporados na estrutura das fibras após reações de esterificação com os dianidridos BTDA e PMDA. Foi possível observar aumento na acidez das fibras após esterificação com os dianidridos via titulação. As análises térmicas demonstraram um aumento na estabilidade térmica para as fibras modificadas quando comparadas às fibras sem tratamento. As micrografias obtidas por intermédio de MEV permitiram visualizar a microestrutura fibrosa do material lignocelulósico e a ausência de degradação nas condições utilizadas nos tratamentos de extração, mercerização e esterificação quando comparados a outros tratamentos descritos na literatura.

Os compósitos reforçados com 15% de fibras do fruto da *L. cylindrica* em relação à matriz estervinílica e com hidróxido de alumínio, como retardante de chamas, obtiveram redução na densidade de aproximadamente 46%. Análises termogravimétricas permitiram observar que a incorporação do hidróxido de alumínio na matriz teve um efeito benéfico aumentando a estabilidade térmica do material compósito em relação ao polímero sem o retardante de chamas. O ensaio de absorção de água permitiu verificar que os compósitos reforçados com as fibras esterificadas pelos dianidridos absorveram o menor percentual de umidade confirmando o maior caráter hidrofóbico adquirido por estas fibras e conseqüente maior adesividade e molhabilidade pela matriz polimérica. Na técnica termomecânica dinâmica foram determinadas as variações no valor da Tg e no valor da Tan δ na Tg assim como uma avaliação do grau de tensões internas congeladas nos compósitos durante sua cura sob temperatura e pressão ambiente. Foi obtido também um relaxamento das tensões e

um aumento no módulo de armazenamento dos materiais compósitos com um processo de pós-cura.

Além dos demais fatores citados um aumento na resistência à tração e sob impacto dos materiais compósitos reforçados com as fibras modificadas superficialmente foram verificados através dos testes físicos de resistência à tração e impacto Charpy com entalhe. Análises das superfícies de fratura dos materiais compósitos, após ensaios mecânicos, permitiram visualizar a maior compatibilidade com a matriz e aderência proporcionadas pelos tratamentos de esterificação. Apenas como exemplo ilustrativo, um aumento na resistência à tração de aproximadamente 50% e um aumento na tenacidade sob impacto de 350% foram observados para os materiais compósitos reforçados com as fibras do fruto da *L. cylindrica* esterificadas com BTDA justificando todo o empenho na modificação superficial destas fibras e permitindo a utilização em potencial dos materiais estudados nesta pesquisa em aplicações onde são requeridos desempenho e leveza.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-SHARKH, B.F.; HAMID, H., Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering mechanical and thermal analysis, *Polymer Degradation and Stability* 85, p.967-973, 2004.

ACHA, B.A.; REBOREDO, M.M.; MARCOVICH, N.E., Creep and dynamic mechanical behavior of PP-jute composite: effect of the interfacial adhesion, *Composites Part A* 38, p. 1507-1516, 2007.

AL-SULAIMAN, F., Evaluation of the performance of local fibers in evaporative cooling, *Energy Conversion and Management* 43, p. 2267-2273, 2002.

ALVARENGA, W. F.. Produção de carvão ativa à partir de palha de milho. Dissertação de Mestrado. Mestrado Multidisciplinar em Física, Química e Neurociência – Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standart Test Methods for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. ASTM D6110.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standart Test Method for water absorption of plastics. ASTM D570 – 95, Philadelphia, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standart Test Method for tensile properties of plastics. ASTM D638 – 91, Philadelphia, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Measuring the Dynamic Mechanical Properties of Plastics Using Three Point Bending. ASTM D5023-99.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Annual book of ASTM standards, vol. 04.10 – Wood. ASTM1413-76, Pennsylvania.

ANNUNCIADO, T.R.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; AMICO, S.C., Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills, Marine Pollution Bulletin 50, p. 1340-1346, 2005.

ASS, B.A.P.; CIACCO, G.T.; FROLLINI, E., Cellulose acetates from linters and sisal: Correlation between synthesis conditions in DMAc/LiCl and product properties, Bioresource Technology, v. 97, n. 14, p. 1696-1702, 2006.

AZIZ, S.H.; ANSELL, M.P., The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: part 2 – cashew nut shell liquid matrix, Composites Science and Technology 64, p. 1231-1238, 2004.

BAIARDO, M.; ZINI, E.; SCANDOLA, M., Flax fibre-polyester composites, Composites Part A 35, p. 703-710, 2004.

BALEY, C.; BUSNEL, F.; GROHENS, Y.; SIRE, O., Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre-polyester resin, Composites Part A 37, p. 1626-1637, 2006.

BESSADOK, A.; MARAIS, S.; ROUDESLI, S.; LIXON, C.; MÉTAYER, M., Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres, Composites Part A, 2007.

BIANCHI, R.F.. Estudo das propriedades elétricas e ópticas de dispositivos poliméricos. Tese de doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos – Instituto de Física e Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2002.

BOTARO, V.R.. Deslignificação organossolve de bagaço de cana de açúcar: fracionamento e benzilação das ligninas obtidas. Tese de doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

BOYNARD, C.A.; D'ALMEIDA, J.R.M., Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) – polyester composite materials, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 39, p. 489-499, 2000.

BOYNARD, C.A.; MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M., Aspects of alkali treatment of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) fibers on the flexural properties of polyester matrix composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 1927-32, 2003.

BUDZIAK, C.; MAIA, C.M.B.F., MANGRICH, A.S., Transformações químicas de matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira, *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

CALLISTER, W. D.. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. São Paulo: LTC, 1999.

CAMINO, G.; MAFFEZZOLI, A.; BRAGLIA, M.; DE LAZZARO, M.; ZAMMARANO, M.. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer, *Polymer Degradation and Stability* 74, 457-464, 2001.

CANEVAROLO, S. V.. *Ciências dos polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002.

CANEVAROLO, S.V.. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2003.

CANETIERI, E.V., Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos resíduos florestais de eucalipto. 2004. 70 f. Tese (Doutorado em Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

CARASCHI, J.C., Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de bagaço de cana-de-açúcar, Tese de doutorado- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico em polímeros e blendas poliméricas, *Química Nova*, v.28, n.2, 2005.

CHU, W.; WU, L.; KARBHARI, V.M., Durability evaluation of moderate temperature cured E-glass/vinylester systems, *Composites Structures* 66, p. 367-376, 2004.

CONSTANT, S.; LONA, L. M.; CALADO, V. M., Predição do comportamento térmico de tubos compósitos através de redes neurais, *Polímeros*, v.14, 2004.

CORRALES, F.; VILASECA, F.; LLOP, M.; GIRONES, J.; MENDEZ, J.A.; MUTJE, P., Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites, *Journal of Hazardous Materials* 144, p. 730-735, 2007.

CORTI, G.S.; BOTARO, V.R.; GIL, L.F., Estudo da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliaminas, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 313-317, 2004.

DAIMATSU, K.; SUGIMOTO, H.; KATO, Y.; NAKANISHI, E.; INOMATA, K.; AMEKAWA, Y.; TAKEMURA, K.. Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide, *Polymer Degradation and Stability* 92, p. 1433-1438, 2007.

DEMIR, H.; ATIKLER, A.; BALKÖSE, D.; TIHMINHOGLU, F., The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber composites, *Composites Part A* 37, p. 447-456, 2006.

DHAKAL, H.N.; ZHANG, Z.Y.; RICHARDSON, M.O.W., Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites, *Composites Science and Technology* 67, p. 1674-1683, 2007.

DOAN, T.; GAO, S.; MÄDER, E., Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification, *Composites Science and Technology* 66, p. 952-963, 2006.

EDEEROZEY, A.M.M.; AKIL, H.M.; AZHAR, A.B.; ARIFFIN, M.I.Z., Chemical modification of kenaf fibers, *Materials Letters* 61, p. 2023-2025, 2007.

ESTEVEES, A.C.C.; TIMMONS, A.B.; TRINDADE, T.. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos, *Química Nova*, vol. 27, p. 798-806, 2004.

FARAG, M.M.. Quantitative methods of materials substitution: application to automotive components, *Materials and design* 29, p. 374-380, 2008.

FENGEL, D.; WEGENER, G., *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin-New York, Walter de Gruyter, 1984.

FOCHER, B.; PALMA, M.T.; CANETTI, M.; TORRI, G.; CONSENTINO, C.; GASTALDI, G., Structural differences between non-wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry, *Industrial Crops and Products* 13, p.193-208, 2001.

FONSECA, S. T.. *Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas*. Dissertação de Mestrado – INPE, São José dos Campos, São Paulo, 2007.

GANSTER, J.; FINK, H.P.; PINNOW, M., Injection moulding compounds with polypropylene and alternative matrices, *Composites Part A*, 2005.

GARDEA-HERNANDÉZ, G.; IBARRA-GOMÉZ, R.; FLORES-GALLARDO, S.G.; HERNANDÉZ-ESCOBAR, C.A.; PÉREZ-ROMO, P.; ZARAGOZA-CONTRERAS, E.A., Fast wood fiber esterification. I. Reaction with oxalic acid and cetyl alcohol, *Carbohydrate Polymers* 71, p. 1-8, 2008.

GASSAN, J., A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of natural fibre composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 33, p. 369-374, 2002.

GEETHAMMA, V.G.; KALAPRASAD, G.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S., Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites, *Composites Part A* 36, p. 1499-1506, 2005.

GHAVAMI, K.; ANJOS, M. A.; BARBOSA, N. P., Compósitos à base de cimento reforçado com polpa celulósica de bambu. Parte II: uso de resíduos cerâmicos na matriz, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.7, 2003.

GODA, K.; SREEKALA, M.S.; GOMES, A.; KAJI, T.; OHGI, J., Improvement of plant based natural fibers for toughening green composites- Effect of load application during mercerization of ramie fibers, *Composites Part A* 37, p. 2213-2220, 2006.

GOMES, A.; MATSUO, T.; GODA, K.; OHGI, J., Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites, *Composites Part A* 38, p.1811-1820, 2007.

GRISHCHUK, S.; CASTELLÀ, N.; KARGER-KOCSIS, J., Hybrid resins from polyisocyanate/vinyl ester/water glass systems: structure and properties, *European Polymer Journal* 43, p. 1245-1257, 2007.

GURGEL, L.V.A.. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(IV) e Cu(II). 2007. Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.

HERNANDEZ, G.G.; GOMEZ, R.I.; GALLARDO, S.G.F.; ESCOBAR, C.A.H.; ROMO, P.P.; CONTRERAS, E.A.Z., Fast wood fiber esterification. I. Reaction with oxalic acid and acetyl alcohol, *Carbohydrate Polymers* 71, p. 1-8, 2008.

HILL, C. A. S.; MALLON, S. Covalent bonding of wood through chemical activation, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v.22, p.465-469, 2002.

HONG, C.K.; HWANG, I.; KIM, N.; PARK, D.H.; HWANG, B.S.; NAH, C., Mechanical properties of silanized jute-polypropylene composites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2007.

JONH, M.J.; FRANCIS, B.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S., Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites, *Composites Part A*, 2007.

JOSEPH, S.; SREELALA, M.S.; OOMMEN, Z.; KOSHY, P.; THOMAS, S., A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres, *Composites Science and Technology* 62, p. 1857-1868, 2002.

JOSHI, V.S.; DRZAL, T.L.; MOHANTYKA, A.S.; Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part 35*, P.371-6, 2004.

JÚNIOR, O.K.; GURGEL, L.V.A.; MELO, J.C.P.; BOTARO, V.R.; MELO, T.M.S.; GIL, R.P.F.; GIL, L.F., Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse, *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1291-1297, 2007.

KARGER-KOCSIS, J.; FRÖHLICH, J.; GRYSCHUK, O.; KAUTZ, H.; FREY, H.; MÜLHAUPT, R., Synthesis of reactive hyperbranched and star-like polyesters and their use for toughening of vinylester-urethane hybrid resins, *Polymer* 45, 1185-1195, 2004.

KARLSSON, S.; ESPERT, A.; VILAPLANA, F., Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 35, p. 1267-1276, 2004.

KARMARKAR, A.; CHAUHAN, S.S.; MODAK, J.M.; CHANDA, M., Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites; effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group, *Composites Part A* 38, p. 227-233, 2007.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.P.; BOHN, A., Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KOOTSOOKOS, A.; BURCHILL, P.J., The effect of the degree of cure on the corrosion resistance of vinyl ester/glass fibre composite, *Composites Part A* 35, p. 501-508, 2004.

LEHNINGER, A.L.. *Principles of biochemistry*. Souvier, 2002.

LI, Y.; MAI, Y.; YE, L., Sisal fibre and its composites: a review of recent developments, *Composites Science and Technology*, v.60, p.2037-2055, 2000.

LI, Y.; HU, C.; YU, Y, Interfacial studies of sisal fibres reinforced high density polyethylene (HDPE) composites, *Composites Part A*, 2007.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E.. *Caracterização de Polímeros*. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.

MALLON, S.; HILL, C.A.S., Covalent bonding of wood through chemical activation, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v. 22, p. 465-469, 2002.

MARINHO, J.R.D.. *Macromoléculas e Polímeros*. São Paulo: Manole, 2005.

MARTIN, J.S.; LAZA, J.M.; MORRÁS, M.L.; RODRYGUEZ, M.; LEÓN, L.M., Study of the curing process of a vinyl ester resin by means of TSR and DMTA, *Polymer* 41, p. 4203-4211, 2000.

NAIK, N. K.; SHRIRAO, P.; REDDY, B.C. Ballistic impact behaviour of woven fabric composites: formulation, *International Journal of Impact Engineering*, v.32, p.1521-1522, 2006.

NACHTIGALL, S. M. B.; MIOTTO, M.; SCHNEIDER, E. E.; MAULER, R. S.; FORTE, M. M. C.. Macromolecular coupling agents for flame retardant materials, *European Polymer Journal* 42, p. 990-999, 2006.

NEWMAN H.R.; CLAUSS, E.C.; CARPENTER, J.E.P.; THUMM, A., Epoxy composites reinforced with deacetylated *Phormium tenax* leaf fibres, Composites Part A 38, p. 2164-2170, 2007.

NG, T.B.; PARKASH, A.; TSO, W.W., Purification and characterization of moschins, arginine-glutamate-rich proteins with translation-inhibiting activity from brown pumpkin (*Curcubita moschata*) seeds, Protein Expression and Purification 26, p. 9-13, 2002.

NG, T.B.; PARKASH, A.; TSO, W.W., Purification and characterization of α - and β -benincasins, arginine/glutamate-rich peptides with translation-inhibiting activity from wax gourds seeds, Peptides 24, p. 11-16, 2003.

NICOLAI, F.N.P.. Material compósito de matriz estervinílica reforçado com fibras naturais de sisal e coco e com fibra de vidro, a ser aplicado no design da engenharia naval. 2007. 186 folhas. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Ouro Preto, REDEMAT, Belo Horizonte, 2007.

OH, S.Y.; YOO, D.I.; SHIN, Y.; KIM, H.C.; KIM, H.Y.; CHUNG, Y.S.; PARK, W.H.; YOUK, J.H., Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, Carbohydrate Research, v. 340, n. 15, p. 2376-2391, 2005.

PANAYIOTOU, C.; SIMON, F.; ZAFEIROPOULOS, N.E.; TSEKKI, V., A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 36, p. 1110-1118, 2005.

PARDINI, L.C., Pré-formas para compósitos estruturais, Polímeros, v.10, 2000.

PARKASH, A.; NG, T.B.; TSO, W.W., Isolation and characterization of luffacylin, a ribosome inactivating peptide with anti-fungal activity from sponge gourd (*Luffa cylindrical*) seeds, Peptides 23, 1019-1024, 2002.

PIRVU, A.; GARDNER, D.J.; LOPEZ-ANIDO, R., Carbon fiber-vinyl ester composite reinforced of wood using the VARTM/SCRIMP fabrication process, *Composites Part A* 35, p. 1257-1265, 2004.

POTHAN, L.A.; THOMAS, S., Polarity parameters and dynamic mechanical behaviour of chemilcally modified banana fiber reinforced polyester composites, *Composites Science and Technology* 63, p. 1231-1240, 2003.

QIN, C.; SOYKEABKAEW, N.; XIUYUAN, N.; PEIJS, T.. The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites, *Carbohydrate Polymers* 71, p. 458-467, 2008.

RAY, D.; SARKAR, K.K.; BOSE, N.R., Impact fatigue behavior of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali treated jute fibres, *Composites: Part A* 33, p. 233-241, 2001.

ROBINETTE, E. J.; ZIAEE, S.; PALMESE, G. R. Toughening of vinyl ester resin using butadiene-acrylonitrile rubber modifiers, *Polymer*, v. 45, 2004.

RONG, M.Z.; ZHANG, M.O.; LIU, Y.; YANG, G.C.; ZENG, H.M., The effect of fibre treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforcement epoxy composites, *Composites Science and Technology*, v. 61, p. 1437-1447, 2001.

ROSU, D.; ROSU, L.;CASCAVAL, C. N.. Effect of ultraviolet radiation on vinyl ester network base don bisphenol A, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, p.275-282, 2008.

SAPUAN, S.M.; LEENIE, A.; HARIMI, M.; BENG, Y.K., Mechanical properties of woven banana fibre reinforced epoxy composites, *Materials and design* 27, p. 689-693, 2006.

SCOTT, T.F.; COOK, W.D.; FORSYTHE, J.S., Kinetics and network structure of thermally cured vinyl ester resins, *European Polymer Journal* 38, p. 705-716, 2002.

SEYHAN, A.T.; GOJNY, F.H.; TANOGLU, M.; SCHULTE, K., Rheological and dynamic mechanical behavior of carbon nanotube/vinyl ester-polyester suspensions and their nanocomposites, *European Polymer Journal* 43, p.2836-2847, 2007.

SHIH, Y.F., Mechanical and thermal properties of waste water bamboo husk fiber reinforced epoxy composites, *Materials Science and Engineering A* 445-446, p. 289-295, 2007.

SILVA, R.; REZENDE, M.C., Erosão em compósitos à base de fibras de vidro, kevlar e resina epóxi de uso aeronáutico, *Polímeros*, v.13, 2003.

SILVA, A.L.N.; TEIXEIRA, S.C.S.; WIDAL, A.C.C.; COUTINHO, F.M.B., Mechanical properties of polymer composites based on commercial epoxy vinyl ester resin and glass fiber, *Polymer Testing* 20, p. 895-899, 2001.

SIQUEIRA, G. A. F.. Produção e caracterização de compósitos fenólicos com fibras de sisal modificadas. 2006. Dissertação de mestrado – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.

SIQUEIRA, P.F.; BOTARO, V.R.; SANTOS, C.S.. Produção e caracterização de derivados celulósicos via reação em meio heterogêneo: aplicação dos derivados como suportes cromatográficos em sistemas de cromatografia – CPC. XI Seminário de Iniciação Científica da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2003.

SREEKALA, M.S.; THOMAS, S., Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres, *Composites Science and Technology* 63, p. 861-869, 2003

SWAMINATHAN, G.; SHIVAKUMAR, K.N.; SHARPE, M., *Composites Science and Technology* 66, p. 1399-1408, 2006.

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

TANOBE, V.O.A.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; MURANO, M.; AMICO, S.C., A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge gourds (*Luffa Cylindrica*), Polymer Testing, 2005.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T212 om-98 – Tappi Test Methods, 1998.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T13 m-54 – Tappi Test Methods, 1991.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T207 om-93 – Tappi Test Methods, 1993.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T211 om-93 – Tappi Test Methods, 1993.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T222 om-88 – Tappi Test Methods, 1988.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T257 om-85 – Tappi Test Methods, 1985.

TAYEB, N.S.M., A study on the potential of sugarcane fibers/polyester composite for tribological applications, Wear, 2007.

TORRES, F.G.; CUBILLAS, M.L., Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene, Polymer Testing 24, p. 694-698, 2005.

TOWO, A.N.; ANSELL, M.P., Fatigue evaluation and dynamic mechanical thermal analysis of sisal fibre-thermosetting resin composites, Composites Science and Technology, 2007.

TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N.E.; SIMON, F. PANAYIOTOU, C., A study of the effect treatments on natural fibres, Composites: Part A 36, p. 1110-1118, 2005.

VILARIM, R. S.. Compósito de Resina de Poliuretano de Óleo de Mamona e Fibras Vegetais. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I., Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?, *Composites Science and Technology*, vol. 63, p. 1259-1264, 2003.

WONDERLYA, C.; GRENESTEDT, J.; FERNLUND; CEPUS, E., Comparison of mechanical properties of glass fiber/vinyl ester and carbon fiber/vinyl ester composite, *Composite Part B* 36, p. 417-426, 2005.

XIAO, B.; SUN, X.F.; SUN, R.C., The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems, *Polymer Degradation and Stability*, v. 71, p. 223-231, 2001.

<www.barracuda.com.br>. Acessado dia 16/10/2006.

<www.alcoa.com> . Acessado dia 01/02/2007.

ZAFEIROPOULOS, N. E.; WILLIAMS, D. R.; BAILLIE, C. A. et al. Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials, Part I: Development and investigation of surface treatments, *Compos Part A* 33, p. 1083-93, 2002.

ZAH, R.; HISCHIER, R.; LEÃO, A.L.; BRAUN, I., Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment, *Journal of cleaner production* 15, p. 1032-1040, 2007.

ZUGENMAIER, P., Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers, *Progress in Polymer Science*, v. 26, n. 9, p.1341-1417, 2001.

