

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BAHIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

Michel Giffoni Santos

**Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras de Licuri: Efeitos de
Tratamentos Químicos na Adesão Interfacial**

SALVADOR

2023

Michel Giffoni Santos

**Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras de Licuri: Efeitos de
Tratamentos Químicos na Adesão Interfacial**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal da Bahia (IFBA), como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a Dr^a Mirtânia Antunes
Leão

Coorientador: Prof. Dr. Aldemiro José
Rocha Palma

SALVADOR

2023

Biblioteca Raul V. Seixas – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia - IFBA - Salvador/BA.

S237c Santos, Michel Giffoni.

Compósitos poliméricos reforçados por fibras de licuri: efeitos de tratamentos químicos na adesão interfacial / Michel Giffoni Santos. Salvador, 2023.

139 f. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mirtânia Antunes Leão.

Coorientador: Prof. Dr. Aldemiro José Rocha Palma.

1. Compósitos poliméricos. 2. Fibra de licuri. 3. Adesão interfacial. 4. Tratamentos químicos. 5. Propriedades mecânicas. I. Leão, Mirtânia Antunes. II. Palma, Aldemiro José Rocha. III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia. IV. Título.

CDU 2 ed. 621

INSTITUTO FEDERAL DA BAHIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGEM

Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras de Licuri: Efeitos de Tratamentos Químicos na Adesão Interfacial

Michel Giffoni Santos

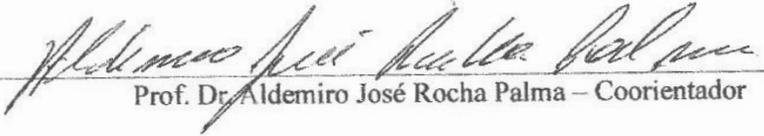
Produto (s) Gerado (s): **Relatório Técnico**

Orientadora: Profa Dra. Mirtânia Antunes Leão

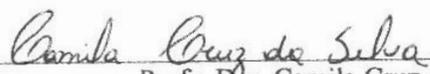
Banca examinadora:



Profa. Dra. Mirtânia Antunes Leão – Orientadora



Prof. Dr. Aldemiro José Rocha Palma – Coorientador

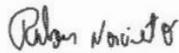


Profa. Dra. Camila Cruz da Silva – Examinadora IFBA

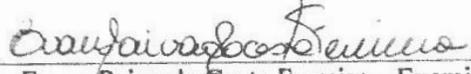


Documento assinado digitalmente
LUIZ ANTONIO PIMENTEL CAVALCANTI
Data: 18/01/2023 20:35:10-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Luiz Antonio Pimentel Cavalcanti – Examinador IFBA



Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento – Examinador Externo UFRN



Prof. Dr. Evans Paiva da Costa Ferreira – Examinador Externo UFRN

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela banca examinadora em 13/01//2023

AGRADECIMENTOS

“Você pode sonhar, criar, desenhar e construir o lugar mais maravilhoso do mundo. Mas é necessário ter pessoas para transformar seu sonho em realidade”.

A famosa frase de Walt Disney retrata uma das maiores verdades do mundo: ninguém faz nada sozinho, e sempre existirão pessoas que nos auxiliarão em nossas jornadas. Sendo assim, desejo meu mais profundo agradecimento a todos que fizeram parte desta minha trajetória.

Primeiramente agradeço a Deus, pois é através dele e de nossa fé que temos força para lutar e alcançar nossos objetivos.

Agradeço aos meus pais, Mário Soares dos Santos e Maria das Graças Giffoni, por toda dedicação, amor, carinho e apoio incondicional. Por muitas vezes renunciarem aos seus próprios sonhos de forma a criarem condições ideais para que eu pudesse realizar os meus, e por fazerem o possível e até mesmo o impossível para que eu me tornasse um grande homem.

Família é a nossa base, por isso tudo que faço são por eles e para eles.

Agradeço aos meus orientadores Dr^a Mirtânia Leão e Dr. Aldemiro Palma por todo suporte, paciência e dedicação. Agradeço por serem exemplos não só acadêmicos e profissionais, mas também de vida.

Aos colegas do grupo de pesquisa Compósitos Poliméricos e Cerâmicos – GCPC – por toda ajuda e companheirismo durante meu percurso acadêmico e por me ensinarem muito a respeito do trabalho em equipe.

Às técnicas do laboratório de química do IFBA, Vanessa e Marluce, e aos técnicos do DATM Yuri e Carina, pelo apoio no que tange à caracterização dos corpos de prova.

Aos professores Dr. Luiz Cavalcanti, Dr. Rubens Maribondo, Dr^a Camila Silva e Dr. Evans Ferreira pelas contribuições e sugestões de melhorias acerca do presente trabalho, além da disponibilidade em poder participar da banca examinadora.

Ao IFBA por ter se tornado uma segunda casa para mim nesses últimos anos, e a todos os professores e servidores que tornaram meus dias mais harmoniosos e reconfortantes.

Este trabalho não é somente meu enquanto mestrando, mas sim de todos que de alguma forma ajudaram a torná-lo realidade. Por isso, sou eternamente grato!

“O caminho do sucesso é o caminho da
busca contínua do conhecimento.”

– Napoleon Hill

RESUMO

A crescente preocupação com a sustentabilidade fomenta o desenvolvimento de pesquisas em relação aos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, de forma que eles representam uma alternativa ecológica às comumente empregadas fibras sintéticas. No entanto, os compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais apresentam limitações técnicas no que tangem às aplicações tecnológicas estruturais e não estruturais, decorrente da fraca interação interfacial fibra / matriz. Para minimizar estas limitações, tratamentos químicos podem ser realizados para melhorar a adesão e conseqüentemente as propriedades tecnológicas de tais compósitos. Neste sentido, este trabalho de pesquisa teve como objetivo principal estudar os efeitos de tratamentos químicos em compósitos poliméricos reforçados por fibras de licuri, com o uso de soluções de hidróxido de sódio, permanganato de potássio e hexano, para a melhoria da adesão interfacial entre a fibra de licuri (*Syagrus coronata*) e a matriz polimérica ortoftálica a base de poliéster. Os compósitos laminados foram confeccionados por laminação manual. A absorção de água dos laminados foi obtida por imersão em água destilada por um período de 1800 horas. Foram avaliadas as propriedades mecânicas de tração uniaxial, flexão em três pontos e cisalhamento *Short-Beam*. A análise de fratura das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos mostraram que os tratamentos químicos executados são eficientes na redução da absorção de umidade dos compósitos e na melhoria das propriedades de cisalhamento e flexão.

Palavras-Chave: Compósitos Poliméricos, Fibras de Licuri, Adesão interfacial, Tratamentos Químicos, Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT

The growing concern with sustainability foments the development of research regarding to polymer composites reinforced with natural fibers, which represent an ecological alternative to the commonly used synthetic ones. However, natural fiber reinforced polymer composites present obstacles regarding both structural and non-structural applications, due to their weak fiber/matrix interfacial interaction. To minimize this problem, chemical treatments can be performed to improve adhesion and consequently the technological properties of the composite. In this sense, the objective of this research is to study the effects of chemical treatments in polymer composites reinforced with licuri fibers, using solutions of sodium hydroxide, potassium permanganate and hexane, to improve the interfacial adhesion between the licuri fiber (*Syagrus coronata*) and the orthophthalic polymeric matrix based on polyester. The composites were made by hand lay-up. The water absorption characteristics of the laminates were obtained by immersion in distilled water for a period of 1800 hours. The mechanical tests were evaluated in terms of tensile, flexural, and Short-Beam properties. Fracture analysis of the samples was performed by scanning electron microscopy (SEM). The results obtained showed that the chemical treatments carried out in the present work are efficient in reducing the moisture absorption of the composites and improving the shear and flexural properties.

Keywords: Polymer Composites, Licuri Fibers, Interfacial Adhesion, Chemical Treatments, Mechanical Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Classificação das fibras naturais	21
Figura 2.2: Receita do mercado de compósitos de fibra natural dos EUA, por matéria prima, 2013-2024 (USD milhões)	22
Figura 2.3: Estrutura química da (a) Celulose, (b) Hemicelulose e (c) Lignina	25
Figura 2.4: (a) Folhas de licuri; (b) Licurizeiro	26
Figura 2.5: Fruto do licurizeiro	27
Figura 4.1: Importância relativa do desenvolvimento dos materiais ao longo da história	36
Figura 4.2: Localização dos vários tipos de materiais usados no Boeing 787 Dreamliner	40
Figura 4.3: Processo de laminação manual (<i>Hand lay-up</i>)	46
Figura 5.1: Ilustração esquemática da interfase no compósito	47
Figura 5.2: Ligação interfacial formada por (a) entrelaçamento molecular; (b) Inter difusão de elementos; (c) atração eletrostática; (d) reação química entre grupos nas superfícies de reforço e matriz; (e) formação por reação química de um novo composto; (f) intertravamento mecânico	48
Figura 5.3: Ângulo de contato e energia de superfície	49
Figura 5.4: Efeitos da água na interface da matriz da fibra	53
Figura 5.5: Esquema do tratamento de silano nas fibras vegetais	56
Figura 5.6: Mecanismos de danos e evolução em compósitos poliméricos reforçados por fibras unidirecionais	58
Figura 5.7: Modos de falha na interfase: (a) falha de desaderência; (b) falha de desaderência e falha na matriz; (c) falha de desaderência e falha na fibra	59
Figura 5.8: Modos de falha da interfase: (a) falha de descolamento, (b) falha no reforço, (c) falha na matriz	59
Figura 5.9: Falha Inter laminar	60
Figura 6.1: (a) Licurizeiro em Subaúma / BA; (b) Folhas de licuri	61
Figura 6.2: Fluxograma do processamento e caracterização dos compósitos estudados	64
Figura 6.3: Tratamento das fibras de licuri	65
Figura 6.4: Microscópio VEGA 3LMU da Tescan	66
Figura 6.5: Limpeza das fibras	66

Figura 6.6: Trançamento de fibras de licuri para confecção do tecido	67
Figura 6.7: Tratamento alcalino (NaOH) do tecido de licuri	68
Figura 6.8: Tratamento com permanganato de potássio (KMnO ₄) do tecido de licuri	68
Figura 6.9: Tratamento com hexano do tecido de licuri	69
Figura 6.10: Sequência de empilhamento do laminado compósito	70
Figura 6.11: Laminados compósitos reforçados por: (a) Tecidos sem tratamento; (b) Tecidos tratados com 20% NaOH; (c) Tecidos tratados com 0,8% de KMnO ₄ ; (d) Tecidos tratados com hexano	70
Figura 6.12: Corpos de prova imersos em água destilada	71
Figura 6.13: Máquina de ensaios universais	72
Figura 6.14: Ensaio de tração uniaxial	73
Figura 6.15: Ensaio de Flexão em Três Pontos.....	74
Figura 6.16: Ensaio de resistência Short Beam.....	76
Figura 6.17: Metalizador Q150R	77
Figura 7.1: Morfologia da fibra de licuri	79
Figura 7.2: Estrutura interna da fibra de licuri.....	79
Figura 7.3: Epiderme com formação de estômato	80
Figura 7.4: Microscopia da fibra de licuri tratada por 1h por: (a) 0,2% de KMnO ₄ ; (b) 0,4% de KMnO ₄ ; (c) 0,6% de KMnO ₄ ; (d) 0,8% de KMnO ₄	81
Figura 7.5: Microscopia ampliada da fibra de licuri tratada por 1h com 0,8% de KMnO ₄	81
Figura 7.6: Microscopia da fibra de licuri tratada por 1h por: (a) 5% de NaOH; (b) 10% de NaOH; (c) 15% de NaOH; (d) 20% de NaOH	82
Figura 7.7: Microscopia ampliada da fibra de licuri tratada por 1h com hexano	83
Figura 7.8: Microscopia da fibra de licuri tratada por 2h por: (a) 0,2% de KMnO ₄ ; (b) 0,4% de KMnO ₄ ; (c) 0,6% de KMnO ₄ ; (d) 0,8% de KMnO ₄	84
Figura 7.9: Microscopia ampliada da fibra de licuri tratada por 2h com 0,8% de KMnO ₄	84
Figura 7.10: Microscopia da fibra de licuri tratada por 2h por: (a) 5% de NaOH; (b) 10% de NaOH; (c) 15% de NaOH; (d) 20% de NaOH	85
Figura 7.11: Microscopia ampliada da fibra de licuri tratada por 2h com hexano.....	86
Figura 7.12: Curva de absorção de água dos laminados compósitos.....	87

Figura 7.13: Gráfico Tensão X Deformação – Tração Uniaxial: Tecidos sem tratamento	89
Figura 7.14: Gráfico Tensão X Deformação – Tração Uniaxial: Tecidos tratados com 20% NaOH.....	90
Figura 7.15: Gráfico Tensão X Deformação – Tração Uniaxial: Tecidos tratados com 0,8% de KMnO ₄	90
Figura 7.16: Gráfico Tensão X Deformação – Tração Uniaxial: Tecidos tratados com hexano	91
Figura 7.17: Comparativo entre os valores da tensão última dos laminados compósitos	93
Figura 7.18: Comparativo entre os valores do módulo de elasticidade dos laminados compósitos.....	93
Figura 7.19: Comparativo entre os valores de deformação de ruptura dos laminados compósitos.....	94
Figura 7.20: Degradação da fibra em tecidos tratados com 20% de NaOH: (a) Fibra <i>in natura</i> ; (b) Fibra degradada por hidróxido de sódio.....	95
Figura 7.21: Gráfico Resistência à Flexão X Deformação de Flexão – Flexão em Três Pontos: Tecidos sem tratamento.....	96
Figura 7.22: Gráfico Resistência à Flexão X Deformação de Flexão – Flexão em Três Pontos: Tecidos tratados com 20% NaOH	97
Figura 7.23: Gráfico Resistência à Flexão X Deformação de Flexão – Flexão em Três Pontos: Tecidos tratados com 0,8% de KMnO ₄	97
Figura 7.24: Gráfico Resistência à Flexão X Deformação de Flexão – Flexão em Três Pontos: Tecidos tratados com hexano	98
Figura 7.25: Comparativo entre os valores da resistência à flexão dos laminados compósitos.....	99
Figura 7.26: Comparativo entre os valores do módulo de elasticidade na flexão dos laminados compósitos.....	100
Figura 7.27: Comparativo entre os valores de deflexão máxima dos laminados compósitos.....	100
Figura 7.28: Gráfico Força X Deslocamento – Resistência Short-Beam: Tecidos sem tratamento.....	101
Figura 7.29: Gráfico Força X Deslocamento – Resistência Short-Beam: Tecidos tratados com 20% NaOH	102

Figura 7.30: Gráfico Força X Deslocamento – Resistência Short-Beam: Tecidos tratados com 0,8% de KMnO_4	102
Figura 7.31: Gráfico Força X Deslocamento – Resistência Short-Beam: Tecidos tratados com hexano.....	103
Figura 7.32: Comparativo entre os valores da resistência Short-Beam dos laminados compósitos.....	104
Figura 7.33: Corpo de prova fraturado na tração uniaxial – Laminado ST.....	105
Figura 7.34: Tipos de danos na tração uniaxial – Laminado ST	106
Figura 7.35: Defeitos encontrado na tração uniaxial – Laminado ST.....	107
Figura 7.36: Característica microscópicas – Laminado ST.....	107
Figura 7.37: Corpo de prova fraturado na tração uniaxial – Laminado 20% NaOH	108
Figura 7.38: Tipos de danos na tração uniaxial – Laminado 20% NaOH.....	109
Figura 7.39: Corpo de prova fraturado na tração uniaxial – Laminado 0,8% KMnO_4	110
Figura 7.40: Tipos de danos na tração uniaxial – Laminado 0,8% KMnO_4	110
Figura 7.41: Corpo de prova fraturado na tração uniaxial – Laminado Hexano	111
Figura 7.42: Tipos de danos na tração uniaxial – Laminado Hexano	111
Figura 7.43: Corpo de prova fraturado na Flexão em três pontos – Laminado ST: (a) Seção transversal do corpo de prova; (b) Face Tracionada	112
Figura 7.44: Tipos de danos na Flexão em Três Pontos – Laminado ST	113
Figura 7.45: Corpo de prova fraturado na Flexão em três pontos – Laminado 20% NaOH: (a) Seção transversal do corpo de prova; (b) Face Tracionada	114
Figura 7.46: Tipos de danos na Flexão em Três Pontos – Laminado 20% NaOH..	115
Figura 7.47: Corpo de prova fraturado na Flexão em três pontos – Laminado 0,8% KMnO_4 : (a) Seção transversal do corpo de prova; (b) Face Tracionada.....	116
Figura 7.48: Características microscópicas – Laminado 0,8% KMnO_4	116
Figura 7.49: Tipos de danos na Flexão em Três Pontos – Laminado 0,8% KMnO_4	117
Figura 7.50: Corpo de prova fraturado na Flexão em três pontos – Laminado Hexano: (a) Seção transversal do corpo de prova; (b) Face Tracionada.....	118
Figura 7.51: Tipos de danos na Flexão em Três Pontos – Laminado Hexano PA..	119
Figura 7.52: Corpo de prova fraturado no ensaio Short-Beam – Laminado ST: (a) Face de aplicação da carga; (b) Seção transversal do corpo de prova	120
Figura 7.53: Fraturas Inter laminares no ensaio Short-Beam – Laminado ST	121

Figura 7.54: Fraturas adesivas no ensaio Short-Beam – Laminado ST.....	121
Figura 7.55: Modo de falha de flexão no ensaio Short-Beam – Laminado ST	122
Figura 7.56: Corpo de prova fraturado no ensaio Short-Beam – Laminado 20% NaOH: (a) Face de aplicação da carga; (b) Seção transversal do corpo de prova	122
Figura 7.57: Fraturas coesiva no ensaio Short-Beam – Laminado 20% NaOH	123
Figura 7.58: Fraturas adesivas no ensaio Short-Beam – Laminado 20% NaOH	123
Figura 7.59: Falhas no ensaio Short-Beam – Laminado 20% NaOH.....	124
Figura 7.60: Corpo de prova fraturado no ensaio Short-Beam – Laminado 0,8% KMnO ₄ : (a) Face de aplicação da carga; (b) Seção transversal do corpo de prova com fratura inter laminar; (c) Seção transversal do corpo de prova com modo de falha de flexão	125
Figura 7.61: Falhas no ensaio Short-Beam – Laminado 0,8% KMnO ₄ : (a) Seção transversal do corpo de prova; (b) Face de aplicação da carga	126
Figura 7.62: Corpo de prova fraturado no ensaio Short-Beam – Laminado Hexano: (a) Face de aplicação da carga; (b) Seção transversal do corpo de prova com fratura Inter laminar; (c) Seção transversal do corpo de prova com modo de falha de flexão	126
Figura 7.63: Falhas no ensaio Short-Beam – Laminado Hexano PA.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Taxa de produção anual global de diferentes fibras naturais e seus respectivos mercados (continua).....	21
Tabela 2.2: Composição química de algumas fibras vegetais (continua)	23
Tabela 2.3: Características físicas e mecânicas de algumas fibras vegetais.....	25
Tabela 2.4: Comparação do teor de ceras de algumas fibras vegetais e da fibra de licuri.	27
Tabela 2.5: Composição química da fibra de licuri.	28
Tabela 2.6: Composição da fibra de licuri comparada às diversas fibras vegetais (continua).....	28
Tabela 3.1: Principais vantagens e desvantagens de polímeros termofixos e termoplásticos.....	32
Tabela 3.2: Algumas características importantes do poliéster.....	33
Tabela 6.1: Propriedades físico-químicas da resina poliéster ortoftálica	62
Tabela 6.2: Propriedades Hidróxido de sódio em pérolas PA.....	62
Tabela 6.3: Propriedades Hexano PA.....	63
Tabela 7.1: Propriedades mecânicas à tração uniaxial dos laminados compósitos..	92
Tabela 7.2: Propriedades mecânicas à Flexão em Três Pontos dos laminados compósitos.....	98
Tabela 7.3: Resistência Short-Beam dos laminados compósitos	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CMC – *Ceramic-matrix composite*

CPs – Corpos de prova

FRCs – Compósitos reforçados com fibras sintéticas ou naturais

MEKP – Peróxido de metil – etil – cetona

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

MMC – *Metal-matrix composite*

P.A. – Padrão Analítico

PMC – *Polymer-matrix composite*

ST – Laminado Sem Tratamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Geral	18
1.1.2	Específicos	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – FIBRAS	20
2.1	FIBRAS NATURAIS	20
2.2	FIBRAS VEGETAIS.....	23
2.3	FIBRAS DE LICURI.....	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – MATRIZES POLIMÉRICAS	30
3.1	MATRIZES TERMOPLÁSTICAS E TERMOFIXAS	31
3.2	POLIÉSTER	32
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - MATERIAIS COMPÓSITOS	35
4.1	CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS	37
4.1.1	Classificação conforme matriz	37
4.1.2	Classificação conforme reforço.....	38
4.2	APLICAÇÕES	39
4.2.1	Automotiva	39
4.2.2	Aeroespacial.....	39
4.2.3	Marítima	40
4.2.4	Outras aplicações.....	41
4.3	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	41
4.3.1	Visão geral e propriedades.....	41
4.3.2	Fatores que afetam as propriedades dos compósitos.....	43
4.3.3	Processos de fabricação dos compósitos poliméricos	45
5	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - INTERFACE	47
5.1	MECANISMOS DA INTERFACE	47
5.2	ABSORÇÃO DE ÁGUA	50
5.3	TRATAMENTOS QUÍMICOS DA FIBRA	54
5.3.1	Tratamento Alcalino.....	54
5.3.2	Tratamento com Permanganato	55

5.3.3	Tratamento com Silanos	56
5.4	MECANISMOS DE DANOS	57
6	MATERIAIS E MÉTODOS	61
6.1	MATERIAIS	61
6.1.1	Fibra de Licuri.....	61
6.1.2	Resina poliéster cristal	62
6.1.3	Hidróxido de sódio Pérolas.....	62
6.1.4	Hexano.....	63
6.1.5	Permanganato de Potássio	63
6.2	MÉTODOS	63
6.2.1	Processamento	65
6.2.2	Caracterização	71
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
7.1	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS FIBRAS.....	78
7.2	ABSORÇÃO DE ÁGUA	87
7.3	ENSAIOS MECÂNICOS DOS LAMINADOS COMPÓSITOS.....	89
7.3.1	Ensaio de Tração Uniaxial.....	89
7.3.2	Ensaio de Flexão em Três Pontos	95
7.3.3	Ensaio de Cisalhamento Short-Beam	101
7.4	ANÁLISE DE FRATURA.....	105
7.4.1	Ensaio de Tração Uniaxial.....	105
7.4.2	Ensaio de Flexão em Três Pontos	111
7.4.3	Ensaio de Cisalhamento Short-Beam	119
8	CONCLUSÃO	128
9	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	131
	REFERÊNCIAS	132

1 INTRODUÇÃO

Em geral, um compósito é uma mistura de materiais criado por um conjunto sintético / natural de dois ou mais componentes distintos, tanto físico quanto quimicamente. O primeiro componente é dito enchimento ou reforço (fase descontínua), enquanto o outro componente é um aglutinante de matriz compatível (fase contínua). Esse material multifásico exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, tal que é obtido a melhor combinação de propriedades (KABIR *et al.*, 2012; CALLISTER & RETHWISCH, 2021).

Tendo isto em vista, aliado com a crescente preocupação ecológica e regulamentações ambientais mais rígidas, resultou-se no desenvolvimento de pesquisas sobre compósitos poliméricos alternativos reforçados com fibras vegetais. As fibras naturais de origem vegetal representam uma alternativa ecologicamente correta aos reforços de fibras sintéticas convencionais. Além disso, tais fibras estão surgindo como alternativas de baixo custo, mais leves, apresentam menor consumo de energia e são biodegradáveis. Assim, devido a tais propriedades, essas fibras têm recebido muita atenção nos últimos anos no que tange às pesquisas acadêmicas e científicas (DHAKAL *et al.*, 2013; DHAKAL *et al.*, 2014).

Apesar das ótimas propriedades, devido à sua composição bioquímica, essas fibras são hidrofílicas e precisam de algum tipo de tratamento para aumentar a compatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas. Essa deficiência dos compósitos de fibra vegetal restringe o uso desses materiais em muitas aplicações estruturais e não estruturais. A absorção de umidade pode levar ao inchaço das fibras, criando vazios e microfissuras na região da interface fibra / matriz, resultando em uma redução significativa da capacidade de transferência de carga da matriz para as fibras de reforço, levando à redução das propriedades mecânicas (MOHANTY *et al.*, 2000).

Algumas desvantagens dos compósitos de fibras vegetais, como baixa molhabilidade, alta absorção de umidade, além da fraca adesão interfacial entre a fibra e a matriz polimérica são causadas pela composição estrutural intrínseca das fibras vegetais compostas por celulose, hemicelulose, lignina, pectina e ceras, favorecendo a sua natureza hidrofílica (DOAN *et al.*, 2006; SANJAY *et al.*, 2018).

Para resolver esses problemas, modificações na superfície da fibra podem ser feitas por métodos mecânicos, físicos ou químicos. Esses tratamentos geralmente se baseiam na utilização de grupos funcionais reagentes que são capazes de reagir com as estruturas das fibras e alterar sua composição. Como resultado, a hidrofobicidade das fibras é reduzida e isso facilita uma maior compatibilidade com a matriz polimérica, alcançando melhorias significativas nas propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos compósitos fabricados (SAIFUL ISLAM & MOYNUL ISLAM, 2021).

Nesse sentido, este trabalho de pesquisa teve como objetivo estudar os efeitos dos tratamentos com hidróxido de sódio, com permanganato de potássio e com hexano, na adesão interfacial entre a fibra de licuri (*Syagrus coronata*), nativa do semi-árido brasileiro, e a matriz polimérica ortoftálica a base de poliéster. Para tal, serão analisadas as propriedades mecânicas e microestruturais dos compósitos confeccionados através do processo de laminação manual, assim como seus mecanismos de danos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo principal estudar os efeitos de tratamentos químicos com soluções de hidróxido de sódio, permanganato de potássio e hexano, para melhoria da adesão interfacial entre o reforço de fibra de licuri (*Syagrus coronata*) e a matriz polimérica ortoftálica a base de poliéster.

1.1.2 Específicos

- Estudar a influência da concentração e tempo de aplicação para tratamentos químicos com soluções de hidróxido de sódio, permanganato de potássio e hexano em tecidos de licuri.
- Estudar o desempenho mecânico (resistência, rigidez e fratura) dos laminados compósitos desenvolvidos, mediante os ensaios mecânicos de tração uniaxial, flexão em três pontos e resistência *Short-Beam*.

- Avaliar a influência dos tratamentos químicos realizados na absorção de água dos laminados compósitos desenvolvidos.
- Efetuar as análises macroscópicas e microscópicas da característica da fratura dos laminados compósitos em estudo frente às condições de ensaios descritas.
- Realizar uma análise comparativa entre as propriedades mecânicas e as características da fratura dos laminados compósitos nas diversas condições a que eles foram submetidos, ressaltando inclusive a influência do tipo de tratamento químico na adesão interfacial fibra/matriz.

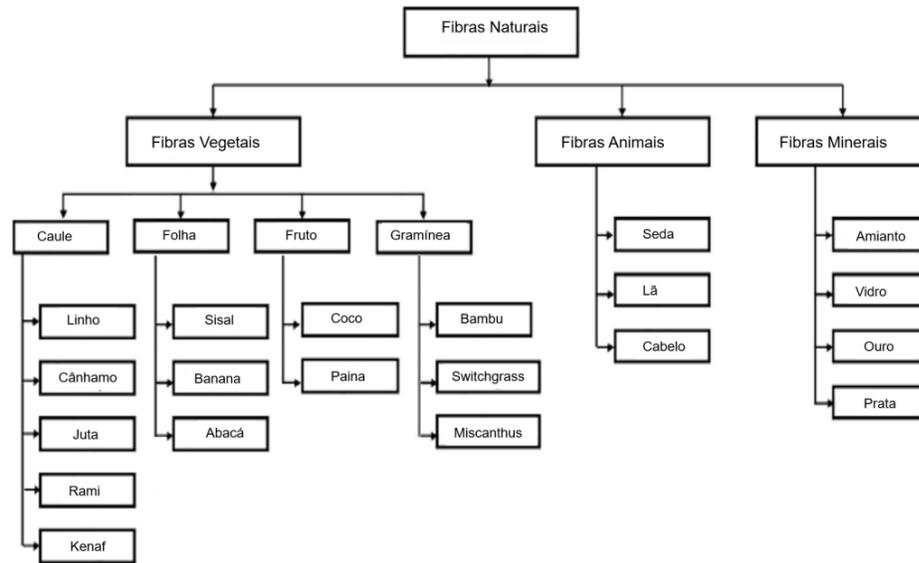
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – FIBRAS

A evolução dos compósitos reforçados por fibras começou quando cientistas descobriram o plástico, sendo este tipo de compósito desenvolvido pela primeira vez somente em 1935, devido a necessidade de materiais mais leves em decorrência da Segunda Guerra Mundial. Durante a década de 70, várias resinas e fibras sintéticas foram descobertas, mudando de uma vez por todas a forma como os materiais ditos convencionais eram utilizados. (TSAI & HAHN, 1980; VINSON & CHOU, 1975).

As fibras sintéticas de vidro, carbono e aramida são as fibras mais comuns em materiais compósitos reforçados por fibras devido a suas ótimas propriedades e diversas aplicações (EDIE & BUCKLEY, 1993). No entanto, apesar de ótimas propriedades mecânicas, essas fibras não são biodegradáveis e criam problemas ambientais. Assim, a busca por alternativas ao uso de fibras sintéticas em compósitos poliméricos, tornaram as fibras naturais uma excelente opção de uso. Elas possuem alta disponibilidade na natureza, são renováveis, recicláveis, de baixo custo, possuem ótimas propriedades específicas e quando inseridas no lugar das fibras sintéticas, tornam o compósito mais leve (ABILASH & SIVAPRAGASH, 2013; BURGUEÑO *et al.*, 2004).

2.1 FIBRAS NATURAIS

As fibras naturais são classificadas como de origem animal, mineral e vegetal, sendo esta última a mais comumente utilizada. Essa classificação pode ser observada na Figura 2.1.

Figura 2.1: Classificação das fibras naturais

Fonte: (BENIN *et al.*, 2020) – Adaptado

A taxa de produção anual de fibras naturais depende da economia e suas necessidades no mercado em que está inserida. A Tabela 2.1 mostra a taxa de produção anual de diferentes fibras naturais e suas respectivas áreas de mercado.

Tabela 2.1: Taxa de produção anual global de diferentes fibras naturais e seus respectivos mercados (continua)

Fibras Naturais	Taxa De Produção (Milhões De Toneladas)	Principais Países Produtores	Áreas De Aplicação
Algodão	25	China, USA, Índia, Paquistão	Têxtil, Móveis, Medicina
Juta	2,5	Índia, Bangladesh	Têxtil, Sacos
Lã	2,2	Austrália, China, Nova Zelândia	Têxtil
Linho	0,50	China, França, Bélgica, Bielorrússia, Ucrânia	Têxtil, Tapetes
Kenaf	0,45	China, Índia, Tailândia	Têxtil, Sacos
Coco	0,45	Índia, Sri Lanka	Cordas, Tapetes, Escovas, Colchões, Horticultura, Artesanato

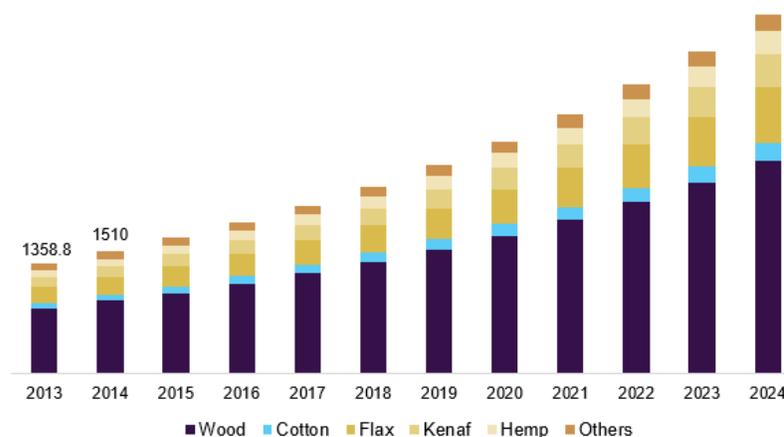
Tabela 2.1: Taxa de produção anual global de diferentes fibras naturais e seus respectivos mercados (conclusão)

Fibras Naturais	Taxa De Produção (Milhões De Toneladas)	Principais Países Produtores	Áreas De Aplicação
Sisal	0,30	Brasil, China, Tanzânia, Quênia	Artesanato, Cordas, Barbantes etc.
Rami	0,15	China	Têxtil
Abacá	0,10	Filipinas, Equador	Papel, Sacos De Chá
Cânhamo	0,10	China	Têxtil, Tapetes
Seda	0,10	China, Índia	Têxtil, Vestimentas
Henequén	0,03	México	Cordas, Barbantes
Paina	0,03	Indonésia	Travesseiros, Colchões

Fonte: (VAN, 2009)

Segundo a Grand View Research (2018), o mercado global referente aos compósitos reforçados por fibras naturais foi avaliado em USD 4,46 bilhões de dólares em 2016, com uma provável taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 11,8% de 2016 até 2024. A crescente demanda por produtos mais leves e a crescente conscientização sobre produtos verdes estão entre as principais tendências que aumentam seu crescimento do mercado. A Figura 2.2 retrata a receita de mercado americana referente a crescente utilização de fibras naturais.

Figura 2.2: Receita do mercado de compósitos de fibra natural dos EUA, por matéria prima, 2013-2024 (USD milhões)



Fonte: Site Grandview Research

2.2 FIBRAS VEGETAIS

Segundo Young (1994), as fibras naturais de origem vegetal podem ser agrupadas em cinco grupos diferentes, dependendo de sua origem, e são classificadas como:

- Fibras internas do caule: Retirada do floema da planta, tendo como exemplos kenaf, rami, cânhamo, piaçava e juta.
- Fibras de sementes e frutos: São fibras extraídas das sementes/frutos da planta como por exemplo a paina e o algodão.
- Fibras de folhas: Retirada da folha das plantas. Exemplos desta categoria são o sisal, abacaxi, licuri e abacá.
- Fibras de gramíneas: retiradas das hastes das plantas monocotiledôneas, como por exemplo o trigo, arroz, milho, aveia, além do bambu e da cana de açúcar.
- Fibras de Madeiras: São fibras provenientes do xilema de vegetais (angiospermas e gimnospermas), tendo como exemplos os eucaliptos, abetos, pinus, entre outros.

Essas fibras são lignocelulósicas por natureza e são compostas por celulose, hemiceluloses, lignina, pectina e ceras. A composição química de algumas fibras vegetais é apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Composição química de algumas fibras vegetais (continua)

Nome da fibra	Celulose (Wt. %)	Lignina (Wt. %)	Hemicelulose (Wt. %)
Abacá	56 – 63	7 – 13	20 - 25
Algodão	82,7	0,7 – 1,6	5,7
Banana	62 – 64	5	19
Bambú	26 – 65	5 – 31	30
Cana	45,0	23	20
Cânhamo	70,2 – 74,4	3,7 – 5,7	17,9 – 22,4
Curauá	70,7 – 73,6	7,5 – 11,1	9,9
Coco	37	42	20,0
Juta	61 – 71,5	12 – 13	13,6 – 20,4
Kenaf	45 – 57	21,5	8 – 13
Linho	71	2,2	18,6 – 20,6
Palma	70 – 82	5 – 12	–
Piaçava	29	45	11

Tabela 2.2: Composição química de algumas fibras vegetais (conclusão)

Nome da fibra	Celulose (Wt. %)	Lignina (Wt. %)	Hemicelulose (Wt. %)
Rami	68,6 – 76,2	0,6 – 0,7	13,1 – 16,7
Sisal	67 – 78	8 – 11	10 – 14,2

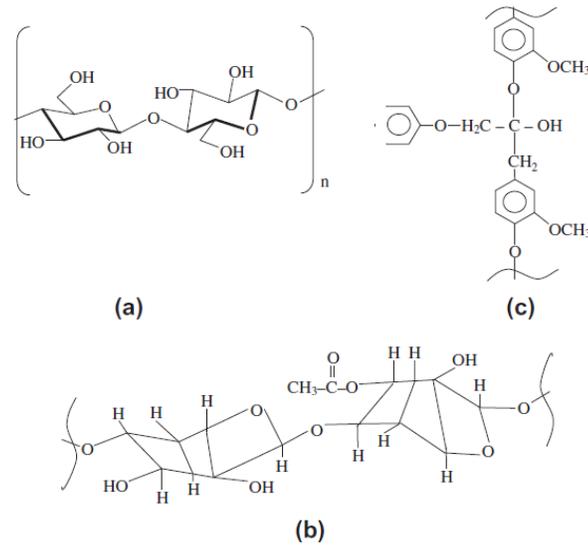
Fonte: (MOHANTY *et al.*, 2000; AQUINO, 2003; FAKIROV & BHATTACHARYYA, 2007; REDDY *et al.*, 2020)

A celulose é considerada o principal componente da estrutura da fibra, proporcionando resistência, rigidez e estabilidade estrutural. Sua estrutura química - Figura 2.3a - consiste em três grupos hidroxila (OH), sendo que dois deles formam ligações de hidrogênio dentro das macromoléculas de celulose (intramoleculares), enquanto o resto do grupo forma ligações de hidrogênio com outras moléculas de celulose (intermoleculares) (LEONARD & MARTIN, 2002).

A hemicelulose é uma mistura de vários polissacarídeos vegetais, de peso molecular inferior à celulose, que ocorre principalmente na parede celular primária e tem polímeros ramificados contendo cinco a seis açúcares de carbono de estruturas químicas variadas - Figura 2.3b. Já a lignina é amorfa, possui estrutura aromática - Figura 2.3c - e constitui uma classe de polímeros orgânicos complexos que formam importantes materiais estruturais nos tecidos de suporte das plantas vasculares e de algumas algas. As ligninas são particularmente importantes na formação das paredes celulares, especialmente na madeira, garantindo rigidez e evitando o apodrecimento (SAHEB & JOG, 1999; REDDY *et al.*, 2020).

A pectina é composta por polissacarídeos complexos, possuindo cadeias laterais de ligações cruzadas com os íons de cálcio e açúcares arabinose. Além disso, pequenas quantidades de componentes orgânicos (extrativos) e inorgânicos (cinzas) estão presentes na estrutura da fibra. Os extrativos orgânicos são responsáveis pela cor, odor e resistência à deterioração, enquanto os constituintes inorgânicos aumentam a natureza abrasiva da fibra (BLEDZKI & GASSAN, 1999).

Figura 2.3: Estrutura química da (a) Celulose, (b) Hemicelulose e (c) Lignina



Fonte: (BLEDZKI & GASSAN, 1999)

As propriedades mecânicas de algumas fibras vegetais são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Características físicas e mecânicas de algumas fibras vegetais

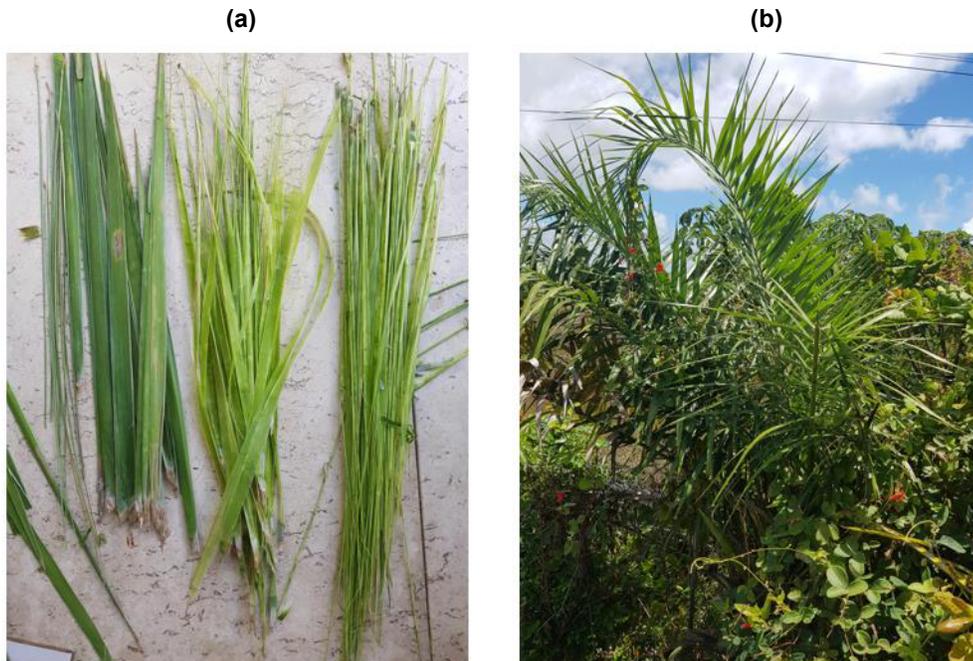
Propriedades	Massa espec. real (g/m ³)	Absorção máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elastic. (GPa)
Coco (<i>Cocos Nucifera</i>)	1177	93,8	23,9 - 51,4	95 - 118	2,8
Sisal (<i>Agave sisalana</i>)	1370	110,0	4,9 - 5,4	347 - 378	15,2
Malva (<i>Urena lobata</i>)	1409	182,2	5,2	160	17,4
Celulose para papel imprensa (<i>Pinus elliottii</i> - <i>princ.</i>)	1200 - 1500	400	nd	300 - 500	10 - 40
Bambu (<i>Bambusa vulgaris</i>)	1158	145	3,2	73 - 505	5,1 - 4,6
Piaçava (<i>Attalea funifera</i>)	1054	34,4 - 108	6	143	5,6

Fonte: (AQUINO, 2003)

2.3 FIBRAS DE LICURI

O licuri (*Syagrus coronata*) – Figura 2.4 – pertence à família das palmáceas (*Arecaceae*). Essas palmeiras são na maioria das vezes arborescentes, raras vezes trepadeiras ou acaules (AQUINO, 2003). São plantas nativas brasileiras, geralmente cultivadas no norte de Minas Gerais, porções oriental e central da Bahia, sul de Pernambuco, e nos estados de Sergipe e Alagoas (LORENZI, 2010).

Figura 2.4: (a) Folhas de licuri; (b) Licurizeiro



Fonte: Autoria própria

O licurizeiro possui em média de 3 a 10 metros de altura e 15 a 25 cm de diâmetro, cujos frutos – Figura 2.5 – são de características elipsoides, amarelados ou amarronzados, de 2,5 a 3,0 cm de comprimento, com mesocarpo suculento e adocicado (LORENZI, 2010).

Figura 2.5: Fruto do licurizeiro



Fonte: Site Cerratinga (2022)

Considerada uma das principais palmeiras da região semiárida do Brasil, constitui uma espécie de grande importância social, econômica e ecológica nas suas áreas de ocorrência, uma vez que desta planta podem ser aproveitados praticamente todos os seus componentes.

De uma forma geral, as composições das fibras de uma mesma espécie de planta variam entre diferentes exemplares e, conseqüentemente, suas propriedades também são distintas. Apesar disso, como um todo, as fibras de licuri possuem alto teor de cera quando comparadas com outras fibras discutidas na literatura – vide Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Comparação do teor de ceras de algumas fibras vegetais e da fibra de licuri.

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

Fonte: (^a BLEZKI & GASSAN, 1999); ^b ANNUNCIADO, 2005; ^c LEÃO, 2008).

Em se tratando da composição química desta fibra, estudos realizados por Leão (2008) apresentam valores da composição química do licuri, como mostrado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Composição química da fibra de licuri.

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

Fonte: (LEÃO *et al.*; 2008)

Em comparação com outras fibras naturais comumente encontradas na literatura – Tabela 2.6 – o licuri tem menor teor de celulose que o sisal, algodão, curauá e juta, porém superando em concentração as fibras de coco.

Tabela 2.6: Composição da fibra de licuri comparada às diversas fibras vegetais (continua)

Componente (%)	Licuri	Sisal	Coco	Algodão	Curauá	Juta
α -Celulose	53,21 ^f	65,8 ^d 67,0 ^e 73,0 ^c 77,0 ^g	36 – 43 ^e 43,4 ^k 46,0 ^j 47,0 ⁱ 47,7 ^f	82,7 ^d 90,0 ^g	70,7 – 73,6 ^b	61 – 71,5 ^a
Hemicelulose	11,61 ^f	10,1 ^c 12,0 ^d	0,25 ^k 15,0 ⁱ 21,0 ^j 25,9 ^f	5,7 ^d	9,9 ^b	13,6 – 20,4 ^a
Lignina	20,69 ^f	6,5 ^h 7,6 ^c 9,9 ^d 12,0 ^e	17,8 ^f 27,2 – 33,8 ^h 31,0 ^{(i)(j)} 41 – 45 ^e 45,8 ^k	0,2 ^h 1,0 ^g	7,5 – 11,1 ^b	12 – 13 ^a

Tabela 2.6 – Composição da fibra de licuri comparada às diversas fibras vegetais (conclusão)

Componente (%)	Licuri	Sisal	Coco	Algodão	Curauá	Juta
Extrativos	20,86 ^f	6,2 ^c	4,0 ^j 6,8 ^f	–	–	–
Solúveis em água	17,60 ^f	16,2 ^a	–	1,0 ^a	–	1,1 ^a
Cinzas	2,86 ^f	3,1 ^c	0,8 ^f 2,22 ^k	0,6 ^d	–	–
Umidade	8,08 ^f	6,0 ^g 11,7 ^c	12 ^g	8,0 ^g	–	–
Cera	12,72 ^f	2,0 ^a	–	0,6 ^a	–	0,5 ^a

Fonte: ^aYOUNG, 1994; ^bAQUINO *et al.*, 2008; ^cSYDENSTRICKER *et al.*, 2003; ^dBLEDZKI & GASSAN, 1999; ^eGEETHAMMA *et al.*, 1998; ^fLEÃO, 2008; ^gEDWARDS *et al.*, 1997; ^hKELLEY *et al.*, 2004; ⁱHILL *et al.*, 1998; ^jKHALIL *et al.*, 2001; ^kKHEDARI *et al.*, 2005

As fibras de coco apresentam maior teor de umidade do que as demais fibras, que ficaram em uma faixa semelhante, sem variações significativas. As fibras de sisal e licuri apresentaram teores de cinzas substancialmente maiores do que as de coco e algodão.

Quanto ao teor de solúveis em água, as fibras de licuri apresentaram maior percentual que todas as outras fibras, estando o teor do sisal bem próximo. Já o teor de extrativos de fibra de licuri também é muito superior aos das fibras citadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – MATRIZES POLIMÉRICAS

Etimologicamente falando, a palavra polímero origina-se do grego, onde *Poli* significa “muitos” e *Mero* significa “partes”. Portanto, um polímero é uma longa cadeia de moléculas formada por uma série de unidades básicas repetidas.

O número de repetições dessa unidade básica em uma molécula de polímero representa seu grau de polimerização. Geralmente, maior polimerização garante que o produto tenha melhores propriedades físicas, portanto, o objetivo da produção do polímero será a obtenção dos chamados altos polímeros. No entanto, ao contrário dos produtos químicos comuns, os polímeros são na verdade uma mistura de moléculas com diferentes pesos moleculares, que são estatisticamente distribuídos em torno do valor médio. Logo, o grau de polimerização também é um valor médio, e representa o comprimento médio das moléculas na resina (MANO & MENDES, 1999).

Existem diversos materiais poliméricos, e sua classificação deriva-se do tipo de aplicação final ao qual o produto é submetido. Dentre os vários tipos de polímeros, pode-se destacar os plásticos, os elastômeros (borrachas) e as fibras (CALLISTER & RETHWISCH, 2021).

De uma forma geral, em se tratando da aplicação dos polímeros, tem-se que as classificações citadas neste tópico referem-se mais amplamente ao termo resina. A resina é uma substância amorfa ou uma mistura de peso molecular médio ou alto, insolúvel em água, mas solúvel em alguns solventes orgânicos. É encontrado na forma de sólido ou líquido muito viscoso à temperatura ambiente e amolece gradualmente com o aquecimento. Todas as resinas naturais são solúveis e fusíveis, e todos os polímeros sintéticos que atendem às condições acima são também chamados de resinas sintéticas (LEÃO, 2013).

Sendo assim, as principais funções das matrizes poliméricas são (ARABPOUR *et al.*, 2020; ZHENG *et al.*, 2019, DHAKAL & ISMAIL, 2021a):

- Ligar as fibras (reforços) e transferir da carga aplicada às fibras;
- Isolar as fibras para que as fibras individuais possam atuar separadamente (interface fibra-matriz);
- Oferecer bom acabamento superficial e usinabilidade;
- Oferecer proteção às fibras contra desgastes mecânicos e ataques químicos;

- E por fim, dar a forma desejada ao produto acabado.

3.1 MATRIZES TERMOPLÁSTICAS E TERMOFIXAS

As matrizes poliméricas são geralmente conhecidas como plásticos e são os mais amplamente usados na fabricação de compósitos. Essas matrizes são subdivididas em dois tipos: termoplásticos e termofixos/termorrígidos.

As matrizes termoplásticas têm alto peso molecular e moléculas de cadeia longa que podem ser amorfas ou parcialmente cristalinas (STEWART, 2011). Na maioria dos processos de fabricação, as matrizes termoplásticas são aquecidas e, a seguir, formadas por moldagem, injeção, extrusão ou termoformação, antes de serem resfriadas para que o produto acabado mantenha sua forma. Esta operação é reversível e a capacidade de reaquecer matrizes termoplásticas oferece retrabalho e possibilidade de formulação de pellets, o que permite maior liberdade na fabricação (MALLICK, 2008; STEWART, 2011). Hoje existem muitos tipos de termoplásticos com uma ampla gama de propriedades interessantes, podendo ser feitos tão flexíveis como borracha, rígidos como metal e concreto, ou tão transparentes como vidro, para uso em muitos produtos.

Não oxidam, possuem alta resistência à corrosão e são excelentes isolantes térmicos e elétricos. Por sua leveza, alta resistência mecânica e resistência aos efeitos do meio ambiente, os termoplásticos são um material ideal para diversas aplicações (HSISSOU *et al.*, 2021). Os termoplásticos, como matrizes em materiais compósitos, vêm crescendo gradativamente devido à sua capacidade de reciclagem e rápido ciclo de produção (ARMENTIA *et al.*, 2019).

Já os termofixos são geralmente líquidos à temperatura ambiente, e se solidificam durante sua aplicação sob a influência do calor e de um aditivo denominado catalisador. Eles são então transformados pelo cozimento, que é uma modificação química que consiste em uma ligação muito forte entre as moléculas em três dimensões. Este processo é irreversível e o material tratado torna-se infusível e insolúvel na maioria dos solventes (álcoois, cetonas e hidrocarbonetos). Em geral, são mais rígidas que as matrizes termoplásticas, resistem melhor à fluência e são adequadas para moldar peças grandes com fibras curtas, longas ou em forma de

tecidos (SABA & JAWAID, 2018).

As matrizes termofixas são resinas, no qual formam ligações cruzadas durante a cura (endurecimento) e isso dificulta o deslizamento das moléculas umas pelas outras (CHAWLA, 2012), resultando em sólidos frágeis vítreos, a exemplo das matrizes poliésteres, fenólicas, epóxis e poliuretanas. As estruturas reticuladas fornecem a estabilidade térmica do polímero, assim como prendem as cadeias entre si para resistir aos movimentos vibracionais e rotacionais da cadeia a temperaturas elevadas, sendo que o rompimento destas ligações só ocorrerá em temperaturas muito elevadas (DHAKAL & ISMAIL, 2021a). Os termofixos usados ou residuais não podem ser reutilizados ou reciclados e se decompõem em alta temperatura.

A comparação entre polímeros termoplásticos e termorrígidos em termos de suas principais vantagens e desvantagens são destacadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Principais vantagens e desvantagens de polímeros termofixos e termoplásticos

	Vantagens	Desvantagens
Termorrígidos	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa viscosidade da resina; • Bom umedecimento da fibra; • Excelente estabilidade térmica quando curado; • Resistente quimicamente; • Melhor resistência à fluência do que termoplásticos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Propenso a fragilidade; • Não reciclável por meio de técnicas padrão; • Não pós-deformável.
Termoplásticos	<ul style="list-style-type: none"> • Reciclável; • Fácil de reparar por soldagem e ligação com solvente; • Pós-deformável; • Boa resistência ao impacto. 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo fluxo de fusão; • Precisa ser aquecido acima do ponto de fusão para fins de processamento.

Fonte: (NORDIN *et al.*, 2013)

3.2 POLIÉSTER

Uma resina de poliéster insaturada contém várias ligações duplas C=C. Uma reação de condensação entre um glicol (etileno, propileno ou dietilenoglicol) e um

ácido dibásico insaturado (maleico ou fumárico) resulta em um poliéster linear que contém ligações duplas entre certos átomos de carbono. O termo insaturado significa que existem locais reativos na molécula (CHAWLA, 2012).

O poliéster insaturado tem resistência adequada à água e à uma variedade de produtos químicos, intempéries, envelhecimento e, por último, mas não menos importante, é muito barato. Ele pode suportar temperaturas de até cerca de 80 °C e encolhem em média de 4 a 8% na cura. A Tabela 3.2 fornece algumas propriedades importantes do poliéster à temperatura ambiente.

Tabela 3.2: Algumas características importantes do poliéster

Densidade ρ (g/cm ³)	Resistência, σ (MPa)	Módulo de Young, E (GPa)	Coefficiente de Poisson, ν	CTE, α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Encolhimento na cura (%)	Temperatura de utilização (°C)
1,1–1,4	30–100	2-4	0,2–0,33	50-100	5-12	80

Fonte: (CHAWLA, 2012)

O poliéster insaturado é uma resina termofixa comumente usada como material de matriz em compósitos poliméricos. Comumente referido apenas como poliéster, este é muito diferente do poliéster saturado, que é termoplástico (LEÃO, 2013).

A resina de poliéster insaturada tem estrutura amorfa e é obtida por polimerização de condensação de um ácido dibásico insaturado e um glicol (comumente polipropilenoglicol). Para uso em compósitos, sua aplicação inicia-se na forma de um líquido muito viscoso. O estireno é usado para controlar a viscosidade da resina, e a resina sofre uma reação de cura envolvendo uma cadeia de ligações cruzadas que leva ao endurecimento. Um catalisador (comumente, peróxido de metiletilcetona, MEKP) é usado para iniciar a reação de cura.

A outra resina de poliéster saturado, é um polímero termoplástico conhecido como tereftalato de polietileno ou PET (às vezes PETE). O PET é um material semicristalino feito por uma reação de esterificação entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol para produzir o monômero PET, com água como subproduto. O monômero PET é submetido à polimerização por meio de uma reação de

policondensação de monômeros. Curiosamente, o etilenoglicol é um subproduto desta reação, que é naturalmente reciclado (CHAWLA, 2012).

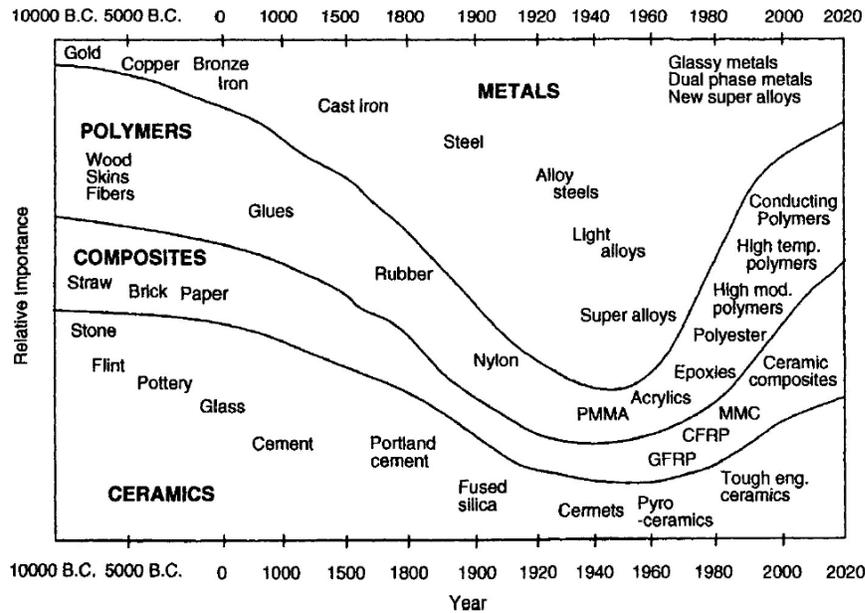
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos existem há séculos, no entanto não se tem nenhum registro de quando as pessoas começaram a utilizá-los. Algumas das primeiras evidências de seu uso datam dos egípcios, a quem se atribui a introdução de madeira compensada, papel machê e o uso de palha e lama para fortalecer os tijolos. Da mesma forma, as antigas civilizações Inca e Maia usavam fibras vegetais para fortalecer os tijolos e a cerâmica. Espadas e armaduras também eram revestidas para adicionar força na época medieval, a exemplo da espada Samurai, que era produzida dobrando e remodelando repetidamente para formar um compósito de várias camadas. Os esquimós usavam musgo para fortalecer o gelo na formação de iglus, e utilizando-se do mesmo princípio, crinas de cavalos eram adicionados no gesso para aumentar a resistência (STAAB, 2015).

Os materiais estruturais podem ser categorizados em quatro grupos principais: metais, cerâmicas, polímeros e compósitos. Esses materiais têm sido usados pelas civilizações desde o início dos tempos e sua importância relativa para várias sociedades ao longo da história tem sofrido variações. Ashby (1987) apresenta de forma cronológica, uma estimativa de como a importância relativa de cada grupo variou, desde 10.000 a.C até o ano de 2020. Essas informações são ilustradas na Figura 4.1 e vale ressaltar que a importância relativa de cada grupo de materiais não está associada a nenhuma unidade de medida específica.

Os avanços na tecnologia de materiais normalmente têm suas origens em aplicações militares e só então é que adquirem um uso mais geral na sociedade em que vivemos. Isso é visto no aumento acentuado da importância relativa de materiais compósitos a partir de 1960, quando a corrida pelo espaço dominou muitos aspectos da pesquisa e desenvolvimento. Da mesma forma, o programa *Strategic Defense Initiative* (SDI) na década de 1980 estimulou o aumento das atividades de pesquisa no desenvolvimento de novos produtos. Os avanços na pesquisa de sistemas de materiais, técnicas de fabricação e o custo reduzido das matérias-primas tornaram o uso de materiais compósitos uma prática comum na maioria dos aspectos da vida cotidiana, e prevê-se que sua importância aumente de forma significativa nas próximas décadas (STAAB, 2015).

Figura 4.1: Importância relativa do desenvolvimento dos materiais ao longo da história



Fonte: (ASHBY, 1987)

Nos últimos 30 anos, os compósitos poliméricos têm sido um dos materiais mais atraentes devido às suas propriedades versáteis. Esses materiais são reforçados em sua grande maioria com vários tipos de fibras (sintéticas e naturais) (BHARDWAJ, 2017; DHAKAL & SAIN, 2019). Devido às várias propriedades dos materiais compósitos, diferentes setores-chave da indústria estão cada vez mais usando compósitos em vez de materiais metálicos em muitas aplicações estruturais e semiestruturais.

Os compósitos geralmente usados em aplicações estruturais são classificados como de alto desempenho. Eles são normalmente feitos de materiais sintéticos, têm altas taxas de razão resistência/peso e requerem ambientes de fabricação controlados para um desempenho ideal. Com isso, novas combinações de reforço/matriz e até mesmo novos materiais são constantemente desenvolvidas, criando uma prospecção de mercado bastante promissora nesta área.

4.1 CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos são classificados de acordo com o tipo de matriz ou tipo reforço, como segue:

4.1.1 Classificação conforme matriz

4.1.1.1 Matriz polimérica

Os compósitos com matriz polimérica (CMP ou PMC – *polymer-matrix composite*) consistem em uma resina polimérica como fase matriz, com fibras como o meio de reforço. Essa resina por sua vez é um plástico reforçado com alto peso molecular (CALLISTER & RETHWISCH, 2021).

4.1.1.2 Matriz cerâmica

Os compósitos com matriz cerâmica (CMC – *ceramic-matrix composite*) são a base de cerâmicas geralmente associadas ao carboneto de silício (SiC), óxido de alumínio (Al_2O_3), fibras de nitreto de silício (SiN), dentre outros. Devido à deformação de ruptura da matriz ser menor do que a deformação de ruptura das fibras, os CMCs são chamados de compósitos inversos, enquanto na maioria dos compósitos poliméricos e metálicos, o fenômeno é exatamente o inverso. Portanto, em condições de carregamento, é a matriz que falha primeiro, a fim de evitar uma falha precoce das fibras quebradiças (RAJAK *et al.*, 2019).

4.1.1.3 Matriz metálica

Os compósitos com matriz metálica (CMM ou MMC – *metal-matrix composite*) constituem uma classe de material cuja matriz é um metal dúctil. Esses materiais podem ser usados em temperaturas de serviço mais elevadas que seus respectivos metais de base; além disso, o reforço pode melhorar a rigidez específica, a resistência específica, a resistência à abrasão, a resistência à fluência, a condutividade térmica e a estabilidade dimensional (CALLISTER & RETHWISCH, 2021).

4.1.2 Classificação conforme reforço

4.1.2.1 Compósito reforçado com partículas

Nesses compósitos as partículas curtas são usadas como reforços, e com base no tamanho médio delas, o compósito pode ser classificado como reforçado por partículas grandes ou reforçados por dispersão. O termo compósito particulado refere-se especificamente aos sistemas em que as partículas dispersas são relativamente grandes (com, pelo menos, vários micrometros de diâmetro) e estão presentes em concentrações relativamente altas (maiores que 25% em volume e frequentemente entre 60% e 90% em volume). Já o termo reforçado por dispersão refere-se a compósitos cujas partículas variam em torno de 0,01 a 0,1 μm (SHACKELFORD, 2008).

4.1.2.2 Compósito reforçado com fibras

Constituem a classe de compósitos mais amplamente utilizada no mercado, possuindo ótimas propriedades mecânicas e elevada resistência e/ou rigidez em relação ao peso. Dependendo da relação resistência/peso e da orientação das fibras, os compósitos reforçados por fibras são divididos em três grupos principais: fibras contínuas/longas alinhadas, descontínuas/curtas alinhadas, e descontínuas orientadas aleatoriamente (EGBO, 2020).

4.1.2.3 Nanocompósitos

São compósitos que possuem um componente que tem pelo menos uma dimensão na faixa do nanômetro, que geralmente será a fase de reforço, podendo ser nanotubos, nanofibras ou nanopartículas. Embora possam ter uma matriz metálica ou cerâmica, a matriz polimérica é mais comum (CHAWLA, 2012).

4.1.2.4 Compósitos estruturais

Tal como o nome indica, um compósito estrutural é um sistema de compósitos cuidadosamente arranjados e mantidos juntos com um material adesivo homogêneo (CHAWLA, 2012). Existem dois tipos principais de compósitos estruturais: compósitos

laminados e painéis-sanduíches. Um compósito laminado é feito de lâminas ou painéis bidimensionais colados uns nos outros, já os painéis-sanduíche consistem em duas lâminas externas, ou faces, que estão separadas e unidas por um adesivo a um núcleo espesso mais leve e que normalmente apresenta um baixo módulo de elasticidade (CALLISTER & RETHWISCH, 2021).

4.2 APLICAÇÕES

Nas últimas décadas, os compósitos têm sido amplamente utilizados em diversos setores da indústria, como construção, transporte, marítimo e esportivo, devido às suas excelentes propriedades específicas, resistência à corrosão e baixa necessidade de energia de processamento. Algumas dessas aplicações são apresentadas a seguir.

4.2.1 Automotiva

4.2.1.1 Componentes internos

Devido à alta sensibilidade das fibras vegetais à estabilidade térmica, baixa inflamabilidade e à suscetibilidade a absorção de umidade, os compósitos reforçados com fibras vegetais são muito utilizados na confecção de peças internas, painéis de portas e peças de acabamento, como almofadas dos assentos, encostos, tampas internas de porta-malas, porta-luvas, apoio de braço e forros. Entretanto o uso desses compósitos é pouco utilizado na produção de peças exteriores (BAVAN & KUMAR, 2010). Além do uso em peças de acabamento, as fibras vegetais também são utilizadas para isolamento termoacústico.

4.2.2 Aeroespacial

4.2.2.1 Estrutura da aeronave

O material estrutural da aeronave deve resistir à uma grande variação de temperatura, preservando suas propriedades mecânicas desejadas com mínima tolerância a danos. Compósitos poliméricos possuem elevadas resistência e rigidez, podendo substituir ligas convencionais a base de alumínio.

No Boeing 787 Dreamliner, avião a jato com duas turbinas de tamanho médio e longo alcance, os materiais compósitos correspondem a 50% em peso, enquanto as ligas de alumínio correspondem a 20%. O esquema dessa aeronave é visto na Figura 4.2 (CALLISTER & RETHWISCH, 2021).

Figura 4.2: Localização dos vários tipos de materiais usados no Boeing 787 Dreamliner



Fonte: (CALLISTER & RETHWISCH, 2021)

4.2.3 Marítima

4.2.3.1 Antibioincrustação

Bioincrustação é o acúmulo, colonização e ataque de organismos em níveis micro e macroscópico que causam problemas graves como corrosão, distorção, alteração de superfícies submersas em água, aumento de peso e arrasto, levando à redução da velocidade da embarcação e custos adicionais de até 40% em combustível. O uso de revestimento nano-compósito com o método de deposição eletrolítica confere uma solução para estes problemas. Os nano-materiais possuem propriedades antimicrobianas eficazes que criam um biofilme, agindo como uma barreira entre a superfície do material estrutural e o ambiente marinho (RAJAK *et al.*, 2019).

4.2.3.2 Cascos e estruturas marítimas

Para o desenvolvimento de cascos e estruturas de embarcações marítimas, compósitos híbridos de vidro e carbono são utilizados. Esses compósitos são leves, produzidos de forma rápida, resistentes e de alta durabilidade, garantindo elevada eficiência em ambientes marinhos. Compósitos à base de epóxi com nano tubos de carbono constituem a principal classe de compósitos usados na indústria naval (RAJAK *et al.*, 2019).

4.2.4 Outras aplicações

4.2.4.1 Construção Civil

Compósitos reforçados com fibra de carbono e fibra de vidro são usados extensivamente em indústrias da construção civil. As aplicações incluem cabos feitos de compósitos como âncora para edifícios resistentes a terremotos, pontes e concreto pré-moldado.

Compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais também tem sido utilizado como uma alternativa ecológica à utilização das fibras sintéticas na construção civil. Além disso, há diversos trabalhos relatados que destacam o uso de resíduos sólidos gerados a partir da produção agrícola e industrial e são usados como reforços na construção (DHAKAL & ISMAIL, 2021b).

4.2.4.2 Materiais esportivos

Compósitos reforçados com fibra de carbono têm sido usados em artigos esportivos devido à sua leveza e ótima relação resistência / peso. Varas de pesca, raquetes de tênis, bicicletas de corrida são alguns dos exemplos.

4.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

4.3.1 Visão geral e propriedades

Os compósitos poliméricos constituem uma das classes de materiais mais promissoras do último século. Recentemente, os compósitos reforçados com fibras sintéticas ou naturais (FRCs) vêm ganhando cada vez mais importância à medida que

aumenta a necessidade de materiais leves e de alta resistência para usos especiais, a exemplo das indústrias automobilísticas, aeroespaciais, biomédicas e de construção.

Os compósitos poliméricos apresentam inúmeras vantagens em relação aos compósitos que possuem outros tipos de matrizes (LEÃO, 2008), o que justifica não só sua ampla utilização no mercado, mas também o crescimento exponencial de pesquisas nesta área. Assim, é possível exemplificar algumas dessas características vantajosas, como segue:

- Leveza – Devido ao peso específico das resinas e das fibras de reforço, os produtos fabricados a partir dos compósitos poliméricos apresentam um baixo peso específico;
- Resistência Química - Apresentam excepcional inércia química permitindo sua utilização em ambientes agressivos quimicamente;
- Durabilidade – Apresentam alta durabilidade graças a sua composição e as ligações cruzadas presentes nos polímeros formadas durante o processo de moldagem;
- Resistência Mecânica – Apresentam excelente resistência mecânica devido às suas características e a variedade de combinações que podem ser realizadas entre as resinas e os materiais de reforço;
- Resistência às Intempéries – Apresentam grande resistência aos efeitos do vento, da umidade, do sol e das oscilações térmicas. Além disso, quando características não usuais são requeridas, aditivos como protetores de UV, agentes anti-dust e resinas especiais são amplamente utilizáveis;
- Facilidade na Manutenção – Apresentam fáceis e simples técnicas de reparo e manutenção;
- Flexibilidade Arquitetônica – Os compósitos têm uma grande vantagem sobre outros materiais estruturais, pois moldes com formas complexas são facilmente adaptáveis aos processos em utilização.

4.3.2 Fatores que afetam as propriedades dos compósitos

4.3.2.1 Estrutura da fibra vegetal

A estrutura da celulose nas fibras é diferenciada por regiões cristalinas e amorfas. Muitas ligações de hidrogênio intramoleculares são formadas na região do cristalito, criando blocos de celulose e dificultando outras penetrações químicas. Entretanto, os corantes e resinas são absorvidos facilmente pela região amorfa, onde os grupos hidroxila hidrofílicos presentes são combinados com moléculas de água da atmosfera, que por sua vez são presas pela hemicelulose, lignina, pectina e as ceras presentes nas fibras. Isso torna a fibra hidrofílica e de caráter polar, o que diminui a compatibilidade com a matriz não polar / hidrofóbica (MWAIKAMBO & ANSELL, 1999; LEONARD & MARTIN, 2002; ABDELMOULEH *et al.*, 2007). Para a distensão da região cristalina, a eliminação dos grupos hidroxila hidrofílicos e a remoção das impurezas superficiais (ceras), a fibra natural precisa ser modificada quimicamente.

4.3.2.2 Estabilidade térmica das fibras

Os constituintes estruturais da fibra (celulose, hemiceluloses, lignina etc.) são sensíveis a diferentes faixas de temperatura. Foi relatado que a lignina começa a se degradar em uma temperatura em torno de 200 °C e as hemiceluloses e os constituintes celulósicos se degradam em temperaturas mais altas (JOSEPH *et al.*, 2003). A estabilidade térmica da fibra pode ser aumentada removendo certa proporção de hemiceluloses e constituintes de lignina por diferentes tratamentos químicos. A degradação das fibras naturais é uma questão importante no desenvolvimento de compósitos tanto na fabricação quanto nos materiais em serviço (TAJ *et al.*, 2007; SGRICCIA *et al.*, 2008).

4.3.2.3 Comprimento, carregamento e orientação das fibras

As propriedades mecânicas dos compósitos dependem de vários fatores como comprimento da fibra, carregamento e orientação da fibra na matriz. Quando uma carga é aplicada à matriz, a transferência de tensão ocorre por cisalhamento na interface ao longo do comprimento e das extremidades da fibra. A extensão da transferência de carga é uma função do comprimento crítico da fibra (relação de

aspecto), a direção e orientação da fibra e a compatibilidade entre as interfaces fibra/matriz. Dependendo da orientação da fibra na matriz, três tipos de compósitos são preparados. Em primeiro lugar, os compósitos de fibra alinhados longitudinalmente geralmente têm maior resistência à tração, mas menor resistência à compressão (devido à flambagem da fibra). Em segundo lugar, as fibras direcionadas transversalmente sofrem uma resistência à tração muito baixa, que é menor do que a resistência da matriz. Finalmente, os compósitos de fibra curta orientados aleatoriamente têm diferentes propriedades mecânicas. Isso se deve às complexidades da distribuição de carga em diferentes direções ao longo das interfaces. Ao controlar fatores como a razão de aspecto, a dispersão e a orientação das fibras, melhorias consideráveis nas propriedades podem ser realizadas (MWAIKAMBO & ANSELL, 1999; JOSEPH *et al.*, 2003; FAKIROV & BHATTACHARYYA, 2007).

4.3.2.4 Presença de vazios

Durante a inserção da fibra na matriz, o ar ou outras substâncias voláteis podem ficar presos dentro dos compósitos e após o processo de cura, micro vazios são formados ao longo das fibras individuais e nas regiões ricas em matrizes. Isso causa falha repentina dos compósitos e contribui para propriedades mecânicas inadequadas. A taxa de cura e resfriamento dos compósitos também são responsáveis pela formação de vazios (JOSEPH *et al.*, 2003). Alto conteúdo de vazios (mais de 20% em volume) é responsável por menor resistência à fadiga, maior afinidade à difusão de água e aumento da variação (dispersão) nas propriedades mecânicas. Compósitos com maior conteúdo de fibra apresentam maior risco de formação de vazios (VAXMAN *et al.*, 2004).

4.3.2.5 Absorção de umidade das fibras

As fibras lignocelulósicas são hidrofílicas e absorvem umidade. Muitas ligações de hidrogênio (grupos hidroxila –OH) estão presentes entre as macromoléculas na parede celular da fibra. Quando a umidade da atmosfera entra em contato com a fibra, a ligação de hidrogênio se quebra e os grupos hidroxila formam novas ligações de

hidrogênio com as moléculas da água. A seção transversal da fibra passa a ser o principal acesso de penetração da água. A interação entre a fibra hidrofílica e a matriz hidrofóbica causa inchaço da fibra dentro da matriz. Isso resulta no enfraquecimento da resistência de união na interface, o que leva à instabilidade dimensional, fissuração da matriz e fracas propriedades mecânicas dos compósitos (ZAKARIA & POH, 2002). Portanto, a remoção da umidade das fibras é uma etapa essencial para a preparação de compósitos. A absorção de umidade das fibras pode ser reduzida eliminando grupos hidroxila hidrofílicos da estrutura da fibra por meio de diferentes tratamentos químicos (WANG *et al.*, 2007).

4.3.3 Processos de fabricação dos compósitos poliméricos

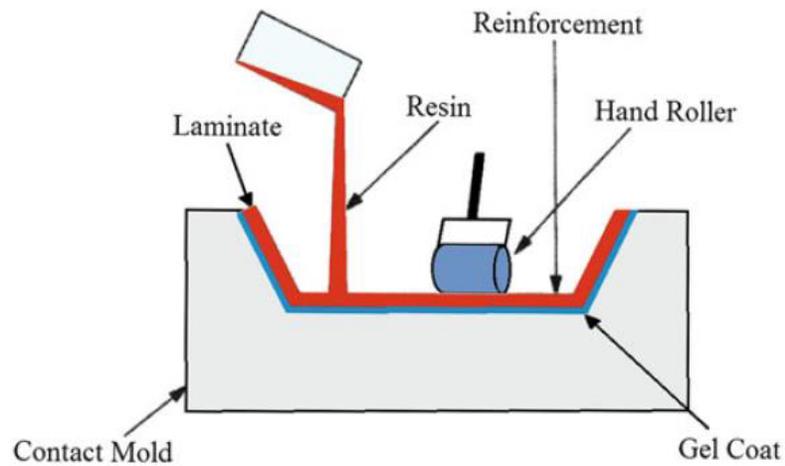
Os compósitos são fabricados por meio de uma variedade de técnicas diferentes, podendo haver em alguns casos uma combinação de dois ou mais processos. As técnicas de fabricação são escolhidas com base no tipo de matriz, material de reforço utilizado, características finais desejadas para a peça confeccionada (formato, dimensão e propriedades) e em relação a escala de produção demandada pelo processo. Esses processos são subdivididos em quatro grupos diferentes: molde aberto, molde fechado, moldagem de polímero fundido e técnicas avançadas de processamento (manufatura aditiva).

4.3.3.1 Laminação manual (*Hand lay-up*)

É o processo de fabricação de compósitos em molde aberto mais comum e amplamente utilizado, pois requer menos quantidade de equipamentos. Neste processo, um gel coat é aplicado a um molde aberto e, em seguida, camadas sucessivas de resina (matriz / material aglutinante) e fibras de reforço que podem estar na forma de tecidos, mantas, mechas trançadas ou simplesmente ligadas são aplicadas manualmente para fazer uma estrutura compósita de polímero reforçado com fibra (DAVIM *et al.*, 2004; AL-QURESHI, 2001). Escovas e rolos rotativos são usados para forçar a resina contra os tecidos a fim de remover bolhas de ar, conforme exibido na Figura 4.3. Não há necessidade de calor para o processo de cura, e os

laminados são deixados até que sejam curados naturalmente à temperatura ambiente (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2018).

Figura 4.3: Processo de laminação manual (*Hand lay-up*)

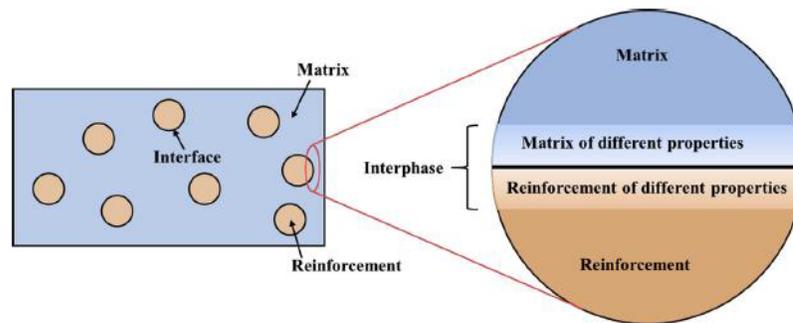


Fonte: (CHAWLA, 2012)

5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - INTERFACE

Em escala macro, a interface é o limite comum entre o reforço e a matriz polimérica, por meio da qual a carga é transferida da matriz para as fibras com base na compatibilidade entre ambas as fases, conforme ilustrado na Figura 5.1.

Figura 5.1: Ilustração esquemática da interfase no compósito



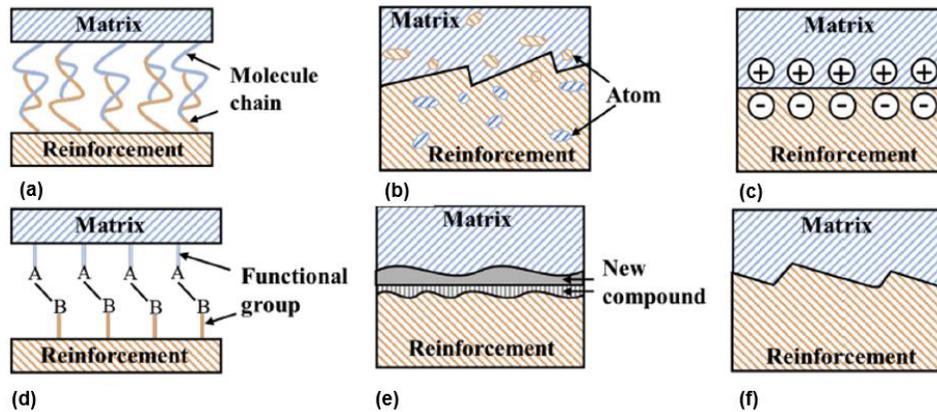
Fonte: (HUANG *et al.*, 2021)

Em escala micro, esse limite é uma região de transição denominada interfase, que possui uma zona de extensão de volume finito, onde as propriedades químicas, físicas e mecânicas variam continuamente ou de forma gradual desde o reforço até a matriz (KIM & MAI, 1998a). Sendo assim, as fibras nos compósitos poliméricos podem ser divididas em duas partes. Uma parte não entra em contato com a matriz e permanece com as propriedades das fibras originais e a outra parte da fibra é afetada pela matriz, de forma que as propriedades diferem da fibra original.

5.1 MECANISMOS DA INTERFACE

Os mecanismos de formação da interface em materiais compósitos incluem atração física entre corpos eletricamente neutros; entrelaçamento molecular; interdifusão; atração eletrostática; ligação química; ligação de reação; e ligação mecânica (DRZAL *et al.*, 1983), como mostrado na Figura 5.2. Além disso, existem também algumas forças de baixa energia, como ligações de hidrogênio e forças de Van der Waal.

Figura 5.2: Ligação interfacial formada por (a) entrelaçamento molecular; (b) Inter difusão de elementos; (c) atração eletrostática; (d) reação química entre grupos nas superfícies de reforço e matriz; (e) formação por reação química de um novo composto; (f) intertravamento mecânico



Fonte: (HUANG *et al.*, 2021)

No processo de formação da ligação interfacial, antes que o reforço e a matriz entrem em contato um com o outro, as atrações físicas (incluindo atração eletrostática e atração física entre corpos eletricamente neutros) tendem a ocorrer primeiro. Após o contato do reforço e da matriz, outros mecanismos como o entrelaçamento molecular e a Inter difusão começam a operar. A ligação final entre o reforço e a matriz pode ser formada tanto por todos os mecanismos trabalhando separadamente ou de forma colaborativa (KIM & MAI, 1998b).

A atração física entre corpos eletricamente neutros forma a ligação interfacial por meio das interações de elétrons em escala atômica, sendo a molhabilidade – capacidade dos líquidos de se espalharem na superfície sólida – normalmente usada para caracterizar esta atração física (KIM & MAI, 1998b).

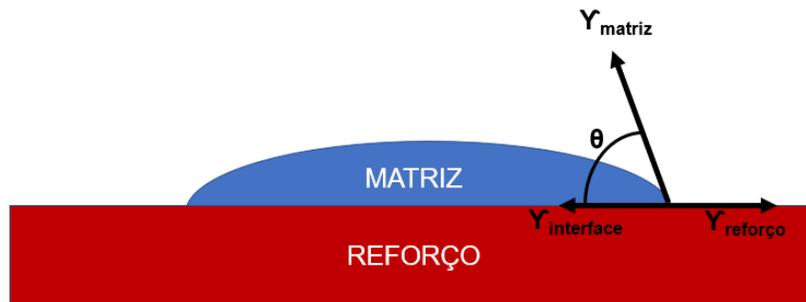
Com base na equação de Dupré, o trabalho termodinâmico é usado para descrever a molhabilidade da matriz (líquida) ao reforço (sólido). A relação entre a energia da interface ($\gamma_{interface}$), a energia da superfície do reforço ($\gamma_{reforço}$), a energia da superfície da matriz (γ_{matriz}) e a energia de adesão entre o reforço e a matriz ($\beta_{interface}$) é dada pela Equação 5.1 (HUANG *et al.*, 2021):

$$\gamma_{interface} = \gamma_{reforço} + \gamma_{matriz} - \beta_{interface} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

De acordo com a equação de Young, para uma gota de líquido em um sólido, como mostrado na Figura 5.3, as energias de superfície e interface também estão relacionadas ao ângulo de contato na interface θ , conforme mostrado na Equação 5.2:

$$\gamma_{\text{reforço}} = \gamma_{\text{interface}} + \gamma_{\text{matriz}} * \cos \theta \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Figura 5.3: Ângulo de contato e energia de superfície



Fonte: (HUANG *et al.*, 2021)

Substituindo a Equação 5.2 na Equação 5.1, a energia de adesão pode ser calculada através da Equação 5.3, também conhecida como equação Young–Dupré (HUANG *et al.*, 2021).

$$\beta_{\text{interface}} = \gamma_{\text{matriz}} * (1 + \cos \theta) \quad (\text{Eq. 5.3})$$

A equação de Young–Dupré pode ser modificada inserindo o fator de rugosidade (r) com base na suposição de que as ranhuras na superfície rugosa são completamente preenchidas por líquido (HUANG *et al.*, 2021). O fator de rugosidade é definido como a relação entre a área da superfície rugosa real e a superfície lisa. A equação de Young–Dupré modificada é apresentada como:

$$\gamma_{\text{reforço}} * r = \gamma_{\text{interface}} * r + \gamma_{\text{matriz}} * \cos \theta_r \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Onde θ_r é o ângulo de contato na superfície rugosa.

A Inter difusão na interface indica que os átomos e moléculas do material fibroso se difundem no material polimérico, com base no equilíbrio termodinâmico entre as fibras e a matriz. Essas moléculas difundidas por sua vez, podem ser entrelaçadas com outras moléculas, sendo diretamente influenciada pela temperatura ambiente (KIM & MAI, 1998b).

A atração eletrostática ocorre quando há uma diferença na carga eletrostática entre as superfícies da fibra e da matriz devido a um desequilíbrio de elétrons ou íons, conforme mostrado na Figura 5.2(c). A força da interface é dependente da densidade de carga (HUANG *et al.*, 2021).

A ligação química na interface é formada pela conexão de grupos químicos compatíveis entre o reforço e a matriz. Uma maneira comum de melhorar a ligação química é utilizar agentes de acoplamento, a exemplo do silano. Nas moléculas do silano, uma extremidade pode reagir com grupos hidroxila (grupos hidrofílicos) da fibra vegetal; a outra extremidade reage com os grupos hidrofóbicos da matriz (PICKERING *et al.*, 2016).

E por fim, o intertravamento mecânico ocorre entre a matriz e a superfície rugosa da fibra. A rugosidade da superfície da fibra podem ser os vales regulares ou irregulares, protuberâncias e fendas da superfície da fibra (LIU *et al.*, 2012). Quando a superfície é mais áspera, a área de ligação entre a matriz e a fibra aumenta e, portanto, a resistência da ligação tende a ser maior.

5.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA

A entrada de umidade nos compósitos é bastante danosa. A exposição à longo prazo em ambientes agressivos (altas temperaturas e umidade) durante sua vida útil, pode levar a uma deterioração significativa nas propriedades, especialmente para compósitos reforçados com fibras naturais. Esses compósitos geralmente degradam e perdem sua integridade estrutural quando são expostos à umidade e às condições climáticas extremas. Os ambientes higrotérmicos extremos (condições extremas envolvendo temperatura e umidade), corrosão e radiação UV enfraquecem a interface fibra/matriz e influenciam severamente as propriedades mecânicas, físicas e térmicas (DHAKAL *et al.*, 2007; AKIL *et al.*, 2009).

A absorção de água cria estruturas heterogêneas em materiais compósitos, o que não só influencia as propriedades mecânicas, mas afeta a temperatura de transição vítrea, a condutividade térmica e o módulo de armazenamento como resultado de uma interface fibra/matriz danificada.

Nos compósitos reforçados com fibras vegetais, devido a presença do grupo hidroxila e de composições químicas e estruturas morfológicas complexas, ocorre alto percentual de absorção de umidade quando exposto a condições úmidas. Este fenômeno também restringe a compatibilidade e adesão com matrizes poliméricas não polares.

A absorção de umidade por um compósito de fibra vegetal leva ao inchaço da fibra ou até mesmo podendo resultar em uma quebra hidrolítica de qualquer ligação química entre a fibra e a matriz, e com isso, acarretando a degradação da interface fibra/matriz. Quando a interface é enfraquecida, a capacidade de transferência de carga da matriz para as fibras do reforço é reduzida e as propriedades mecânicas gerais são significativamente depreciadas (DHAKAL *et al.*, 2007).

Os testes de absorção de umidade são conduzidos seguindo diferentes padrões, no entanto eles normalmente são conduzidos em temperatura ambiente e temperaturas elevadas com diferentes níveis de umidade. A absorção de umidade é medida usando a Equação 5.5, que permite calcular a porcentagem de absorção de água nos compósitos poliméricos medindo a diferença de peso entre as amostras imersas em água e a amostra em estado seco (DHAKAL *et al.*, 2015).

$$M_t = \frac{w_t - w_0}{w_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Onde M_t é a absorção de umidade e W_0 e W_t são a massa do espécime antes e durante o envelhecimento, respectivamente.

A partir da curva de absorção de umidade (ganho de umidade *versus* raiz quadrada do tempo), a taxa na qual a água se move da superfície para o interior das amostras é descrita pelo coeficiente de difusão de água. O coeficiente de difusão D_x , um parâmetro na lei de Fick, é usado para determinar a taxa de absorção de água e é calculado usando a Equação 5.6 a partir do estágio inicial da curva do processo de difusão.

$$Dx = \pi \cdot \left(\frac{(M_t/\sqrt{t}) \cdot h}{4 \cdot M_t} \right)^2 \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Onde, M_t a absorção máxima de água da amostra (%); h a espessura das amostras (em metros); e \sqrt{t} é a raiz quadrada do tempo (em segundos) (DHAKAL & ISMAIL, 2021b).

A principal razão para a degradação dos compósitos de fibras naturais após absorção prolongada de umidade é devido às suas composições químicas. A integridade estrutural da celulose, hemicelulose e pectina, por exemplo, é significativamente alterada em decorrência da absorção de umidade, principalmente em temperaturas elevadas.

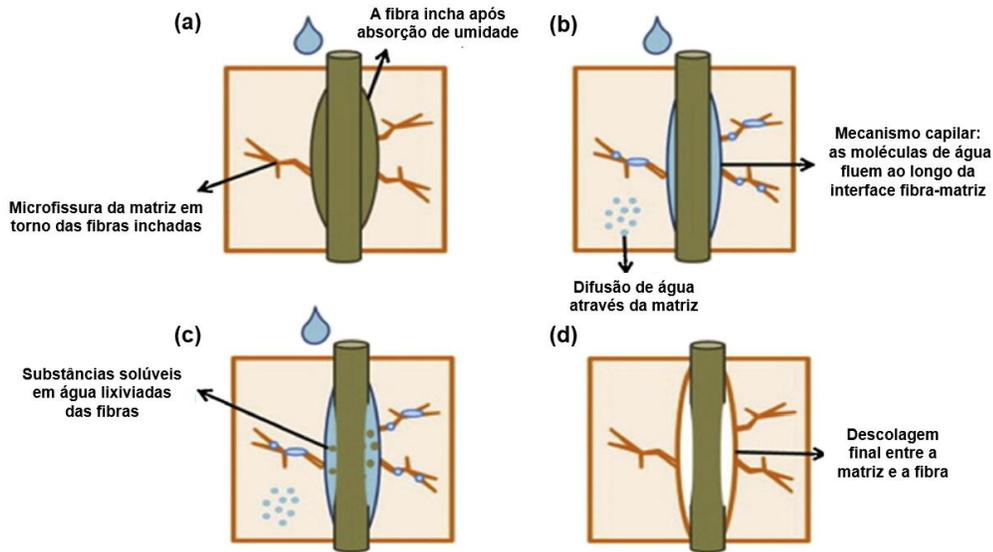
Quando os compósitos reforçados com fibras vegetais são expostos a ambientes higrotérmicos, as moléculas de água podem penetrar nos compósitos por três mecanismos diferentes (DHAKAL & ISMAIL, 2021b):

1. As moléculas de água entram através de micro fendas entre as cadeias poliméricas;
2. Processo de transporte capilar que ocorre por meio de lacunas e falhas na interface fibra-matriz devido aos defeitos de fabricação ou resinas com baixa molhabilidade nas fibras;
3. Inchaço das fibras causando a expansão das microfissuras formadas na matriz.

Os três mecanismos destacados acima são ilustrados na Figura 5.4, onde a água atua na fibra celulósica e na ligação interfacial da matriz polimérica de acordo com os quatro estágios seguintes (AZWA *et al.*, 2013; DHAKAL *et al.*, 2007):

- (a) Ocorre microfissuração da resina termofixa frágil.
- (b) À medida que o compósito racha e se danifica, a capilaridade e o transporte por microfissuras tornam-se ativos.
- (c) O mecanismo de capilaridade envolve o fluxo de moléculas de água ao longo da interface fibra/matriz e um processo de difusão através da matriz.
- (d) As moléculas de água atacam ativamente a interface, resultando no descolamento da fibra e da matriz, levando à falha prematura.

Figura 5.4: Efeitos da água na interface da matriz da fibra



Fonte: (AZWA *et al.*, 2013)

A partir dos três caminhos acima citados é possível perceber que tanto a matriz como a interface fibra-matriz e, além disso, as falhas / defeitos de fabricação, bem como a morfologia dos reforços, podem contribuir para a entrada de umidade nos materiais compósitos. No caso de compósitos de fibras vegetais, as fibras são mais suscetíveis à absorção de umidade. Com a natureza polar das fibras, reforçadas em matrizes hidrofóbicas, a interface fibra-matriz e as regiões de interfase são sempre um ponto fraco onde a reação de hidrólise ocorre e causa danos interfaciais levando à deterioração geral de várias propriedades (AZWA *et al.*, 2013; DHAKAL *et al.*, 2007).

Os comportamentos relacionados à absorção de umidade, considerando os mecanismos descritos acima, são normalmente atribuídos em três categorias principais (DHAKAL *et al.*, 2007):

1. Comportamento Fickiano Linear: nesta absorção de umidade, após um aumento inicial devido ao ganho de peso decorrente da absorção de umidade, atinge-se o equilíbrio gradual.
2. Comportamento não-Fickiano: após um aumento inicial devido ao ganho de peso decorrente da absorção de umidade, nenhum equilíbrio é alcançado.
3. Comportamento Pseudo-Fickiano: O comportamento de absorção de umidade fica entre Fickiano e não-Fickiano.

5.3 TRATAMENTOS QUÍMICOS DA FIBRA

A propriedade dos compósitos reforçados por fibras naturais depende na grande maioria das vezes de propriedades físicas e químicas das fibras que compõem o reforço. Os componentes da fibra natural, em particular os não-celulósicos (hemicelulose, lignina, pectina, ceras etc.) afetam de forma direta a resistência mecânica dos compósitos, e sua retirada melhoram de forma substancial essa propriedade, já que a presença deles na fibra interfere na aderência entre a fibra e a matriz. Outro ponto importante a ser tratado é que normalmente a fibra é hidrofílica, levando a uma redução de aderência com a matriz e conseqüentemente a redução da resistência do compósito. (FARUK *et al.*, 2012)

Modificações na superfície da fibra podem ser feitas por métodos mecânicos, físicos ou químicos. Os métodos físicos reduzem a polaridade e podem ser feitos por exemplo através de descarga corona, tratamento em autoclave, radiação de alta energia e explosão de vapor, dentre outros. O mecânico inclui a laminação e estampagem. Já os tratamentos químicos podem ser feitos por alcalinização, benzoilação, acetilação, copolimerização, tratamentos com isocianetos etc. Adicionalmente, substâncias podem ser utilizadas para melhorar a aderência da fibra na matriz, como por exemplo a adição de silanos. (BENIN *et al.*, 2020)

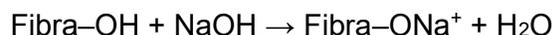
Conforme já citado neste texto, existem algumas desvantagens nos compósitos de fibra natural, como a baixa molhabilidade, alta absorção de umidade, além da fraca interação interfacial entre a fibra e a matriz polimérica causada pela natureza hidrofílica das fibras naturais. Sendo assim, é de suma importância realizar o tratamento químico da superfície dessas fibras para melhorar as propriedades desses compósitos (SANJAY *et al.*, 2018).

Alguns desses tratamentos são detalhados como segue:

5.3.1 Tratamento Alcalino

O tratamento alcalino é um dos tratamentos químicos mais utilizados para tratamentos de fibras naturais. Ele consiste na imersão das fibras em uma solução de NaOH por um período determinado (BOGOEVA-GACEVA *et al.*, 2007). Através do tratamento alcalino é possível quebrar as ligações de hidrogênio na estrutura da rede,

aumentando assim a rugosidade da superfície. Este tratamento remove parte da hemicelulose, lignina, cera e óleos que recobrem a superfície externa da parede celular da fibra; despolimeriza a celulose; e expõe os cristalitos de comprimento curto. O tratamento alcalino também acarreta a fibrilação dos feixes de fibras em fibras menores (HUDA *et al.*, 2008). A reação entre a fibra e o hidróxido de sódio está representado abaixo:

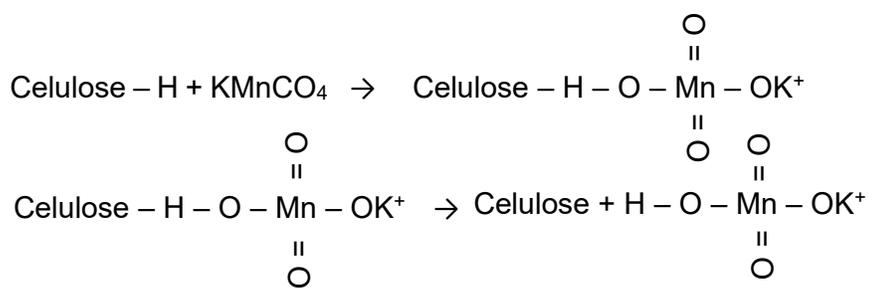


O tratamento alcalino tem dois efeitos típicos na fibra. (1) aumenta rugosidade da superfície, resultando em melhor intertravamento mecânico e (2) aumenta a quantidade de celulose exposta na superfície da fibra, aumentando assim o número de locais possíveis de reação (SAIFUL ISLAM & MOYNUL ISLAM, 2021).

5.3.2 Tratamento com Permanganato

O permanganato induz reações de enxerto entre as fibras naturais e a matriz polimérica. O permanganato, a exemplo do permanganato de potássio (KMnO_4), torna a superfície da fibra natural mais áspera e produz intertravamentos mecânicos com a matriz, semelhante ao tratamento alcalino. Logo, a adesão interfacial entre a fibra natural tratada com permanganato e a matriz é melhorada (CHAND & FAHIM, 2021).

O permanganato é um composto que contém o grupo do permanganato MnO_4^- . O tratamento com permanganato leva à formação do radical de celulose por meio da formação do íon MnO^{3-} . Então, íons Mn^{+3} altamente reativos são responsáveis por iniciar a copolimerização de enxerto, conforme mostrado abaixo (FREDERICK & NORMAN, 2004):



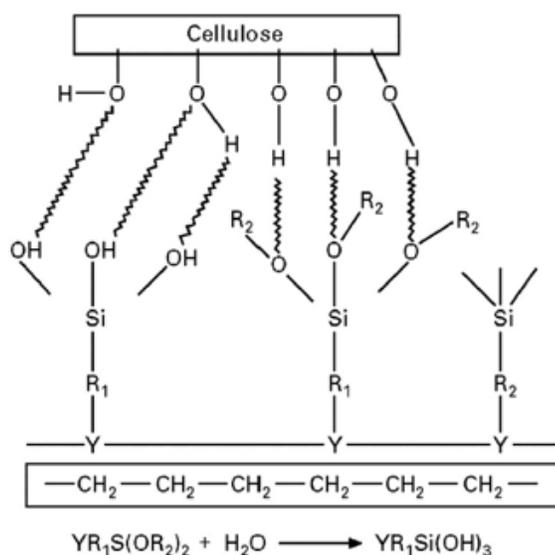
A maioria dos tratamentos com permanganato são conduzidos usando solução de permanganato de potássio em acetona em diferentes concentrações com duração de imersão variando de 1 a 3 min após o pré-tratamento alcalino.

Como resultado do tratamento com permanganato, o caráter hidrofílico das fibras é reduzido e, portanto, a absorção de água do compósito diminui. A tendência hidrofílica da fibra diminuiu à medida que as concentrações de KMnO_4 aumenta, porém em concentrações maiores que 1% de permanganato ocorreu degradação da fibra celulósica, resultando na formação de grupos polares entre fibra e matriz (CHAND & FAHIM, 2021).

5.3.3 Tratamento com Silanos

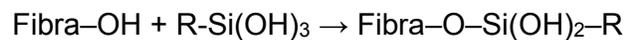
O silano é um dos agentes de acoplamento mais importantes utilizados em compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais. O grupo organo-funcional no agente de acoplamento causa a reação com o polímero, seja por copolimerização ou a formação de uma rede interpenetrante (IPN) (PLUEDDEMANN, 1991). Esta reação de cura da fibra vegetal tratada com silano aumenta a umidade da resina. Eles são representados por uma fórmula geral, $\text{R}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR}')_3$ onde $n=0, 1, 2, 3$, OR' é o grupo alcóxi que pode ser hidrolisado e R é o grupo orgânico funcional. O mecanismo de silanização é mostrado na Figura 5.5.

Figura 5.5: Esquema do tratamento de silano nas fibras vegetais



Fonte: (CHAND & FAHIM, 2021)

O silano é usado como agente de acoplamento para permitir que a fibra natural adira a uma matriz polimérica, e assim estabilizando o compósito. O silano pode reduzir o número de grupos hidroxila da celulose na interface fibra/matriz, e na presença de umidade, o grupo alcóxi hidrolisável leva à formação de silanóis. O silanol então reage com o grupo hidroxila da fibra, formando ligações covalentes estáveis à parede celular que são quimicamente absorvidas na superfície da fibra (AGARWAL *et al.*, 2000). As cadeias de hidrocarbonetos fornecidas através da aplicação de silano restringem o inchaço da fibra, criando uma rede de ligações cruzadas, devido ligação covalente entre a matriz e a fibra. O esquema da reação se procede da seguinte forma:



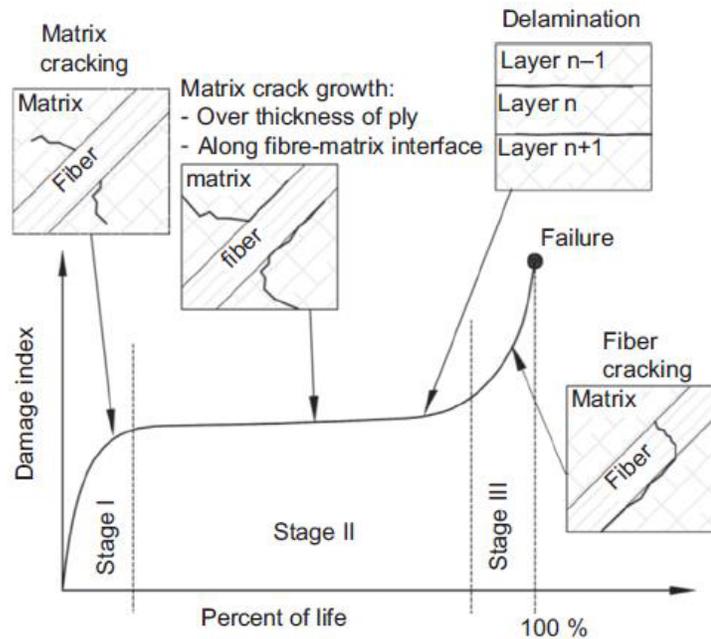
5.4 MECANISMOS DE DANOS

Durante sua vida útil, os materiais compósitos passam por várias condições de carregamento. Além disso, dependendo dos métodos de carregamento empregados, os modos e mecanismos de dano envolvem cenários complexos onde os compósitos podem perder sua integridade estrutural total ou parcialmente. Defeitos e danos em compósitos estão associados a seu processo de fabricação e estágios da vida em serviço, respectivamente.

O dano começa em um nível de nano ou microescala, que pode ser detectado apenas pelo uso de algumas técnicas não destrutivas, como por exemplo microscopia eletrônica de varredura, testes termográficos, eletromagnéticos e ultrassônicos, dentre outros. Neste primeiro estágio, há uma mudança nas estruturas moleculares, cristalinas ou reticuladas como resultado do escoamento inicial e falha. Logo após esta fase, danos como fissuração da matriz, desaderência interfacial, flambagem e ondulação ocorrem progressivamente à medida que o material compósito falha em serviço, variando entre a escala de nível micro (mm) à escala dos milímetros (mm), enquanto carrega cargas. A fratura da fibra e arrancamento (*pull-out*) estão associados no estágio da magnitude dos milímetros. Sem controle, essas falhas continuam e posteriormente se desenvolvem em danos na escala macro (metros), a exemplo da delaminação. É necessário observar que a ruptura da matriz antecede a ruptura/trinca da fibra. A progressão do dano é claramente ilustrada na Figura 5.6.

Finalmente, as propriedades mecânicas (resistência e rigidez), integridade estrutural, capacidade de carga e tempo de serviço do componente compósito são diminuídas antes da ruptura final (Wang *et al.*, 2020).

Figura 5.6: Mecanismos de danos e evolução em compósitos poliméricos reforçados por fibras unidirecionais

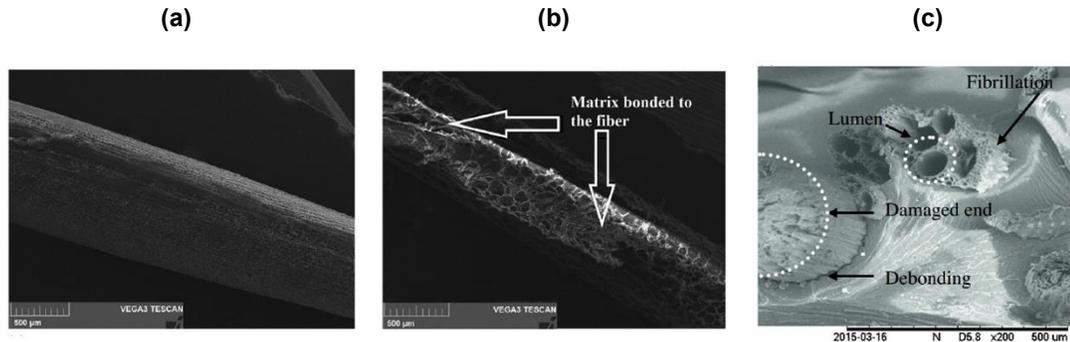


Fonte: (ROMANOWICZ & MUC, 2018)

Os modos de falha podem ser estudados de duas formas. Existem os modos da interfase e as falhas abrangendo o compósito como um todo.

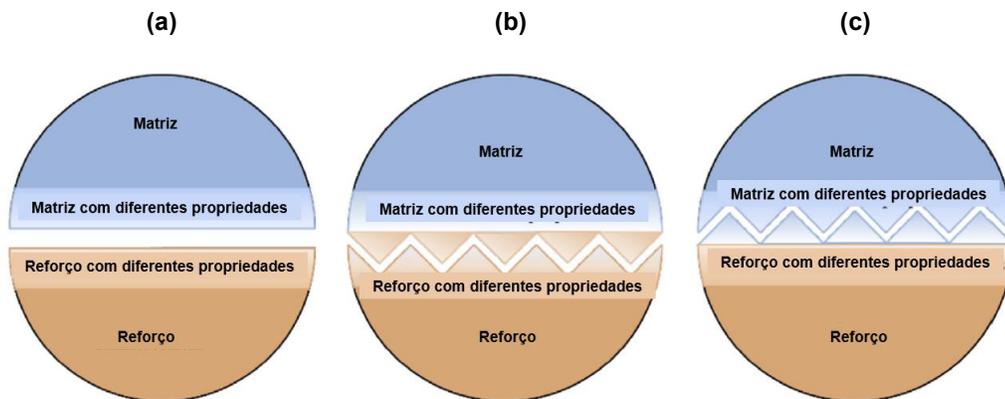
Em se tratando dos modos de falha na interfase, Huang *et al.* (2021) sugeriram a existência três tipos principais. São eles: falha na matriz; falha na fibra e falha por desaderência/descolamento. Essas falhas são ilustradas através de uma micrografia na Figura 5.7, e de uma forma mais didática na Figura 5.8. Esses modos de falha podem ocorrer individualmente ou simultaneamente, dependendo da resistência de ligação, resistência crítica das fibras (por exemplo, resistência à tração no teste de pull-out e resistência à compressão no teste de push-out) e resistência ao cisalhamento da matriz polimérica.

Figura 5.7: Modos de falha na interfase: (a) falha de desaderência; (b) falha de desaderência e falha na matriz; (c) falha de desaderência e falha na fibra



Fonte: (a) e (b) - OUSHABI *et al.*, 2017; (c) - HAAMEEM *et al.*, 2016

Figura 5.8: Modos de falha da interfase: (a) falha de descolamento, (b) falha no reforço, (c) falha na matriz



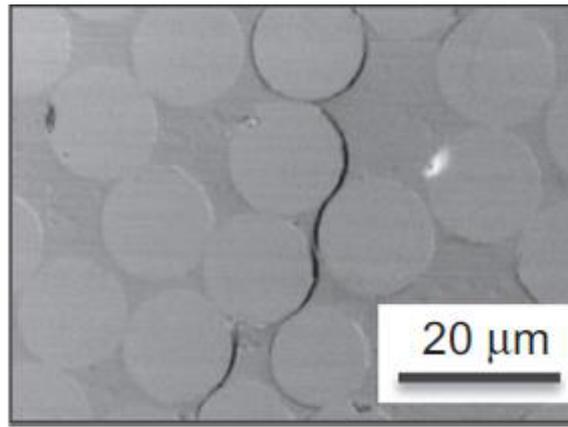
Fonte: Adaptado de (Huang *et al.*, 2021)

Já em se tratando do compósito como um todo os mecanismos de falha seguem quatro estágios distintos (LEÃO, 2013; DHAKAL & ISMAIL, 2021c):

- Falha da matriz - Ocorrência de trinca na matriz paralelamente ou transversalmente às fibras sob os efeitos combinados de compressão, cisalhamento e tração;
- Falha da fibra - Ocorrência da ruptura transversal ou longitudinal da fibra pela combinação de ações de tração e compressão;
- Penetração - Isso é peculiar aos tipos de resposta ao impacto de balística ou hipervelocidade, onde o penetrador penetra e perfura completamente os compósitos poliméricos reforçados por fibras (RAZALI *et al.*, 2014);

d. Delaminação - Ocorre por tensões interlaminares. Delaminação significa a separação de camadas individuais e geralmente resulta da interface fraca entre a fibra e a matriz. É uma fenda Inter laminar entre a área rica em resina e as camadas de fibra. A delaminação nas camadas de interface pode causar a falha final. Danos de delaminação são comumente relatados quando os compósitos reforçados por fibras são submetidos à carga de compressão. Esse tipo de falha é exemplificado na Figura 5.9.

Figura 5.9: Falha Inter laminar



Fonte: (JOLLIVET *et al.*, 2013).

6 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados todos os materiais utilizados nos tratamentos das fibras de licuri para aplicação em compósitos poliméricos, bem como a metodologia empregada no processamento e caracterização deles.

Serão abordados os parâmetros de tratamento das fibras, detalhes sobre os ensaios mecânicos, de absorção e os procedimentos para análise tanto microestrutural como de falhas.

6.1 MATERIAIS

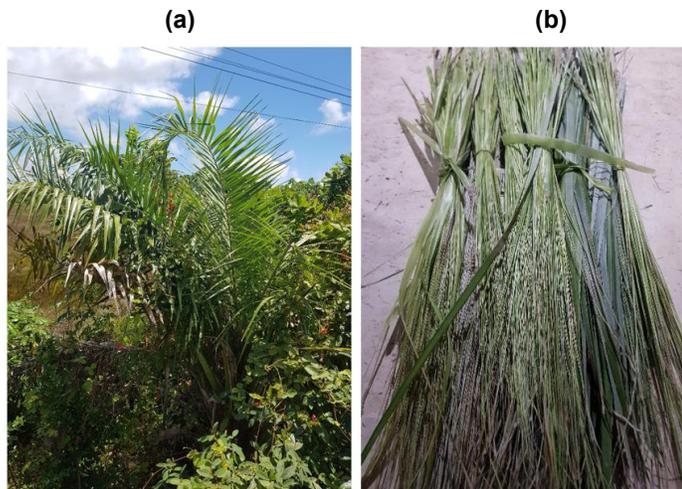
Neste trabalho de pesquisa foi utilizado apenas uma fibra como reforço e um único tipo de resina polimérica como matriz. Já para os tratamentos dos tecidos confeccionados, foram utilizados três compostos químicos distintos, como segue:

6.1.1 Fibra de Licuri

O material utilizado como reforço dos compósitos estudados foi a fibra de licuri (*Syagrus coronata*), adquirida em Subaúma, município de Entre Rios. Esse município é localizado no litoral baiano, distante 132,2 Km da capital Salvador.

Nas Figuras 6.1(a) e 6.1(b) são mostrados respectivamente um licurizeiro da região e suas folhas cortadas das quais serão separadas as fibras para confecção dos tecidos.

Figura 6.1: (a) Licurizeiro em Subaúma / BA; (b) Folhas de licuri



Fonte: Autoria própria

6.1.2 Resina poliéster cristal

A resina utilizada como matriz foi a poliéster ortoftálica insaturada diluída em monômero de estireno, e cujas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Propriedades físico-químicas da resina poliéster ortoftálica

Descrição	Especificações
Viscosidade Brook (SPD 2/60 rpm)	250 – 350 cP
Gel Time (1% MEKP) a 25 °C	9 – 13 min
Ponto de Fulgor	38 °C
Temperatura de Autoignição	490 °C
Ponto de Ebulição	145,2 °C
Pressão do Vapor	< 5mm Hg (à 15 °C) - solvente
Densidade relativa (H ₂ O = 1)	1,1 – 1,15 g/cm ³
Limites de Inflamabilidade	Inferior: 1,1 (% volume de ar)
	Superior: 6,1 (% volume de ar)

6.1.3 Hidróxido de sódio Pérolas

O hidróxido de sódio em pérolas foi utilizado no processo de merceirização dos tecidos de licuri, como alternativa de tratamento alcalino. As principais características do produto adquirido são apresentadas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Propriedades Hidróxido de sódio em pérolas PA

Características	Especificações	Resultados
Teor (Concentração)	Min. 97%	101,53%
Carbonato de Sódio	Máx. 1%	0,38%
Sulfato (SO ₄)	Máx. 0,003%	<0,003%
Cloreto (Cl)	Máx. 0,005%	<0,005%
Compostos Nitrogênio (como N)	Máx. 0,001%	<0,001%
Fosfato (PO ₄)	Máx. 0,001%	<0,001%
Metais Pesados (Ag)	Máx. 0,002%	<0,002%
Ferro (Fe)	Máx. 0,001%	<0,001%
Níquel (Ni)	Máx. 0,001%	<0,001%
Cálcio (Ca)	Máx. 0,005%	<0,005%
Magnésio (Mg)	Máx. 0,002%	<0,023%
Potássio (K)	Máx. 0,02%	<0,02%
Mercúrio (Hg)	Máx. 0,1 PPM	<0,1%

6.1.4 Hexano

O hexano analítico é uma mistura de isômeros, sendo utilizado como um dos tratamentos do tecido de licuri. É apresentada na Tabela 6.3 a análise química de impurezas do produto, conforme rótulo do fabricante.

Tabela 6.3: Propriedades Hexano PA

Características	Especificações	Resultados
Cor APHA	MÁX. 10	1,561
Resíduo após evaporação	MÁX. 0,001%	<0,001%
Ácido Titulável	MÁX. 0,0003 MEQ/G	<0,0003 MEQ/G
Benzeno	MÁX. 0,1%	<0,1%
Faixa de destilação - PIE	MIN 62°C	65,3 °C
Faixa de destilação – PS	MÁX. 74°C	72,3 °C
Densidade 20/4°C	0,658 – 0,671 G/CM ³	0,670 G/CM ³
Pressão de vapor a 37,8 °C	MÁX. 0,42 KGF/CM ²	0,39 KGF/CM ³
Aspecto	Límpido	Límpido

6.1.5 Permanganato de Potássio

O permanganato de potássio (KMnO₄) foi adquirido junto ao laboratório de química do Instituto Federal da Bahia do campus Salvador, sendo utilizado como um dos tratamentos do tecido de licuri.

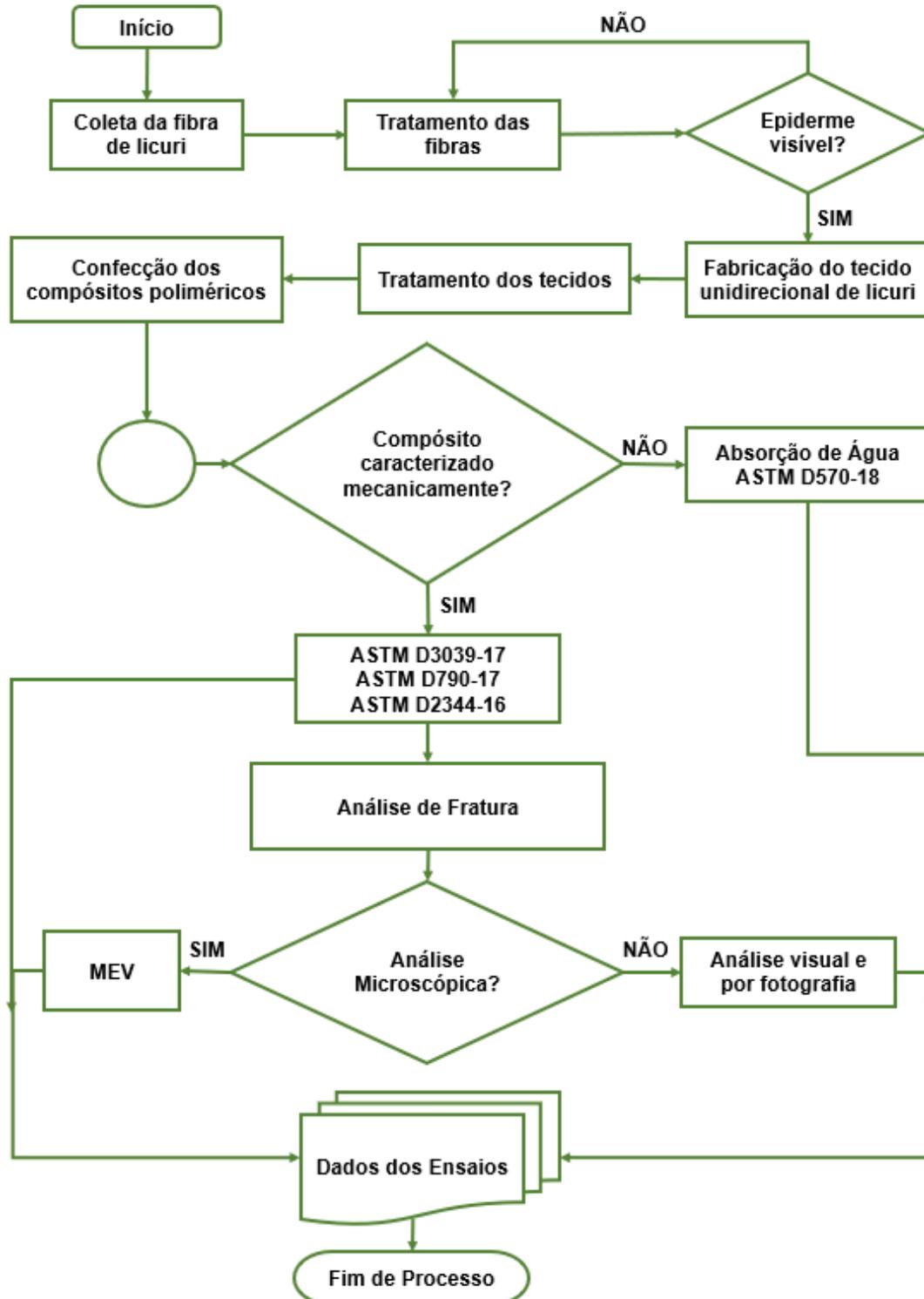
6.2 MÉTODOS

O presente trabalho de pesquisa foi dividido em duas partes distintas: processamento e a caracterização dos materiais compósitos.

- Processamento: consiste nas etapas de (1) tratamento das fibras; (2) confecção dos tecidos; (3) tratamento dos tecidos; (4) confecção das placas poliméricas; e por fim (5) Confecção dos corpos de prova (CPs).
- Caracterização: os materiais compósitos foram (1) ensaiados mecanicamente; (2) analisados quanto a absorção de água; (3) analisados macroscopicamente; e por fim (4) analisados por microscopia eletrônica de varredura.

O fluxograma representativo da metodologia empregada neste trabalho de pesquisa é mostrado na Figura 6.2.

Figura 6.2: Fluxograma do processamento e caracterização dos compósitos estudados



Fonte: Autoria própria

6.2.1 Processamento

6.2.1.1 Tratamento das fibras de licuri

Antes da confecção dos tecidos, algumas fibras de licuri foram submetidas a uma série de testes para análise da eficiência de retirada da cera e resíduos encontrados na própria fibra. Tanto a cera quanto os resíduos, dificultam a aderência à matriz durante o processamento do material compósito.

As amostras foram imersas em soluções de 5%, 10%, 15% e 20% em peso de NaOH (hidróxido de sódio); soluções de 0,2%, 0,4%, 0,6% e 0,8% em peso de KMnO_4 (permanganato de potássio); e em hexano concentrado (teor de 98,5%), como mostrado na Figura 6.3. Em todas as concentrações as amostras foram testadas por períodos de 1h e 2h, totalizando 18 amostras.

Figura 6.3: Tratamento das fibras de licuri



Fonte: Autoria própria

Em seguida as fibras foram secas em estufa elétrica à temperatura de 85 °C por um período de 24h e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), através do aparelho VEGA 3LMU da Tescan – Figura 6.4 – com tensão de 15KV e ampliações de até 3000X.

Figura 6.4: Microscópio VEGA 3LMU da Tescan



Fonte: Autoria própria

6.2.1.2 Confeção dos tecidos de licuri

As fibras, *in natura*, foram beneficiadas pelo processo de cardagem (limpeza com pente) – Figura 6.5 – e então trançadas em tear manual de pregos, usando a técnica de trama e urdidura, formando assim um tecido unidirecional. Essa técnica pode ser vista na Figura 6.6.

Figura 6.5: Limpeza das fibras



Fonte: Autoria própria

Figura 6.6: Trançamento de fibras de licuri para confecção do tecido



Fonte: Autoria própria

Os tecidos, depois de prontos, são caracterizados pela sua gramatura, ou seja, sua densidade superficial, que se expressa em gramas por metro quadrado (g/m^2). A gramatura obtida no tecido de licuri estudado foi de $428,40 \text{ g/m}^2$.

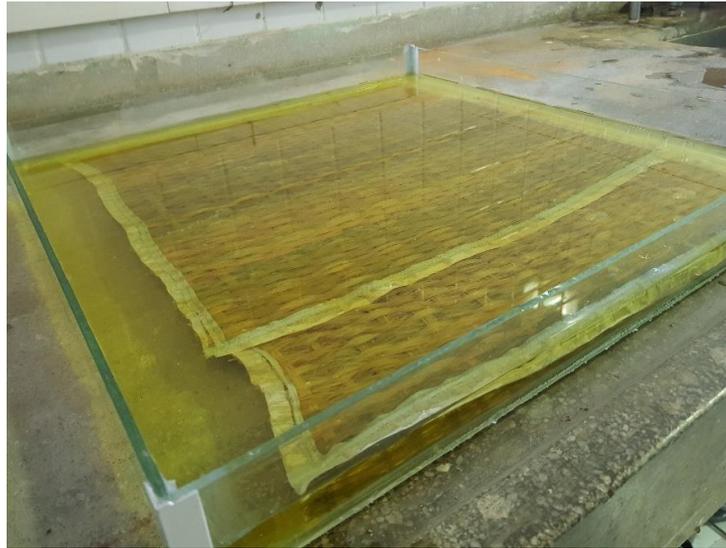
6.2.1.3 Tratamento dos tecidos de licuri

Os tecidos de licuri, depois de prontos, foram submetidos a tratamentos com NaOH, KMnO_4 e hexano. Os tratamentos químicos foram conduzidos por 2 h em temperatura ambiente, totalizando 6 tecidos.

6.2.1.3.1 *Tratamento alcalino*

Dois tecidos de licuri foram imersos em uma solução de 20% em peso de hidróxido de sódio por 2 h – Figura 6.7 – e em seguida lavados abundantemente com água corrente para retirar o excesso de NaOH. Após lavagem, os tecidos foram secos ao ar livre por 72 h.

Figura 6.7: Tratamento alcalino (NaOH) do tecido de licuri



Fonte: A autoria própria

6.2.1.3.2 Tratamento com permanganato de potássio

Dois tecidos de licuri foram imersos em uma solução de 0,8 % em peso de permanganato de potássio por 2 h em um recipiente de vidro – Figura 6.8 – e em seguida lavados abundantemente com água corrente para retirar o excesso de KMnO_4 . Após lavagem, os tecidos foram secos ao ar livre por 72 h.

Figura 6.8: Tratamento com permanganato de potássio (KMnO_4) do tecido de licuri



Fonte: A autoria própria

6.2.1.3.3 Tratamento com hexano PA

Dois tecidos de licuri foram imersos no hexano por 2 h em capela de exaustão – Figura 6.9 – e em seguida lavados abundantemente com água corrente para retirar o excesso de hexano. Após lavagem, os tecidos foram secos ao ar livre por 72h.

Figura 6.9: Tratamento com hexano do tecido de licuri

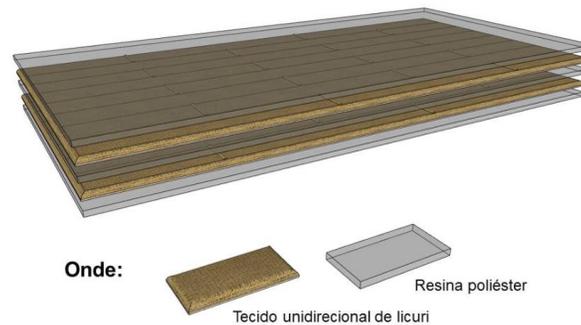


Fonte: Autoria própria

6.2.1.4 Confeção dos compósitos poliméricos

Os compósitos têm a forma estrutural de laminados, reforçados com duas camadas de tecido unidirecional de fibras de licuri fabricados pela técnica de laminação manual (*hand lay-up*). Como agente catalisador para a resina poliéster foi utilizado 1% em peso do metil – etil – cetona (MEKP), e o processo de cura ocorreu em temperatura ambiente (25 ± 2 °C) por um período de 72 horas.

Cada compósito possui duas camadas de tecido vegetal de licuri, seguindo a sequência de empilhamento ilustrada na Figura 6.10.

Figura 6.10: Sequência de empilhamento do laminado composto

Fonte: Autoria própria

Foram confeccionados 4 laminados compostos com dimensões de 400 mm de comprimento e 350 mm de largura, sendo: o primeiro com tecidos sem nenhum tipo de tratamento prévio; o segundo com os tecidos previamente tratados com 20% de NaOH; o terceiro com os tecidos previamente tratados com 0,8% de KMnO_4 ; e por fim, o quarto com os tecidos previamente tratados com hexano. Os laminados são mostrados na Figura 6.11.

Figura 6.11: Laminados compostos reforçados por: (a) Tecidos sem tratamento; (b) Tecidos tratados com 20% NaOH; (c) Tecidos tratados com 0,8% de KMnO_4 ; (d) Tecidos tratados com hexano

Fonte: Autoria própria

6.2.2 Caracterização

6.2.2.1 Absorção de Água

O ensaio de absorção de água ocorreu de acordo com a norma ASTM D570-18: *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*. Inicialmente, cinco corpos de prova de dimensões 76,2 mm x 25,4 mm para cada formulação foram pesados antes e após a secagem em estufa a 80 °C por 24 horas para retirada total de umidade, e então resfriados em um dessecador. A seguir, os corpos de prova foram imersos em água destilada à temperatura ambiente, conforme mostrado na Figura 6.12.

Figura 6.12: Corpos de prova imersos em água destilada



Fonte: Autoria própria

Os corpos de prova foram pesados em uma balança de precisão ($\pm 0,001$ g), no qual as medições do ensaio foram realizadas em três fases: (1) a primeira em imersões de 2 horas, onde os corpos de prova são pesados a cada 2 horas nas primeiras 10 horas de ensaio; (2) a segunda fase em imersões de 24 horas, onde os corpos de prova foram pesados a cada 24 horas por um período de 7 dias; e (3) a terceira fase em imersões de longa duração, onde as amostras foram pesadas a cada 168 horas até atingir a saturação, ou seja, até que a média de peso das amostras apresentasse diferença menor que 1% entre as pesagens.

O percentual de água absorvido foi determinado em cada intervalo usando a Equação 6.1.

$$M_t = \frac{m_i - m_o}{m_o} \times 100 \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Onde M_t corresponde ao percentual relativo de umidade (%), m_i é a massa da amostra em cada intervalo de tempo (g) e m_o é a massa seca (inicial) da amostra (g). Ao final do ensaio, foi plotada a curva percentual de absorção de água (M_t) em função do tempo (em horas).

6.2.2.2 Ensaios Mecânicos

Para a realização dos ensaios mecânicos, os corpos de prova (CPs) foram cortados utilizando-se disco com fio de corte diamantado, sendo a orientação longitudinal à fibra (ângulo de corte de 0°). As laterais das amostras foram lixadas manualmente por meio de uma sequência de operações com granulação abrasiva progressivamente mais fina, de 600 a 1200 mesh, seguido de polimento conforme as normas de metalografia.

Todos os ensaios mecânicos foram realizados na máquina de ensaio mecânico universal (EMIC, DL 30000 N) – Figura 6.13; as dimensões dos corpos de prova possuíam tolerâncias de $\pm 1\%$; e a temperatura ambiente durante os testes foi de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Cada ensaio foi realizado em cinco corpos de prova, para cada tipo de laminado.

Figura 6.13: Máquina de ensaios universais



Fonte: Autoria própria

6.2.2.2.1 Ensaio de tração uniaxial

O ensaio de tração uniaxial foi realizado conforme a norma ASTM D3039-17: *Standard Test Methods for Tensile Properties of Polymer Matrix Composites*, com célula de carga de 200 KN e velocidade de 1 mm/min. As amostras tinham dimensões de 250 x 25 mm, comprimento útil de 127 mm, e fibras orientadas longitudinalmente em relação à carga de ensaio. O ensaio pode ser visto na Figura 6.14.

Figura 6.14: Ensaio de tração uniaxial



Fonte: Autoria própria

Durante a realização dos ensaios foram tomados alguns cuidados, como ajustes dos CPs na garra da máquina, para evitar problemas de deslizamento no início do carregamento, assim como a adição de linguetas (tabs) para melhor aderência das amostras às garras.

As propriedades mecânicas de tensão última, módulo de Young (ou módulo de elasticidade) e deformação na fratura foram calculados conforme Equações 6.2, 6.3 e 6.4, respectivamente.

$$\sigma = \frac{F}{b.d} \quad (\text{Eq. 6.2})$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 6.3})$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{Eq.6.4})$$

Onde, σ é a tensão última à tração (MPa), F é a carga aplicada durante o ensaio (N), b é a largura do comprimento útil do corpo de prova (mm), d é a espessura do corpo de prova (mm), E é o módulo de elasticidade (GPa), ε é a deformação na ruptura, Δl é a variação do comprimento (mm) e l_0 é o comprimento inicial do corpo de prova (mm).

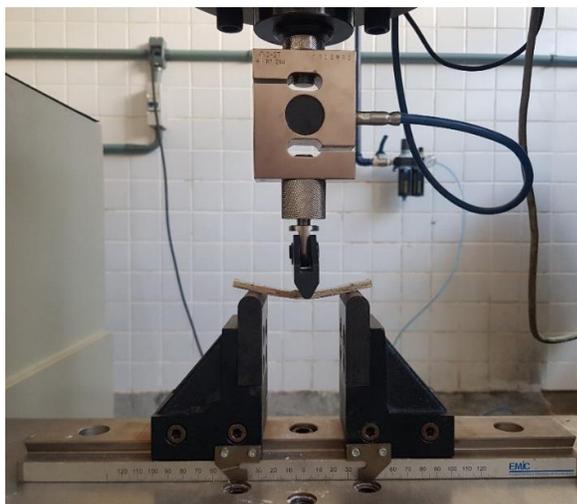
Os tipos macroscópicos de falha também foram determinados segundo a norma ASTM D3039-17.

6.2.2.2 Ensaio de flexão em Três pontos

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado de acordo com a norma ASTM D790-17: *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, com célula de carga de 5 kN e velocidade de 2 mm/min – Figura 6.15. As dimensões das amostras para os compósitos estudados são:

- (1) Compósito sem tratamento: 80 x 10 x 3,5 mm, com vão de 56 mm.
- (2) Compósito tratado com 0,8% de KMnO_4 : 80 x 10 x 3,5 mm, com vão de 56 mm.
- (3) Compósito tratado com hexano: 80 x 10 x 3,5 mm, com vão de 56 mm.
- (4) Compósito tratado com 20% de NaOH: 100 x 15 x 5 mm, com vão de 80 mm.

Figura 6.15: Ensaio de Flexão em Três Pontos



Fonte: Autoria própria

Foi determinado a curva tensão x deflexão, a resistência máxima na flexão, o módulo de elasticidade e a deformação de flexão máxima do compósito.

A resistência à flexão (σ_f) do compósito é calculada pela Equação 6.5, onde P é a força aplicada no centro do corpo de prova (em N), L é o vão entre os apoios (em mm), b é a largura e d é a espessura do corpo de prova (em mm).

$$\sigma_f = \frac{3P_{max}.L}{2b.d^2} \quad (\text{Eq. 6.5})$$

A deformação de flexão (ε_f) é obtida a partir da Equação 6.6, onde D é a deflexão máxima no centro do corpo de prova, d é a espessura e L o vão entre os apoios (todas em mm).

$$\varepsilon_f = \frac{6.D.d}{L^2} \quad (\text{Eq. 6.6})$$

O módulo de elasticidade na flexão (E_f) é obtido a partir da Equação 6.7, onde a tensão na flexão (σ_f) e a deformação de flexão (ε_f) obtidas através das Equações 6.5 e 6.6 são calculadas em diferentes pontos (1 e 2) na região elástica da curva tensão x deformação.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (\text{Eq. 6.7})$$

6.2.2.2.3 Ensaio de Resistência Short Beam (SBS)

O ensaio de resistência *Short Beam* foi realizado de acordo com a norma ASTM D2344/D2344M-16: *Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*, com célula de carga de 5 kN e velocidade de 1 mm/min.

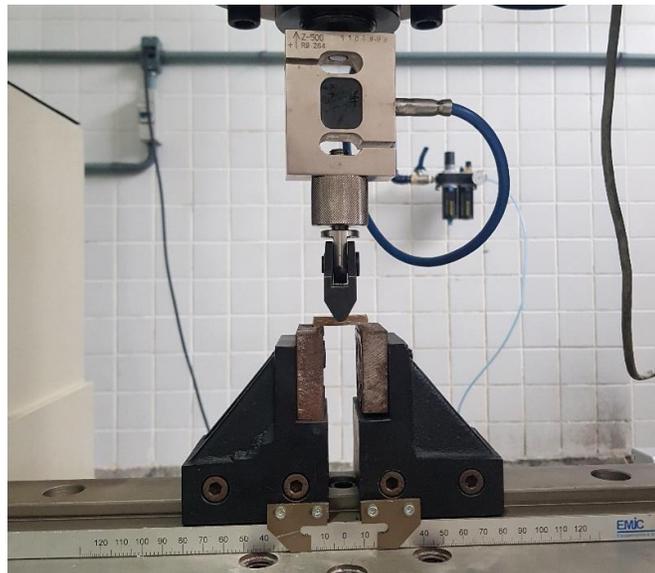
A ASTM D2344/D2344M-16 recomenda que a distância entre os apoios e a espessura possua razão 4:1 com precisão de $\pm 0,3\text{mm}$; entre o comprimento e a espessura seja de 6:1; e entre a largura e a espessura seja de 2:1 para minimizar as

tensões de flexão, tração e compressão, e maximizar a tensão interlaminar induzida. Sendo assim, as dimensões das amostras para os compósitos estudados são:

- (1) Compósito sem tratamento: 21 x 7 x 3,5 mm, com vão de 14 mm.
- (2) Compósito tratado com 0,8% de KMnO_4 : 21 x 7 x 3,5 mm, com vão de 14 mm.
- (3) Compósito tratado com hexano: 21 x 7 x 3,5 mm, com vão de 14 mm.
- (4) Compósito tratado com 20% de NaOH : 30 x 10 x 5 mm, com vão de 20 mm.

O dispositivo do ensaio de resistência *Short Beam* utiliza um sistema de fixação similar ao ensaio de flexão em três pontos. No entanto, diferente deste o corpo de prova é apoiado por dois cilindros de 3,2 mm de diâmetro e a carga é aplicada por um cilindro superior de 6,4 mm de diâmetro, como visto na Figura 6.16.

Figura 6.16: Ensaio de resistência Short Beam



Fonte: Autoria própria

A resistência *Short Beam* é calculada de acordo com a Equação 6.8.

$$R^{sbs} = 0,75 \cdot \frac{P_m}{b \cdot h} \quad (\text{Eq. 6.8})$$

Onde R^{sbs} é a resistência *Short Beam* (MPa), P_m é a carga máxima observada durante o ensaio (N), b é a largura (mm) e h é a espessura do corpo de prova (mm).

6.2.2.3 Análise das fraturas

6.2.2.3.1 Análise Macroscópica

A análise macroscópica da fratura teve como objetivo avaliar o modo de fratura mecânica, sua formação e propagação ao longo do comprimento do corpo de prova. As imagens foram obtidas por meio de fotografias.

As normas, ASTM D3039-17 para os ensaios de tração uniaxial, e ASTM D2344-16 para o ensaio de resistência *Short Beam*, também serviram como base para conceituação dos modos de falha.

6.2.2.3.2 Análise Microestrutural

A análise microestrutural dos corpos de prova foi obtida através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), e teve como objetivo observar a influência dos tratamentos químicos dos tecidos na qualidade da adesão interfacial fibra/matriz, além de avaliar a formação e propagação dos danos na seção de ruptura. Os ensaios foram feitos no microscópio eletrônico de varredura VEGA 3LMU da TESCAN. Antes do ensaio de microscopia todas as amostras foram mantidas em uma estufa a 60 °C durante 24 horas e após a retirada da estufa, colocada em um dessecador por mais 24 horas para redução de umidade, seguido de metalização com ouro, através do metalizador da Quorum, modelo Q150R. Na Figura 6.17 é mostrado o metalizador utilizado.

Figura 6.17: Metalizador Q150R



Fonte: Autoria própria

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo é apresentado, inicialmente, a microscopia das fibras de licuri, e os motivos que levaram à escolha dos percentuais de tratamentos específicos para cada laminado. Posteriormente são expostos e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios de absorção e dos ensaios mecânicos propostos para os compósitos reforçados com fibras de licuri. Por último, as características da fratura final dos corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos são analisadas através de estudos tanto macroscópicos quanto microscópicos.

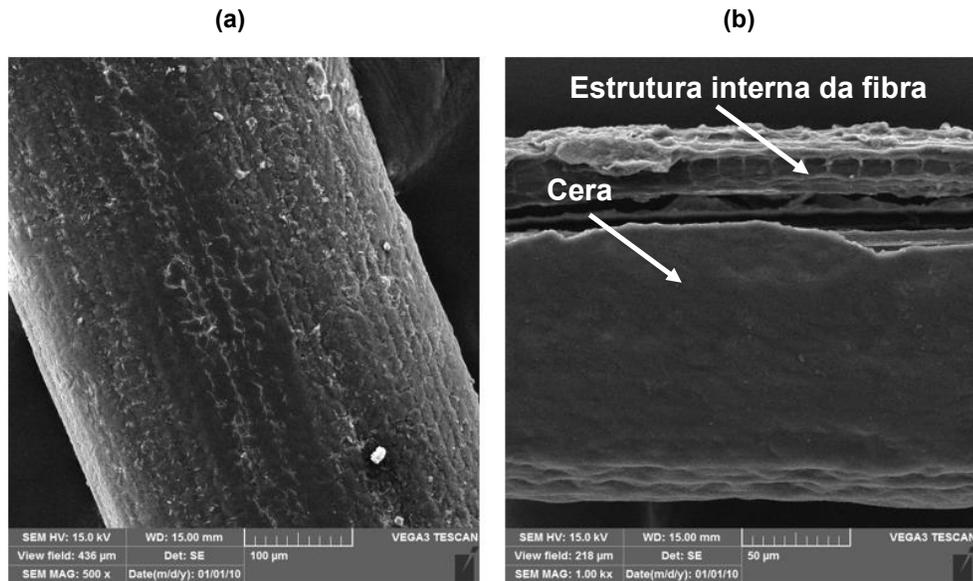
7.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS FIBRAS

Na Figura 7.1 (a) e (b) é mostrada a morfologia da fibra de licuri sem nenhum tratamento prévio. Verifica-se que as fibras na sua condição *in natura*, apresentam uma superfície compacta ao longo do comprimento. Pode ser observado ainda na Figura 7.1 (a) uma estrutura recoberta por bastante resíduos oriundos da folha e por uma camada espessa formada de cera, o que corrobora com o alto percentual desta encontrado na literatura. Na Figura 7.1 (b) pode ser visto parte desta cera removida pelo processo de cardagem.

A presença de cera nas folhas de algumas plantas, a exemplo do licuri, é consequência de sua adaptação às regiões semiáridas, já que esta camada protege a planta contra o ataque de fungos e dificulta a perda de água por transpiração.

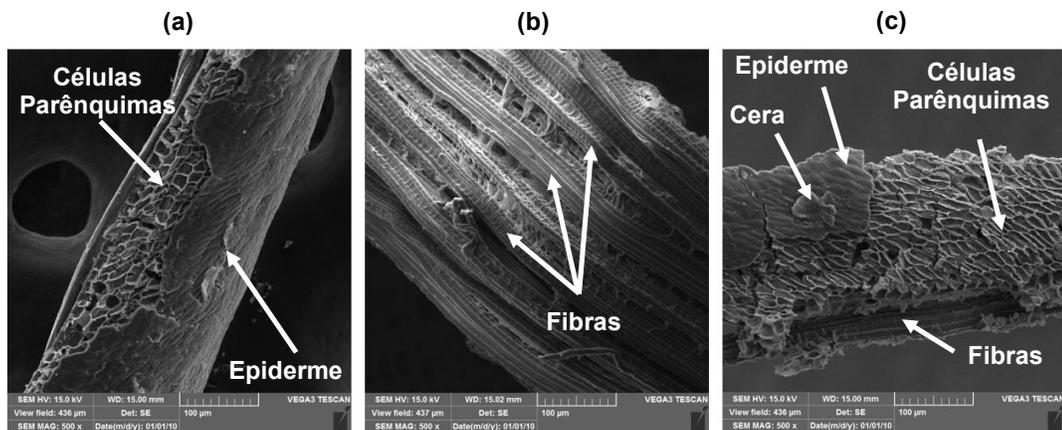
Para possibilitar a visualização parcial da estrutura interna das fibras de licuri, estas foram tratadas para remoção da cera. Vale salientar também que a denominação de “fibras” é dada para um conjunto de células de diferentes tecidos, a saber: a epiderme, as células parênquimas e os tecidos condutores. Na Figura 7.2 (a), (b) e (c) essas estruturas internas podem ser vistas com mais detalhes.

Figura 7.1: Morfologia da fibra de licuri



Fonte: Autoria própria

Figura 7.2: Estrutura interna da fibra de licuri



Fonte: Autoria própria

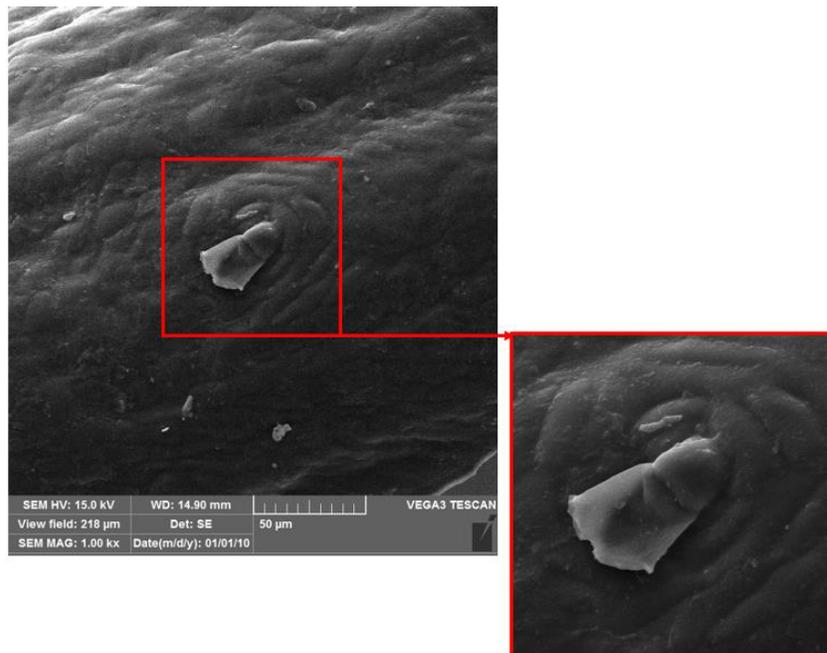
As células epidérmicas são responsáveis pela produção de cera e caracterizam-se por estarem perfeitamente sobrepostas, sem deixar espaços intercelulares, uma vez que uma de suas funções é restringir a perda de água.

As células parênquimas são responsáveis pelo armazenamento, fotossíntese, secreção e transporte de substância às plantas. Os parênquimas localizam-se abaixo da epiderme e são espaçadas regularmente por uma fina parede celular envolvendo perpendicularmente toda a fibra.

Os tecidos condutores, fibras propriamente ditas, são responsáveis pelo transporte de nutrientes através das plantas e pela resistência delas. Estes tecidos são caracterizados por fibras compridas e afiladas.

Além das estruturas já citadas, na Figura 7.3 nota-se a formação do estômato ou aparelho estomático que é uma diferenciação da célula da epiderme para as trocas de gasosos entre a planta e o ambiente.

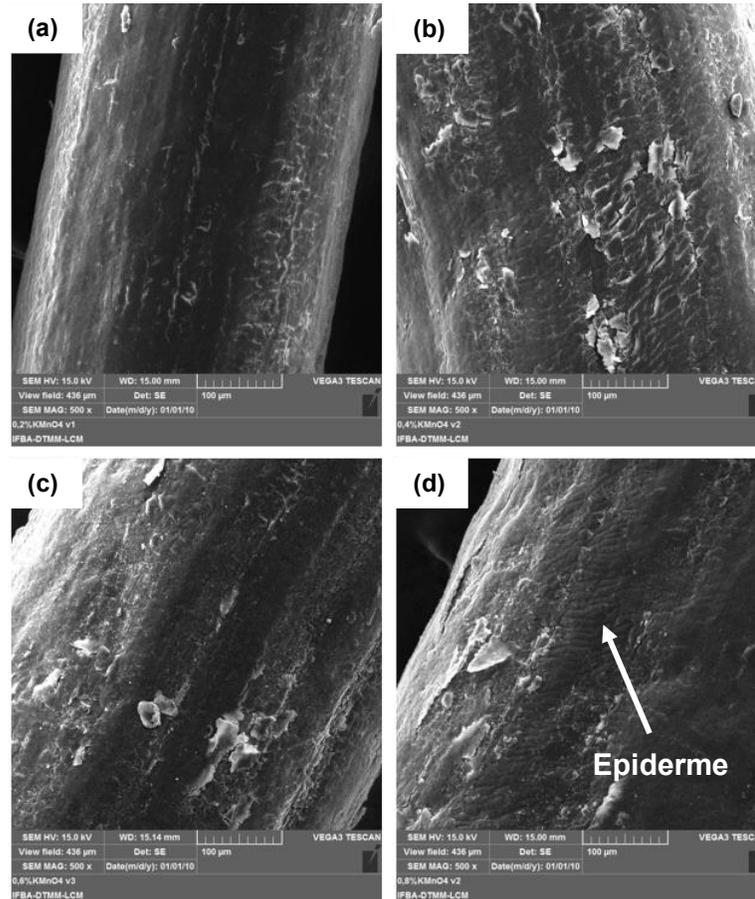
Figura 7.3: Epiderme com formação de estômato



Fonte: Autorial própria

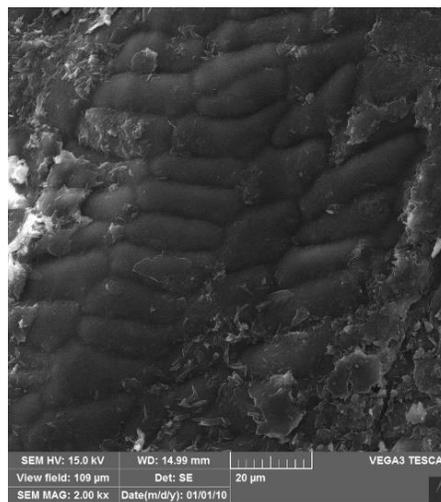
As fibras de licuri foram tratadas por 1h e 2h com diferentes percentuais de compostos químicos para identificar qual deles retiraria a cera de forma mais eficiente. Na Figura 7.4 (a), (b), (c) e (d) são apresentadas as microscopias das fibras tratadas por 1 hora com 0,2% de KMnO_4 , 0,4% de KMnO_4 , 0,6% de KMnO_4 e 0,8% de KMnO_4 , respectivamente. Observa-se para os menores percentuais de tratamento uma baixa eficiência de retirada de cera, sendo que apenas com o teor de 0,8% é que a epiderme da fibra começa a ficar exposta. Na Figura 7.5 pode ser visto a microscopia ampliada da epiderme mostrada na Figura 7.4 (d).

Figura 7.4: Microscopia da fibra de licuri tratada por 1h por: (a) 0,2% de KMnO_4 ; (b) 0,4% de KMnO_4 ; (c) 0,6% de KMnO_4 ; (d) 0,8% de KMnO_4



Fonte: Autoria própria

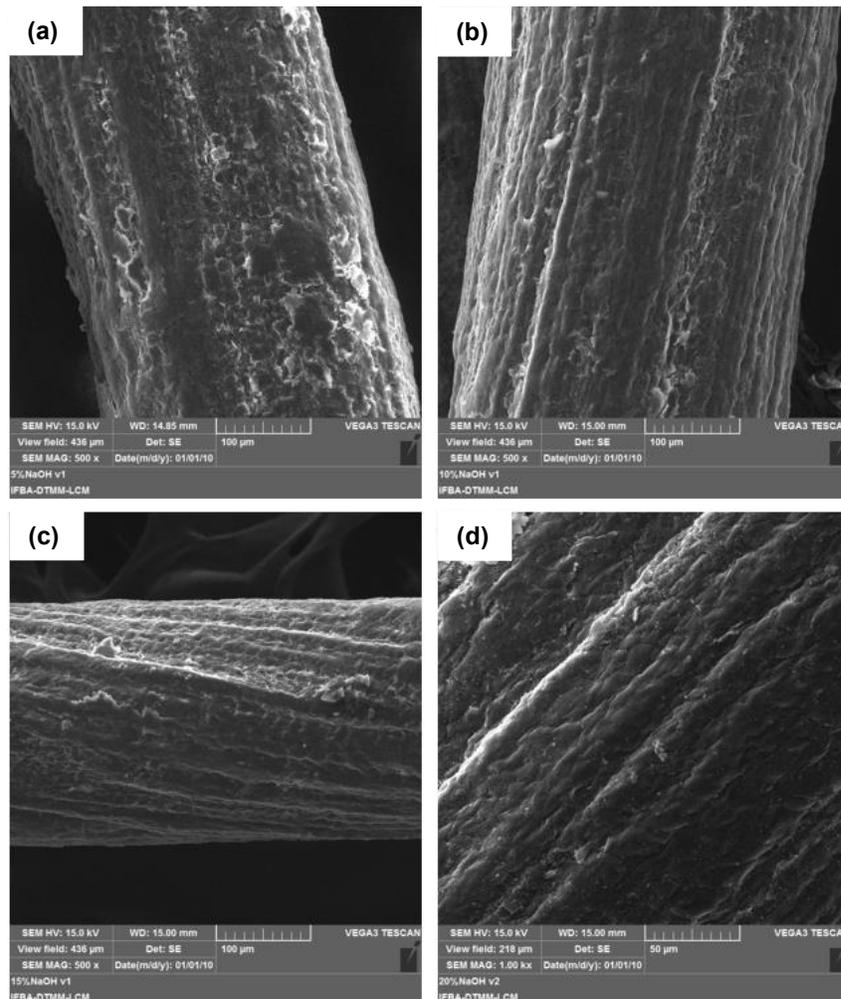
Figura 7.5: Microscopia ampliada da fibra de licuri tratada por 1h com 0,8% de KMnO_4



Fonte: Autoria própria

Na Figura 7.6 (a), (b), (c) e (d) são apresentadas as microscopias das fibras tratadas por 1 hora com 5% de NaOH, 10% de NaOH, 15% de NaOH e 20% de NaOH, respectivamente. Pode-se observar que para o tratamento com 5% de NaOH, quase nenhuma cera é retirada, porém nos percentuais de 10%, 15% e 20% a superfície da fibra começa a apresentar indícios de ondulações características de remoção de cera. Essas ondulações são importantes para criar uma rugosidade superficial e promover o intertravamento mecânico quando a fibra entra em contato com matriz polimérica durante o processamento do compósito. O intertravamento é responsável por uma maior aderência fibra/matriz quando a merceirização é realizada.

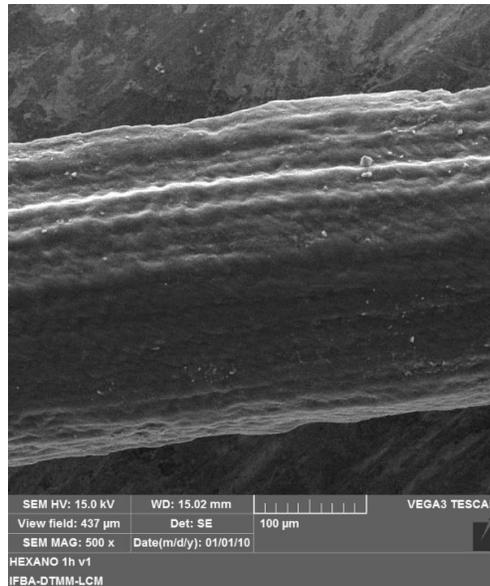
Figura 7.6: Microscopia da fibra de licuri tratada por 1h por: (a) 5% de NaOH; (b) 10% de NaOH; (c) 15% de NaOH; (d) 20% de NaOH



Fonte: Autoria própria

Na Figura 7.7 é apresentada a microscopia da fibra tratada por 1 hora em hexano concentrado (teor de 98,5%). É possível observar que a superfície da fibra se assemelha à fibra tratada com 20% de NaOH – previamente mostrada – o que sugere uma eficiência equivalente entre os tratamentos.

Figura 7.7: Microscopia ampliada da fibra de licuri tratada por 1h com hexano



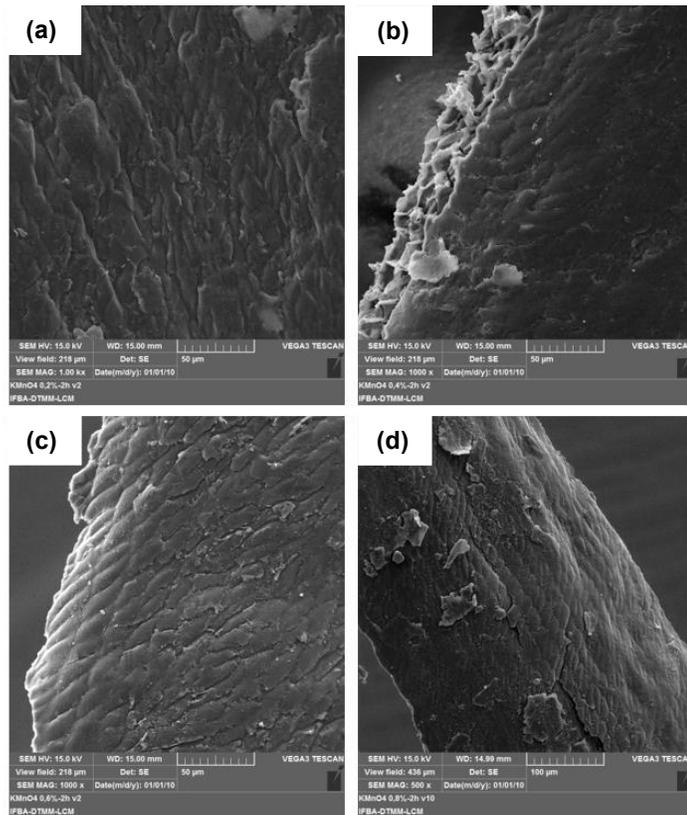
Fonte: Autoria própria

Para intensificar o efeito dos tratamentos, as fibras foram tratadas nas mesmas proporções pelo período de 2 horas. Na Figura 7.8 (a), (b), (c) e (d) são apresentados as microscopias das fibras tratadas por 2 horas com 0,2% de KMnO_4 , 0,4% de KMnO_4 , 0,6% de KMnO_4 e 0,8% de KMnO_4 , respectivamente.

A mudança de 1 hora para 2 horas de tratamento garantiu uma melhor limpeza das fibras. É possível identificar, principalmente nas Figuras 7.8 (c) e (d), maior clareza na visualização da epiderme da fibra de licuri.

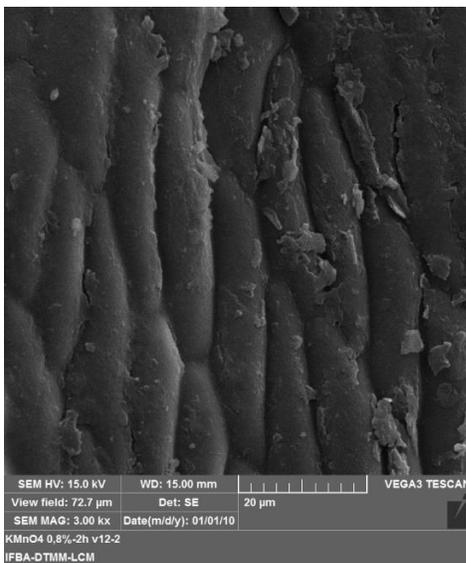
Analisando o tratamento com permanganato de potássio (KMnO_4) têm-se que o teor de 0,8% no período de 2 horas foi o mais adequado para a proposta deste trabalho de pesquisa. Este fato pode ser comprovado com a microscopia ampliada do mesmo – Figura 7.9 – mostrando que apesar de haver resquícios de cera, a epiderme está perfeitamente visível, o que garantirá uma boa aderência entra a fibra e a resina polimérica.

Figura 7.8: Microscopia da fibra de licuri tratada por 2h por: (a) 0,2% de KMnO_4 ; (b) 0,4% de KMnO_4 ; (c) 0,6% de KMnO_4 ; (d) 0,8% de KMnO_4



Fonte: Autoria própria

Figura 7.9: Microscopia ampliada da fibra de licuri tratada por 2h com 0,8% de KMnO_4

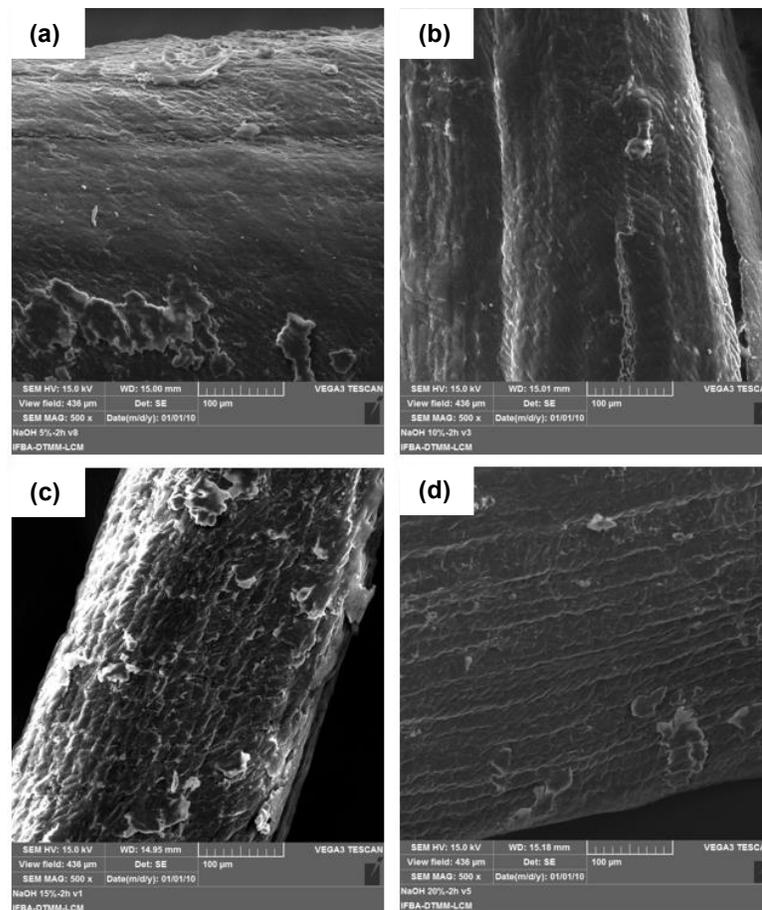


Fonte: Autoria própria

Na Figura 7.10 (a), (b), (c) e (d) são apresentadas as microscopias das fibras tratadas por 2 horas com 5% de NaOH, 10% de NaOH, 15% de NaOH e 20% de NaOH, respectivamente. Pode-se observar que agora, diferente do tratamento pelo período de 1 hora, em todas as proporções é visto a epiderme, mesmo que parcialmente. É possível observar também que ao aumentar o teor de hidróxido de sódio de 5% até 20% a fibra apresenta uma progressiva e constante melhoria na aparência de sua superfície, eliminando de forma gradativa a camada de cera.

Para a proposta deste trabalho de pesquisa, o tratamento com 20% de NaOH por 2h se mostrou o tratamento alcalino mais eficiente. Parâmetros de concentração e duração acima deste devem ser evitados pois podem causar degradação da fibra.

Figura 7.10: Microscopia da fibra de licuri tratada por 2h por: (a) 5% de NaOH; (b) 10% de NaOH; (c) 15% de NaOH; (d) 20% de NaOH

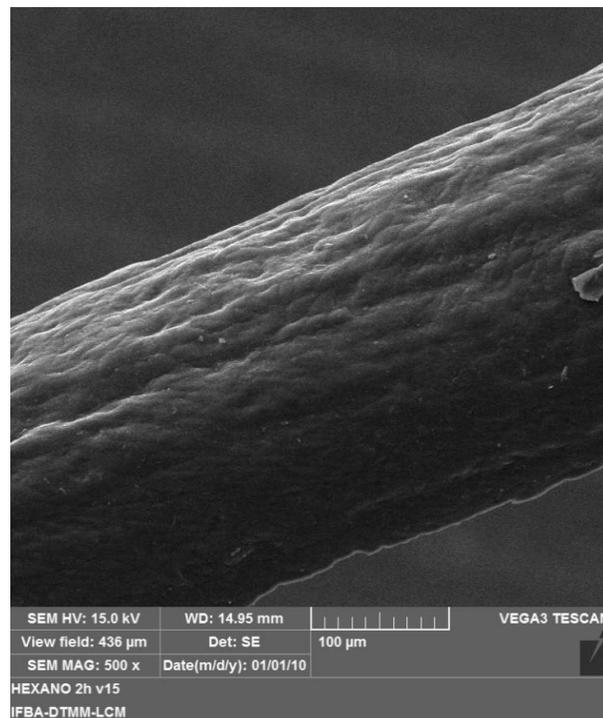


Fonte: Autoria própria

Na Figura 7.11 é apresentada a microscopia da fibra tratada por 2 horas em hexano concentrado (teor de 98,5%). A aparência da superfície tratada com hexano por 2 horas quando comparada com o tratamento por 1h apresenta leve melhoria na retirada da cera, já que ela aparenta ter uma camada cerosa mais fina, e com isso tende a possuir melhor aderência interfacial fibra/matriz.

Assim, para a proposta deste trabalho de pesquisa, o tratamento com hexano pelo período de 2h se mostrou mais adequado.

Figura 7.11: Microscopia ampliada da fibra de licuri tratada por 2h com hexano



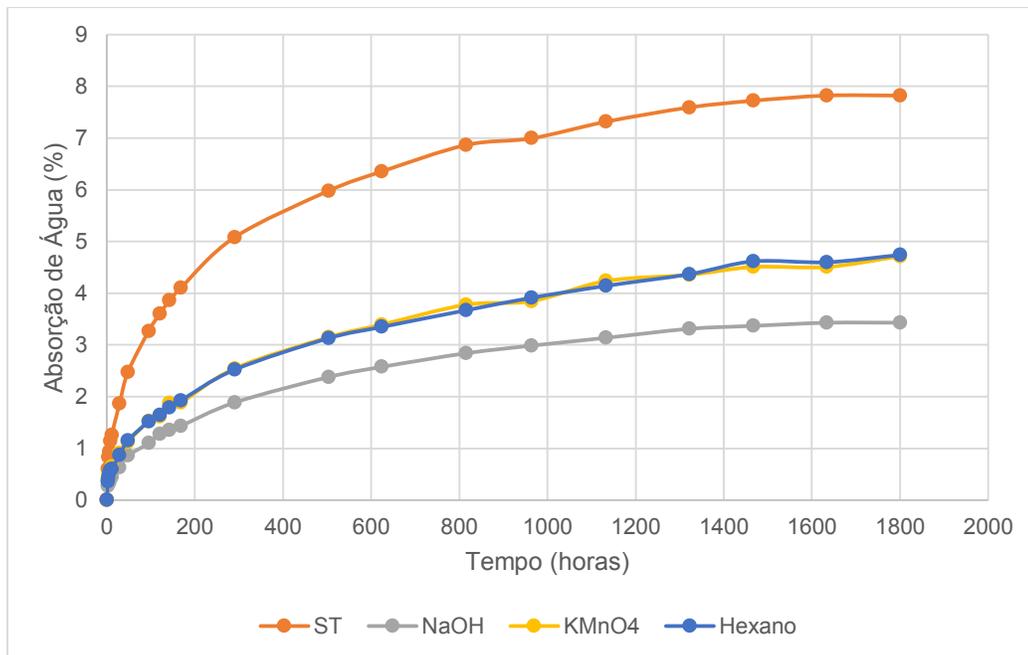
Fonte: Autoria própria

Tendo em vista o exposto anteriormente, os tratamentos que se mostraram mais eficazes para a retirada da cera das fibras que confeccionarão os laminados compósitos são: 0,8% de KMnO_4 , 20% de NaOH e hexano, todos pelo período de 2 horas.

7.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Na Figura 7.12 são apresentas as curvas do percentual de absorção de água (em %) em função do tempo (em horas) dos laminados compósitos sem tratamento prévio (ST) e os tratados com 20% de NaOH, 0,8% de KMnO_4 e hexano. Cada ponto da curva corresponde à média de cinco corpos de prova, para cada tipo de laminado, enquanto as linhas sólidas representam as curvas de tendência de ganho de massa.

Figura 7.12: Curva de absorção de água dos laminados compósitos



Fonte: Autoria própria

É possível notar que em todos os laminados estudados existe uma tendência de rápida absorção de água nas horas iniciais do ensaio com progressiva tendência de redução desta propriedade com o passar do tempo. Os laminados compósitos sem tratamento prévio, tratado com 20% de NaOH, tratado com 0,8% de KMnO_4 e tratado com hexano, tiveram um aumento de massa, decorrente da absorção pelo período de 1800 horas, de 7,82%, 3,43%, 4,71% e 4,74%, respectivamente.

A estabilização da umidade absorvida nos corpos de prova é atribuída ao modo de como as moléculas de água se movem nos laminados e principalmente nas fibras, podendo acontecer por três mecanismos diferentes: (1) Absorção através de micro

fendas entre as cadeias poliméricas; (2) Absorção por capilaridade; e (3) Absorção devido ao inchaço das fibras.

A partir dos três caminhos acima citados é possível perceber que a interface fibra-matriz desempenha papel importante no que tange à entrada de umidade nos materiais compósitos. No caso de compósitos de fibras vegetais, a exemplo do licuri, as fibras são mais suscetíveis à absorção de umidade. Com a natureza polar das fibras, reforçadas em matrizes hidrofóbicas, a interface fibra-matriz e as regiões de interfase são sempre um ponto fraco onde a reação de hidrólise ocorre e causa danos interfaciais levando à deterioração geral de várias propriedades (AZWA *et al.*, 2013; DHAKAL *et al.*, 2007).

A hidrofiliidade das fibras lignocelulósicas é diretamente ligada às suas muitas ligações de hidrogênio (grupos hidroxila –OH) presentes entre as macromoléculas na parede celular da fibra. Logo, a absorção de umidade das fibras pode ser reduzida eliminando grupos hidroxila hidrofílicos da estrutura da fibra por meio de diferentes tratamentos químicos.

Desta forma, corroborando com o que foi exposto sobre a relação fibra / matriz, têm-se que os tratamentos químicos executados no presente trabalho se mostraram eficientes na redução da absorção de umidade dos compósitos estudados. Comparado ao laminado sem tratamento (ST), os compósitos tratados com 20% de NaOH, 0,8% de KMnO_4 e hexano tiveram uma redução nesta propriedade de 56,14%, 39,77% e 39,39%, respectivamente.

É importante ressaltar também a similaridade apresentada pelos tratamentos com permanganato de potássio e hexano, com curvas praticamente sobrepostas, evidenciando assim, a “blindagem” adquirida pelo tecido de licuri em relação à umidade.

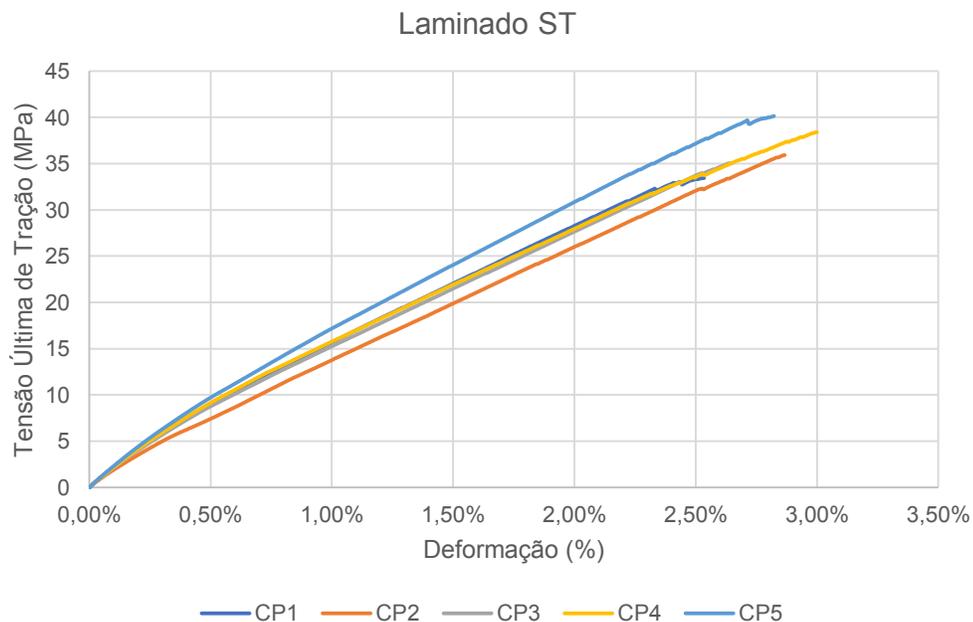
7.3 ENSAIOS MECÂNICOS DOS LAMINADOS COMPÓSITOS

As propriedades mecânicas dos laminados compósitos foram determinadas através dos ensaios de tração uniaxial, flexão em três pontos e cisalhamento *Short-Beam*. Os módulos elásticos foram determinados levando-se em consideração os valores de tensão e deformação até 50% da carga de ruptura para evitar a influência do início dos danos nos mesmos.

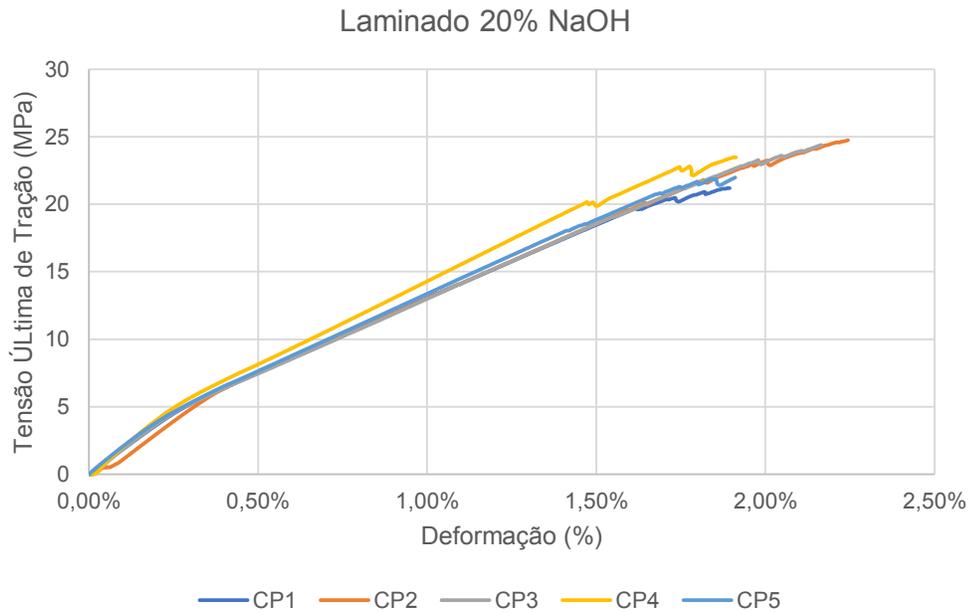
7.3.1 Ensaio de Tração Uniaxial

O resultado obtido nos ensaios mecânicos de tração uniaxial para os laminados sem tratamento (ST) e para os laminados tratados com 20% de NaOH, 0,8% de KMnO_4 e hexano são apresentados nas Figuras 7.13, 7.14, 7.15 e 7.16, respectivamente, na forma gráfica da Tensão x Deformação. Pelo gráfico pode-se perceber que o material apresenta um comportamento do tipo frágil até a fratura, ou seja, não existindo o fenômeno do escoamento o qual é característico dos materiais de comportamento dúctil.

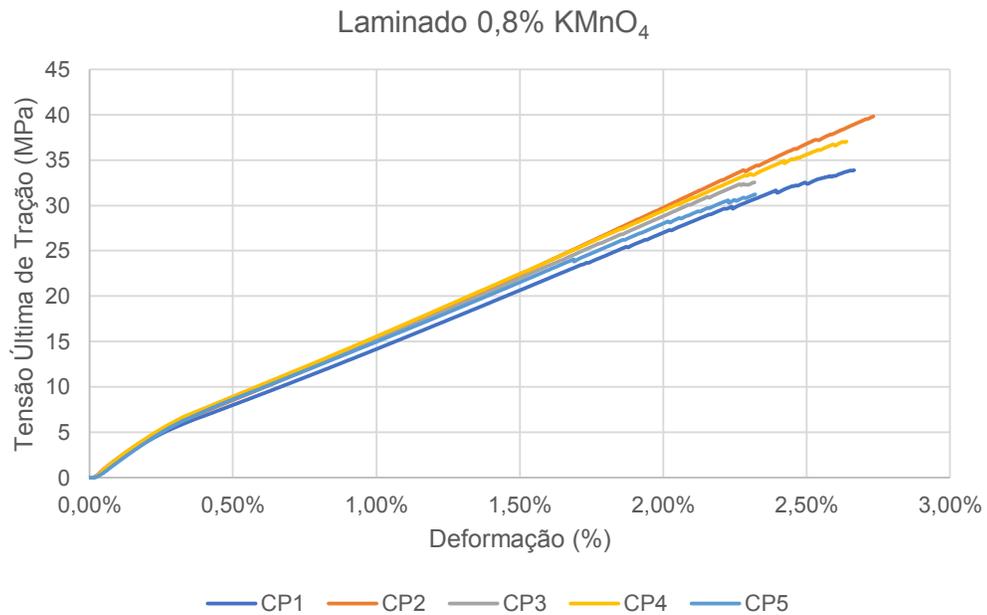
Figura 7.13: Gráfico Tensão X Deformação – Tração Uniaxial: Tecidos sem tratamento



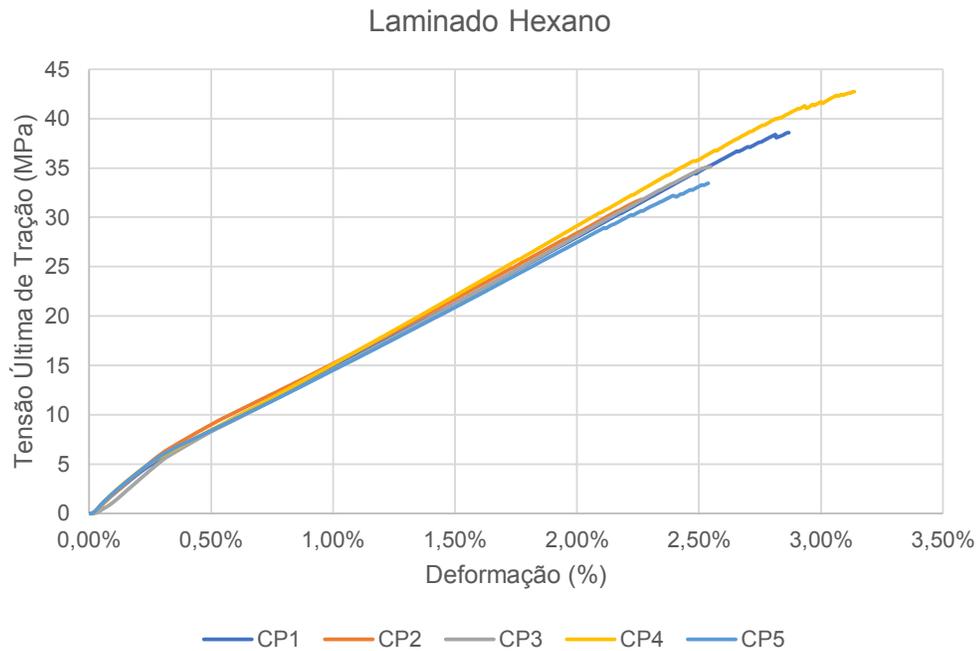
Fonte: Autoria própria

Figura 7.14: Gráfico Tensão X Deformação – Tração Uniaxial: Tecidos tratados com 20% NaOH

Fonte: Autoria própria

Figura 7.15: Gráfico Tensão X Deformação – Tração Uniaxial: Tecidos tratados com 0,8% de KMnO_4 

Fonte: Autoria própria

Figura 7.16: Gráfico Tensão X Deformação – Tração Uniaxial: Tecidos tratados com hexano

Fonte: Autoria própria

Nos diagramas das Figuras 7.13, 7.14, 7.15 e 7.16 pode-se observar que os laminados passam por uma mudança sutil de módulo elástico pouco depois de 5 MPa, decorrente do início do processo de dano, porém após essa tensão as curvas se mantêm majoritariamente constantes com leve aumento na dispersão somente na região próxima à fratura. Observa-se também que os tratamentos aplicados nos laminados reduziram a variabilidade do ensaio e promoveram uma constância no que tange à rigidez das amostras.

Na Tabela 7.1 são apresentados os resultados obtidos com os valores médios da tensão última à tração (MPa), módulo de elasticidade longitudinal (GPa) e deformação de ruptura (%); além dos valores de suas respectivas dispersões. Lembrando que em todos os ensaios realizados, os valores do módulo de elasticidade foram determinados na direção de aplicação da carga e antes que a carga de dano se tornasse preponderante.

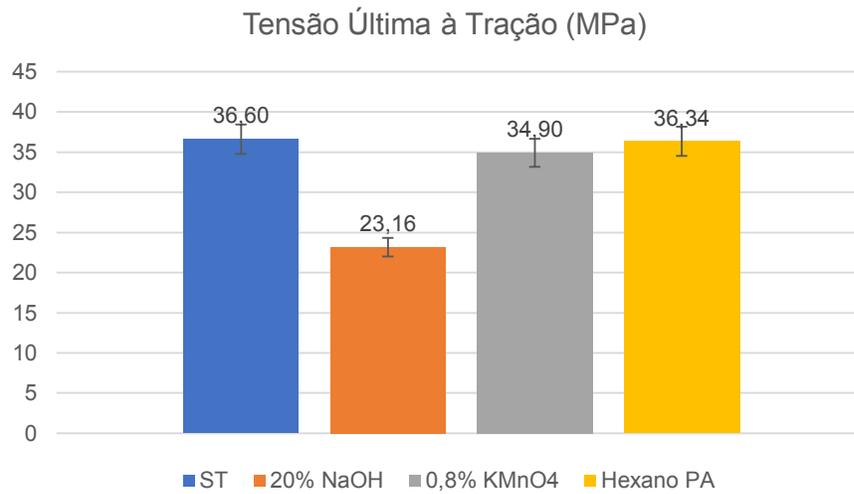
Tabela 7.1: Propriedades mecânicas à tração uniaxial dos laminados compósitos

PROPRIEDADES MECÂNICAS	LAMINADOS			
	Sem Tratamento	20% de NaOH	0,8% de KMnO ₄	Hexano
Tensão Última (MPa)	36,60 ± 2,67	23,16 ± 1,53	34,90 ± 3,50	36,33 ± 4,37
Módulo de Elasticidade (GPa)	1,32 ± 0,06	1,15 ± 0,05	1,38 ± 0,07	1,36 ± 0,03
Deformação de Ruptura (%)	2,78 ± 0,18	2,02 ± 0,17	2,54 ± 0,20	2,67 ± 0,33

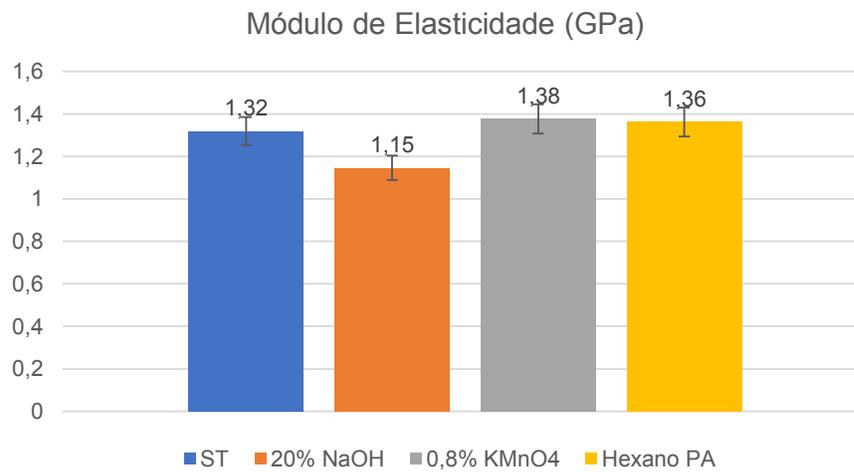
Para melhor visualização dos resultados, são mostrados nas Figuras 7.17, 7.18 e 7.19 o estudo comparativo entre a tensão última, o módulo de elasticidade e a deformação de ruptura dos laminados estudados. Pode-se observar que não houve melhoria na resistência à tração dos laminados cujos tecidos foram previamente tratados, quando comparados ao laminado sem tratamento (ST).

Houve uma redução na resistência de 4,64% e 0,71% em relação aos tratamentos por permanganato de potássio (KMnO₄) e hexano, respectivamente. Esse resultado demonstra que para este tipo de ensaio, esses compósitos se comportam de forma semelhante e os tratamentos são ineficazes.

Esse fato também pode ser comprovado pela proximidade nos valores dos módulos de elasticidade em todas as amostras – Figura 7.18 –, o que indica a conformidade para com a resposta ao esforço de tração e ao início do modo de falha.

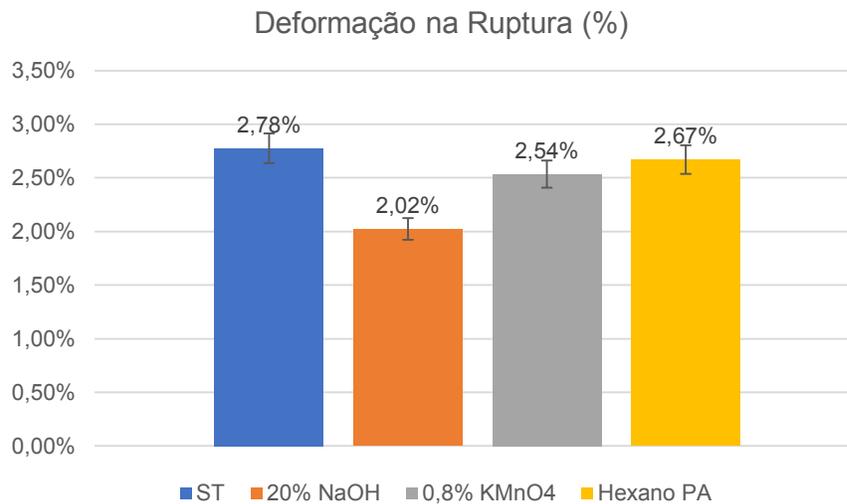
Figura 7.17: Comparativo entre os valores da tensão última dos laminados compósitos

Fonte: Autoria própria

Figura 7.18: Comparativo entre os valores do módulo de elasticidade dos laminados compósitos

Fonte: Autoria própria

Figura 7.19: Comparativo entre os valores de deformação de ruptura dos laminados compósitos



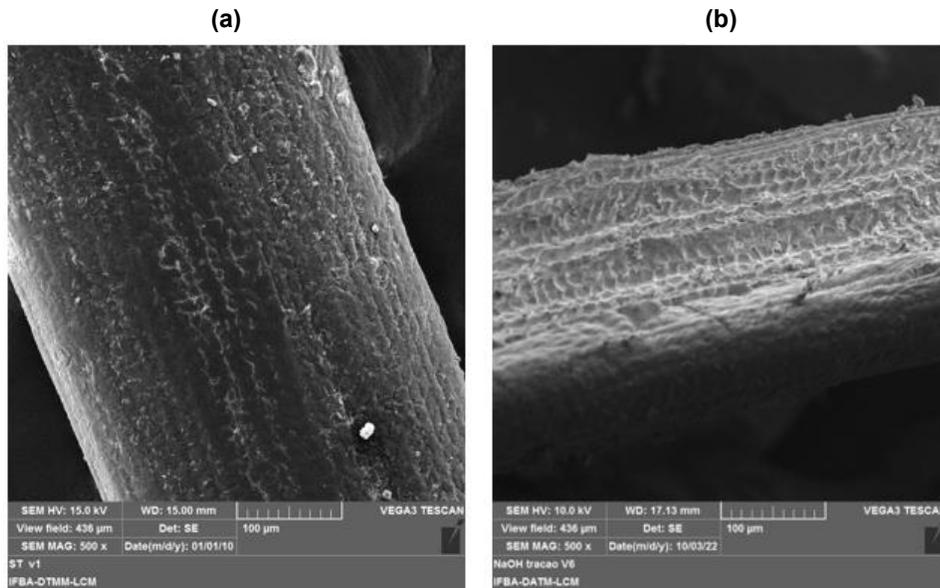
Fonte: Autoria própria

No que tange ao tratamento com 20% de NaOH, houve uma significativa queda na resistência à tração, com redução desta propriedade de 36,72% em relação ao laminado sem tratamento. Isso pode ser explicado primeiramente pela grande variabilidade oferecida pelo processamento manual do compósito, que diverge ao se tratar de parâmetros como controle da densidade linear das mechas na confecção do tecido de reforço e em relação à formação de defeitos como bolhas e vazios.

Além disso, têm-se que o tratamento alcalino proposto por este trabalho de pesquisa intensificou o processo de degradação da fibra através da remoção da epiderme em algumas regiões do tecido – conforme mostrado na microscopia da Figura 7.20 (b). Por se tratar de um material lignocelulósico, supõe-se também que juntamente com a epiderme, houve a remoção parcial de lignina – componente essencial para manutenção da integridade física da fibra de licuri – logo, criaram-se pontos de fragilidade no material, reduzindo assim o valor de sua resistência.

Para fins comparativos, é mostrado a fibra *in natura* – Figura 7.20 (a) – e a fibra degradada após o tratamento alcalino com NaOH – Figura 7.20 (b).

Figura 7.20: Degradação da fibra em tecidos tratados com 20% de NaOH: (a) Fibra *in natura*; (b) Fibra degradada por hidróxido de sódio



Fonte: Autoria própria

Com relação à deformação de ruptura, foi observado que os tratamentos não influenciaram significativamente no resultado, com valor mínimo de 2,02% para o NaOH e máximo de 2,78% para o laminado “ST”.

7.3.2 Ensaio de Flexão em Três Pontos

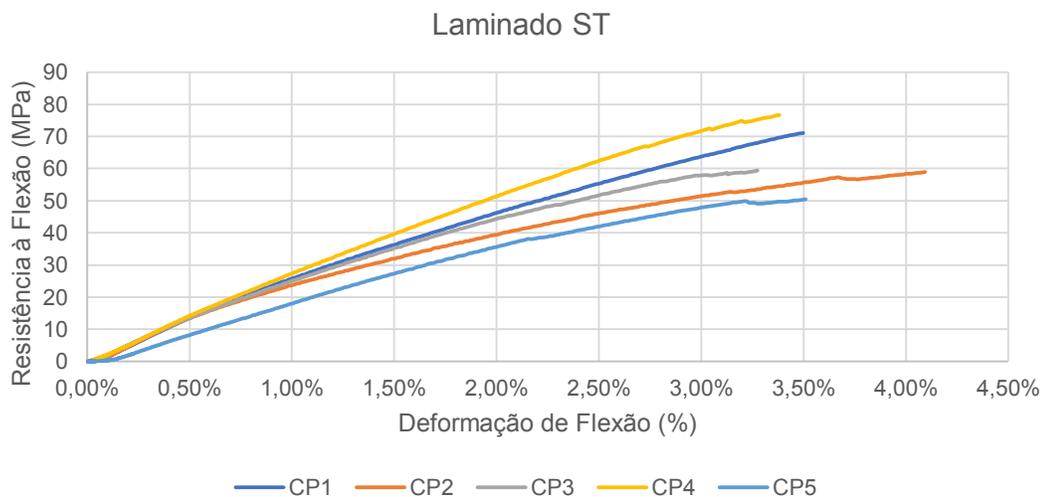
O resultado obtido nos ensaios mecânicos de flexão em três pontos para os laminados sem tratamento (ST) e para os laminados tratados com 20% de NaOH, 0,8% de KMnO_4 e hexano são apresentados nas Figuras 7.21, 7.22, 7.23 e 7.24, respectivamente, na forma gráfica da Resistência à Flexão x Deformação de Flexão. Para esse tipo de ensaio os laminados apresentam um comportamento entre a tensão e a deformação que pode ser considerado linear até valores de tensão bem próximos aos da fratura final.

O processo de fabricação de laminação manual utilizado na obtenção dos compósitos produziu regiões ricas em resina e outras ricas em reforço de licuri, originando ondulações caracterizadas pelo desvio na orientação das fibras. Isto significa que a resposta à flexão dos compósitos sofre uma descontinuidade durante

a aplicação da carga, gerando uma dispersão muito mais significativa dos resultados, quando comparado ao ensaio de tração.

No ensaio de flexão a carga aplicada é na forma de linha (cilindro aplicador) e dependendo se a região central do corpo de prova – seção de aplicação da carga – coincidir com uma região rica em resina ou em fibras, a carga de início do dano pode variar e assim influenciar na tensão última do laminado. Isto pode ser evidenciado ao analisar as Figuras 7.21, 7.22, 7.23 e 7.24 e notar a presença de inflexões nas curvas, o que corresponde a fraturas (fissuras) intermediárias na resina durante o ensaio, e conseqüentemente representam regiões de transferência de carga para o reforço adjacente, caracterizando assim uma nova capacidade de suporte de carga por parte do compósito e notabilizando uma melhor aderência interfacial fibra/matriz. A perda final do suporte de carga por parte do compósito se dá pela ruptura completa da resina ao longo de toda a amostra, mas sem necessariamente haver rompimento das fibras de licuri.

Figura 7.21: Gráfico Resistência à Flexão X Deformação de Flexão – Flexão em Três Pontos: Tecidos sem tratamento



Fonte: Autoria própria

Figura 7.22: Gráfico Resistência à Flexão X Deformação de Flexão – Flexão em Três Pontos: Tecidos tratados com 20% NaOH

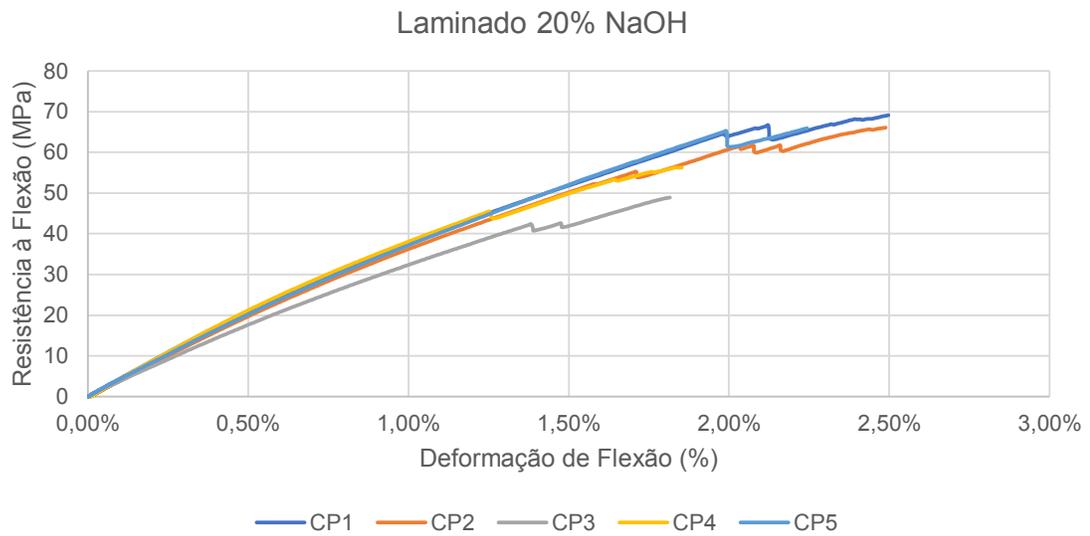


Figura 7.23: Gráfico Resistência à Flexão X Deformação de Flexão – Flexão em Três Pontos: Tecidos tratados com 0,8% de KMnO₄

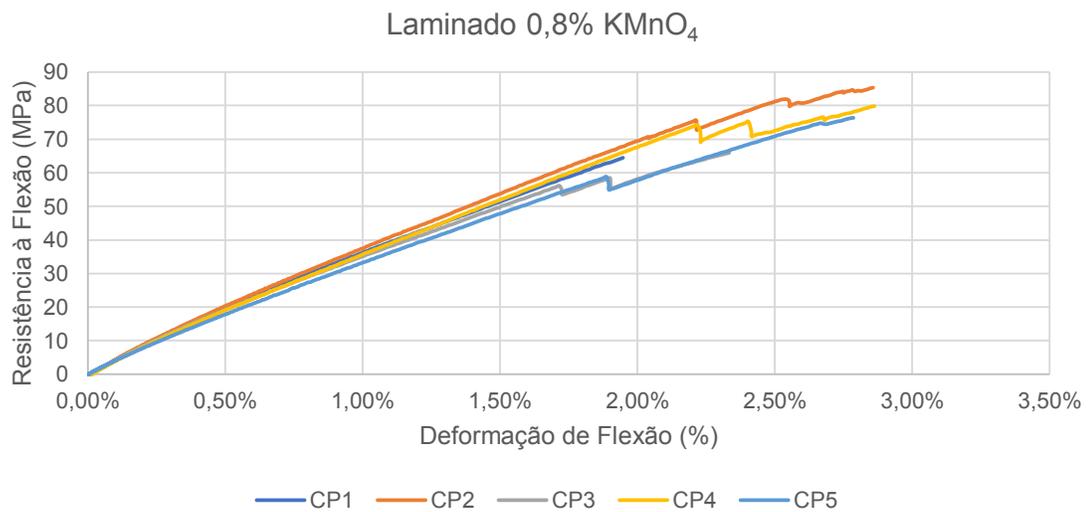
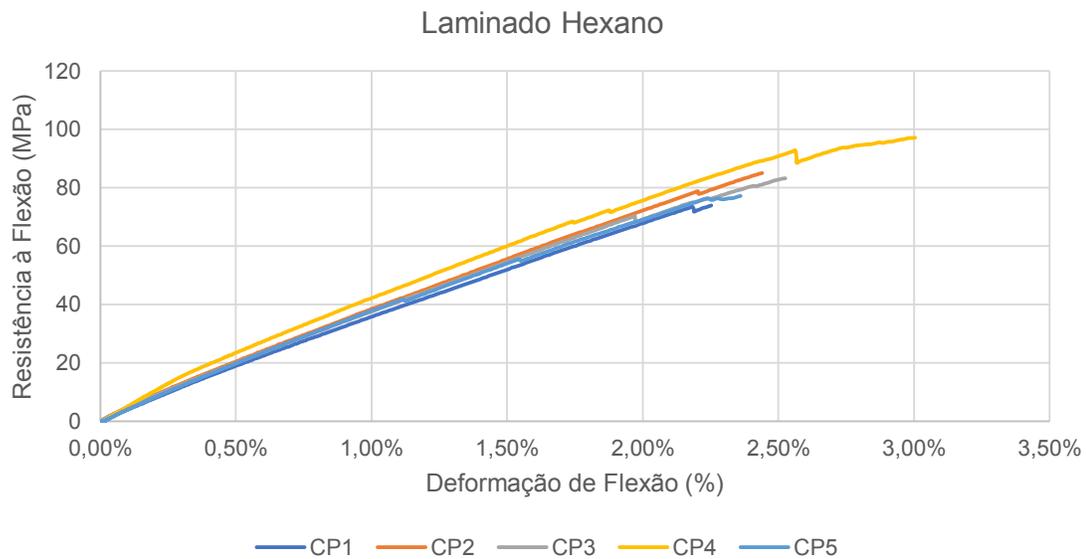


Figura 7.24: Gráfico Resistência à Flexão X Deformação de Flexão – Flexão em Três Pontos: Tecidos tratados com hexano



Os resultados obtidos com os valores médios de resistência à flexão (MPa), módulo de elasticidade na flexão (GPa) e da deflexão máxima (%) dos laminados estudados, com suas respectivas dispersões são apresentados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2: Propriedades mecânicas à Flexão em Três Pontos dos laminados compósitos

PROPRIEDADES MECÂNICAS	LAMINADOS			
	Sem Tratamento	20% de NaOH	0,8% de KMnO ₄	Hexano
Resistência à Flexão (MPa)	63,32 ± 10,47	61,27 ± 8,44	74,40 ± 9,00	83,30 ± 8,94
Módulo de Elasticidade na Flexão (GPa)	2,07 ± 0,30	3,36 ± 0,20	3,15 ± 0,15	3,43 ± 0,15
Deflexão Máxima (%)	3,55 ± 0,32	2,18 ± 0,34	2,56 ± 0,41	2,52 ± 0,29

Para melhor visualização dos resultados, são mostrados nas Figuras 7.25, 7.26 e 7.27 o estudo comparativo entre a resistência à flexão, o módulo de elasticidade e a deflexão máxima dos laminados estudados. Pode-se observar que houve um aumento na resistência de 16,94% e 30,93% em relação aos tratamentos por permanganato de potássio (KMnO₄) e hexano, respectivamente, quando comparados

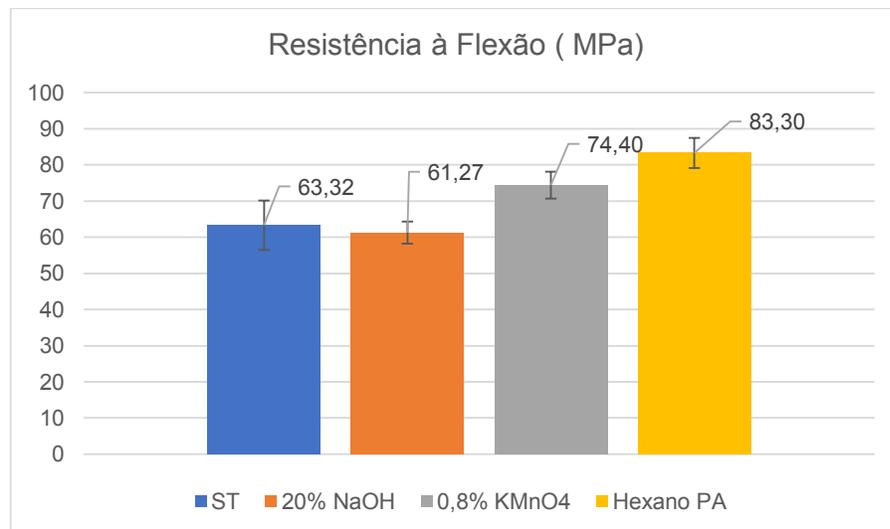
ao laminado sem tratamento (ST). Isso comprova a eficácia destes tratamentos perante o ensaio de flexão.

O laminado tratado com 20% de NaOH apresentou uma leve redução na resistência à flexão de 3,69% em relação ao laminado não tratado. O tratamento alcalino utilizado não se mostrou eficiente para o presente ensaio.

Em se tratando da rigidez dos compósitos, observa-se um aumento do módulo de elasticidade nas proporções de 62,32%, 52,17% e 65,70% para os laminados tratados com 20% de NaOH, 0,8% de KMnO_4 e hexano, respectivamente.

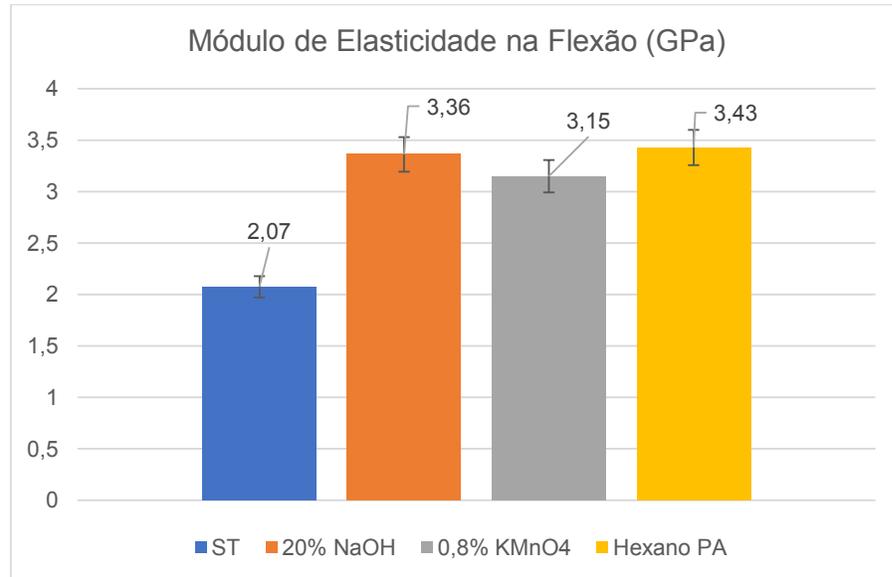
Com relação a deflexão máxima, houve uma redução de 38,59%, 27,89% e 29,01% para os laminados tratados com 20% de NaOH, 0,8% de KMnO_4 e hexano, respectivamente.

Figura 7.25: Comparativo entre os valores da resistência à flexão dos laminados compósitos



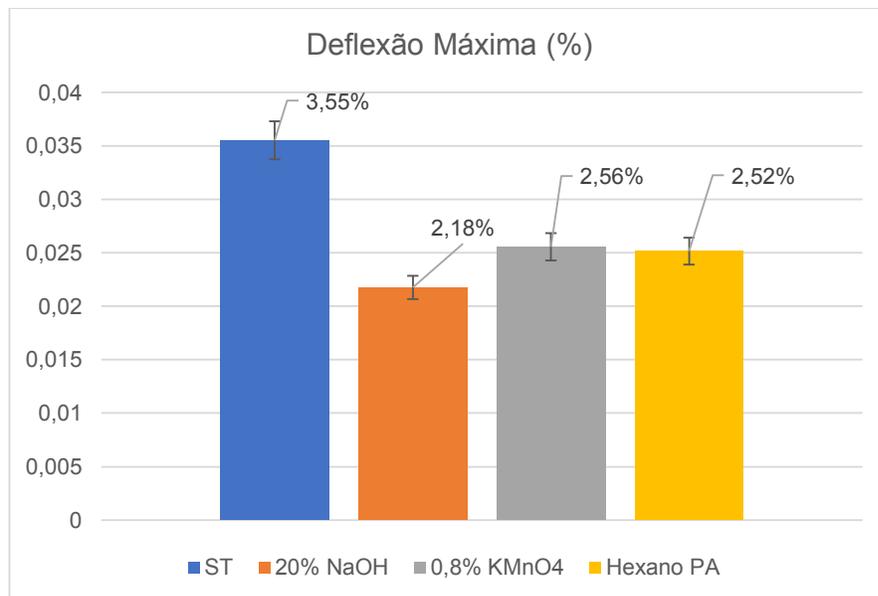
Fonte: Autoria própria

Figura 7.26: Comparativo entre os valores do módulo de elasticidade na flexão dos laminados compósitos



Fonte: Autoria própria

Figura 7.27: Comparativo entre os valores de deflexão máxima dos laminados compósitos



Fonte: Autoria própria

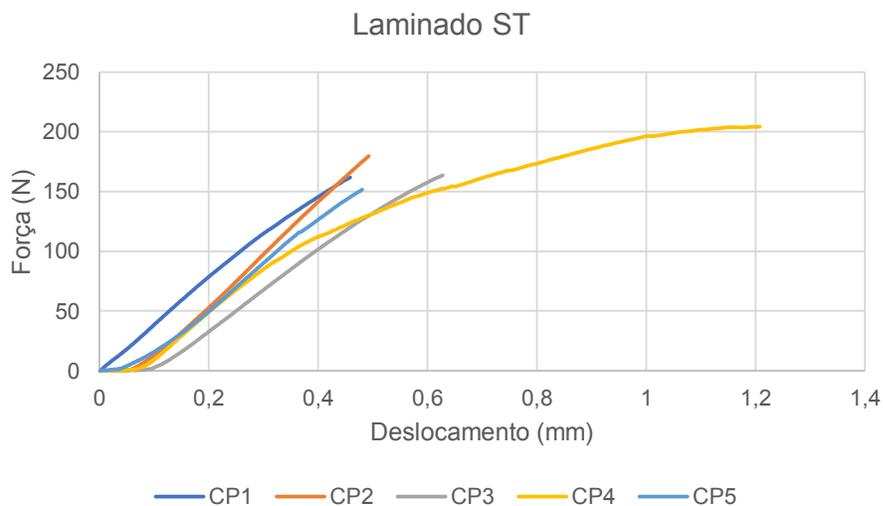
7.3.3 Ensaio de Cisalhamento Short-Beam

O ensaio de resistência *Short-Beam* avalia a tensão Inter laminar das amostras, assim como, avalia de forma indireta a qualidade da aderência interfacial fibra-matriz, devido ao processo de fabricação ou agentes externos, como por exemplo a umidade e o tratamento da superfície do reforço. Para o propósito deste trabalho de pesquisa, dentre os ensaios mecânicos, este é o que fornece a melhor resposta à influência dos tratamentos químicos na adesão interfacial dos compósitos.

São apresentadas nas Figuras 7.28, 7.29, 7.30 e 7.31 as curvas de Força x Deslocamento, obtidas no ensaio de resistência *Short-Beam*, para os laminados sem tratamento (ST) e para os laminados tratados com 20% de NaOH, 0,8% de KMnO_4 e hexano, respectivamente. Para esse tipo de ensaio os laminados apresentam um comportamento entre a tensão e a deformação que pode ser considerado linear até valores de tensão bem próximos aos da fratura final. Têm-se também que devido à utilização de reforços unidirecionais, as amostras não falham abruptamente.

Observa-se ainda uma maior inclinação nas curvas dos compósitos previamente tratados, o que indica maior rigidez deles quando comparados ao compósito sem tratamento.

Figura 7.28: Gráfico Força X Deslocamento – Resistência Short-Beam: Tecidos sem tratamento



Fonte: Autoria própria

Figura 7.29: Gráfico Força X Deslocamento – Resistência Short-Beam: Tecidos tratados com 20% NaOH

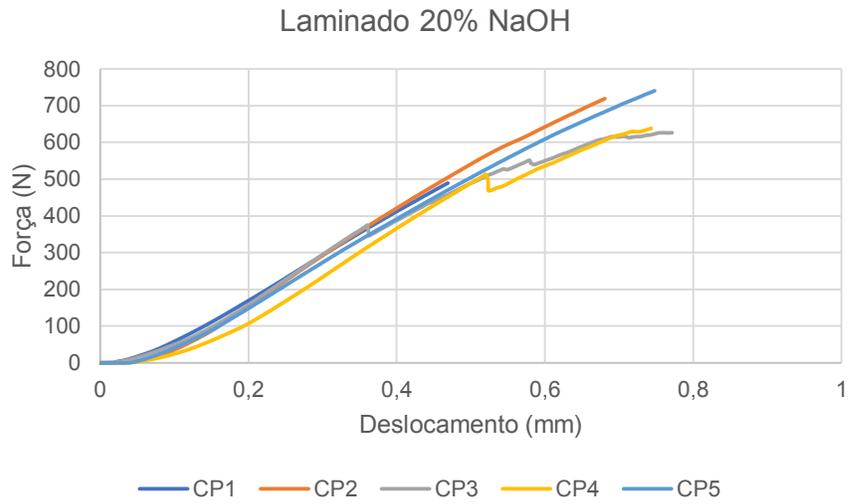


Figura 7.30: Gráfico Força X Deslocamento – Resistência Short-Beam: Tecidos tratados com 0,8% de KMnO₄

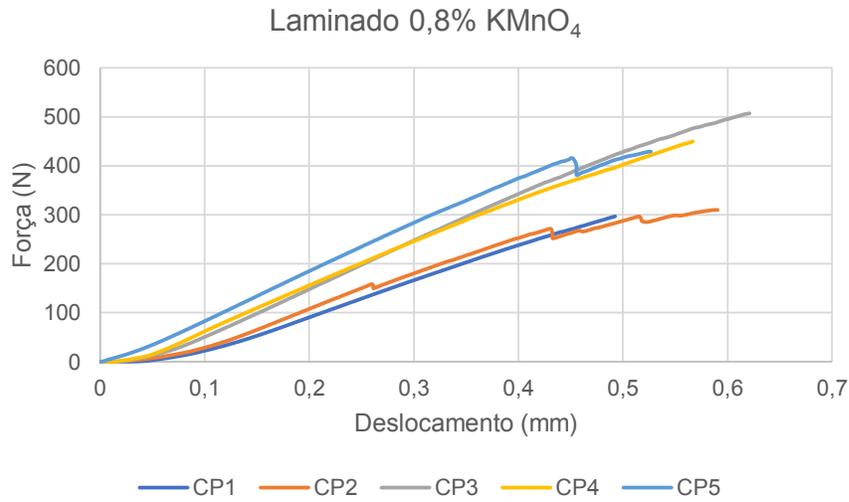
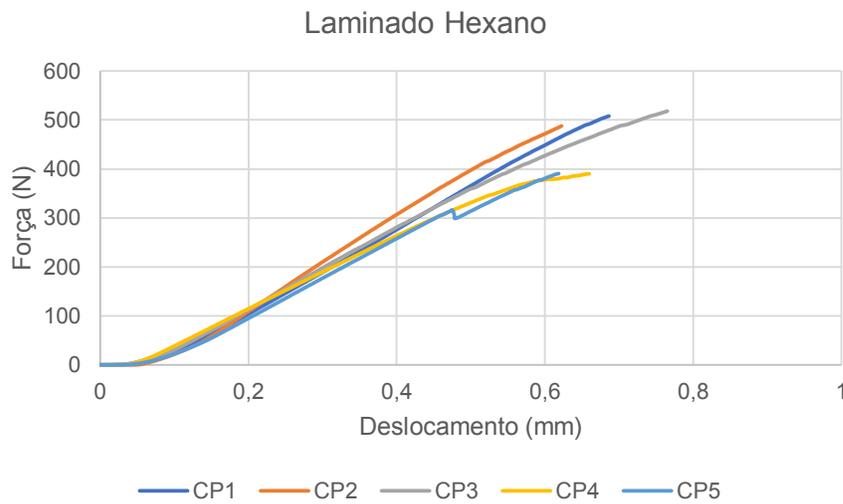


Figura 7.31: Gráfico Força X Deslocamento – Resistência Short-Beam: Tecidos tratados com hexano



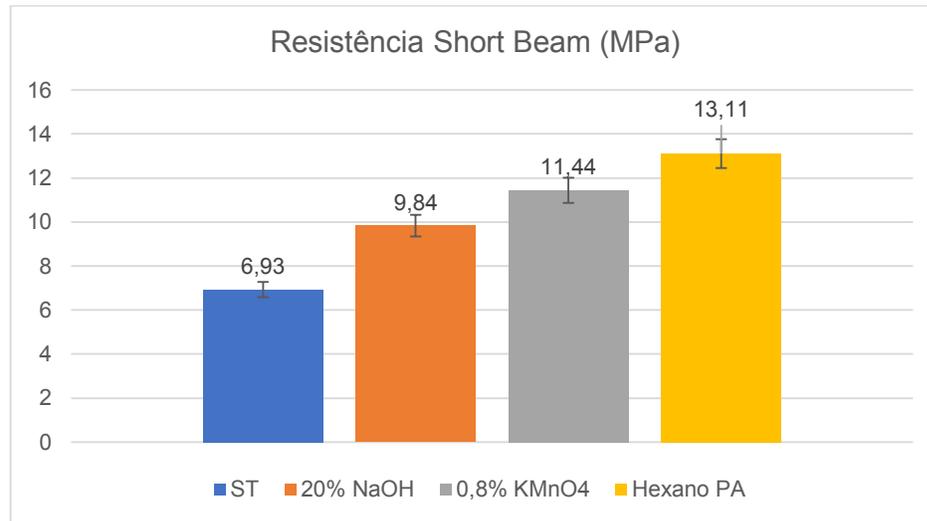
Na Tabela 7.3 são apresentados os valores médios, obtidos no ensaio de resistência *Short-Beam*, dos laminados estudados, bem como os seus respectivos desvios.

Tabela 7.3: Resistência Short-Beam dos laminados compósitos

PROPRIEDADE MECÂNICA	LAMINADOS			
	Sem Tratamento	20% de NaOH	0,8% de KMnO ₄	Hexano
Resistência Short-Beam (MPa)	6,93 ± 0,93	9,84 ± 1,48	11,44 ± 2,25	13,11 ± 1,69

Para melhor visualização dos resultados, é mostrado na Figura 7.32 o estudo comparativo da resistência *Short-Beam* dos laminados estudados.

Figura 7.32: Comparativo entre os valores da resistência Short-Beam dos laminados compósitos



Fonte: Autoria própria

Pode-se observar que houve um aumento na resistência de 41,99%, 65,08% e 89,18% em relação aos tratamentos por hidróxido de sódio (20% de NaOH) permanganato de potássio (0,8% de KMnO₄) e hexano, respectivamente, quando comparados ao laminado sem tratamento (ST). Isso comprova a eficácia destes tratamentos perante os esforços cisalhantes.

A resistência *Short Beam* é uma propriedade dominada pelas propriedades da matriz, e a diferença entre os valores dos laminados pode ser atribuída a uma melhor ligação interfacial da fibra de licuri com a resina poliéster.

Importante ressaltar, por exemplo, que apesar do fato do alto teor do hidróxido de sódio ter comprometido o resultado dos outros ensaios mecânicos, este se mostra adequado à melhoria da resistência ao cisalhamento, evidenciando que a melhoria interfacial causada pelos tratamentos químicos foi mais preponderante do que a própria degradação da fibra, e até mesmo superando os obstáculos encontrados no processamento manual do compósito.

7.4 ANÁLISE DE FRATURA

Esta seção apresenta a caracterização da fratura dos laminados compósitos estudados. Esta análise tem como objetivo identificar o tipo de fratura em nível macroscópico, além dos tipos de danos originados em suas microestruturas através da microscopia eletrônica de varredura – MEV. O estudo do modo de falha envolve os ensaios de tração uniaxial, flexão em três pontos e cisalhamento *Short-Beam* das amostras fraturadas.

7.4.1 Ensaio de Tração Uniaxial

7.4.1.1 Laminado Compósito Sem Tratamento (ST)

A caracterização da fratura no laminado sem tratamento inicia-se com a análise macroscópica da mesma – Figura 7.33 – onde se observa a fratura do corpo de prova tracionado. As amostras apresentam, de acordo com a norma ASTM D 3039-17, fratura do tipo LAT (*Lateral / At Grip / Top*), ou seja, uma fratura lateral na garra superior.

Figura 7.33: Corpo de prova fraturado na tração uniaxial – Laminado ST



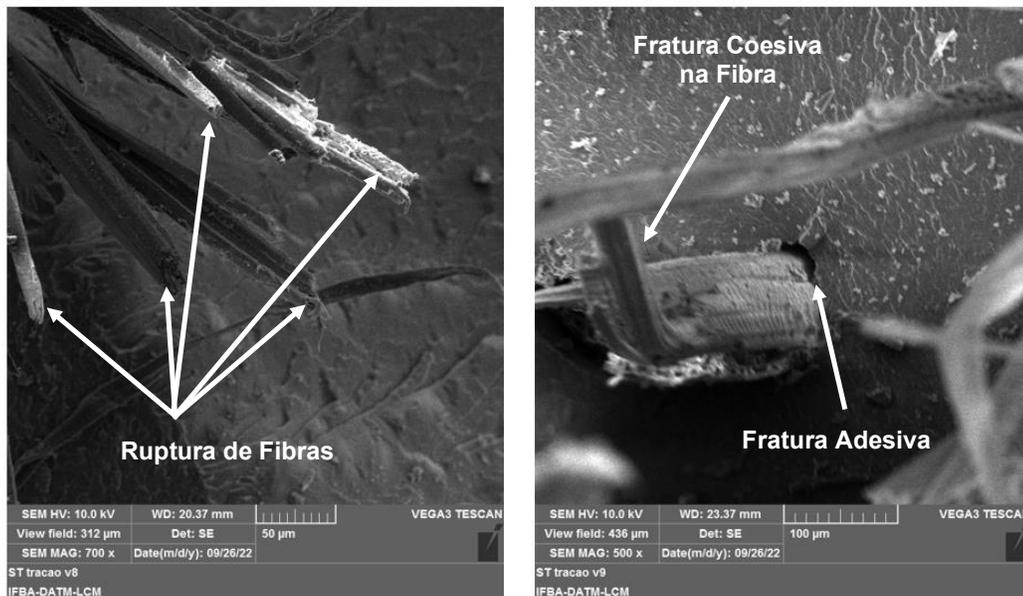
Fonte: Autoria própria

Como pode ser observado, na seção de fratura em vermelho da Figura 7.33 não houve fratura total dos corpos de prova. Dessa forma, para realização da análise microscópica da fratura (por MEV) foi necessário rompê-los manualmente. Importante ressaltar que não foram encontrados danos por delaminação nos corpos de prova ensaiados.

Nas Figuras 7.34 e 7.35 são mostrados alguns tipos de danos e defeitos encontrados na seção de fratura dos corpos de prova, obtidos através do MEV. É

possível visualizar rupturas de fibras, assim como fraturas adesivas e coesivas tanto na matriz como na fibra. Ainda na Figura 7.35 pode ser observada a presença de uma bolha como diâmetro médio de 146,23 μm , originada pelo processo manual de laminação.

Figura 7.34: Tipos de danos na tração uniaxial – Laminado ST

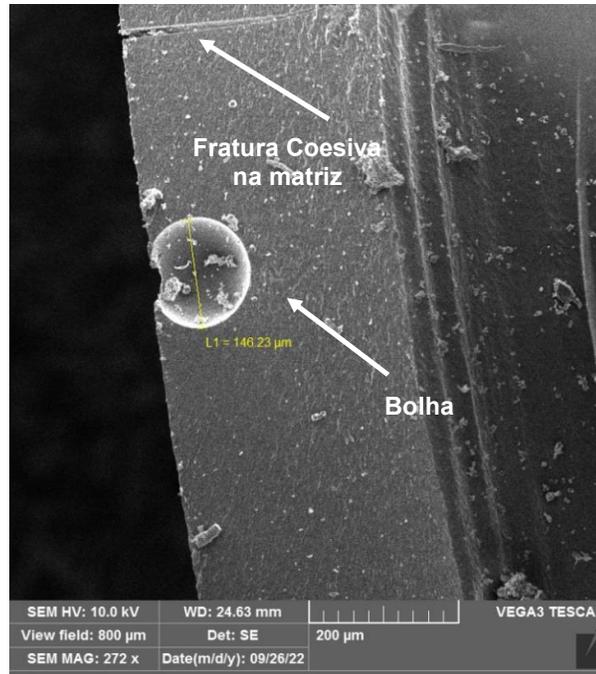


Fonte: Autoria própria

A fratura adesiva é o nome dado à desaderência na interface fibra/matriz, ocasionado geralmente por uma fraca interação entre as fases. Já quando a microfissura se propaga apenas na fibra ou matriz, diz-se que sofreu uma fratura coesiva. Neste último caso, têm-se ainda que a propagação da microfissura através da matriz geralmente é formada a partir de um processo de nucleação ao interagir com a mecha.

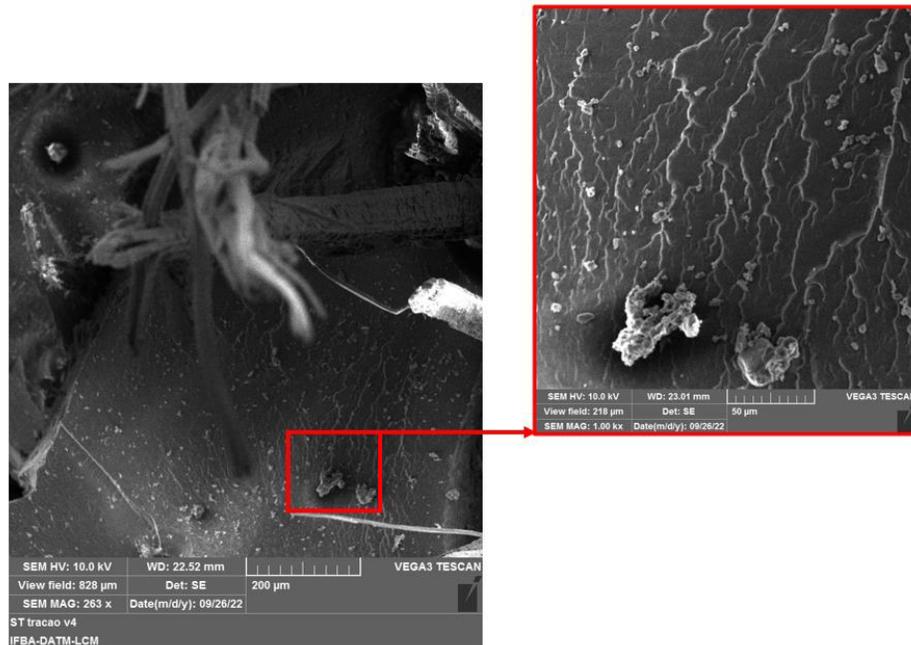
Outra característica interessante apresentada no laminado sem tratamento é a presença da cera oriunda da fibra de licuri que se dissolveu na matriz polimérica após a cura do compósito. Esse fato é observado na ampliação da Figura 7.36 e pode ser entendida como um dos fatores que contribuíram para a baixa resistência mecânica desse tipo de laminado.

Figura 7.35: Defeitos encontrado na tração uniaxial – Laminado ST



Fonte: Autoria própria

Figura 7.36: Característica microscópicas – Laminado ST



Fonte: Autoria própria

7.4.1.2 Laminado Compósito Tratado com 20% de NaOH

A análise macroscópica da fratura para os laminados previamente tratados com 20% de NaOH, ensaiados à tração uniaxial, é apresentada na Figura 7.37. As amostras apresentam, de acordo com a norma ASTM D 3039-17, fratura do tipo AAM (*Angled / At Grip / Middle*), ou seja, uma fratura em ângulo no meio do corpo de prova e próximo da garra.

Figura 7.37: Corpo de prova fraturado na tração uniaxial – Laminado 20% NaOH

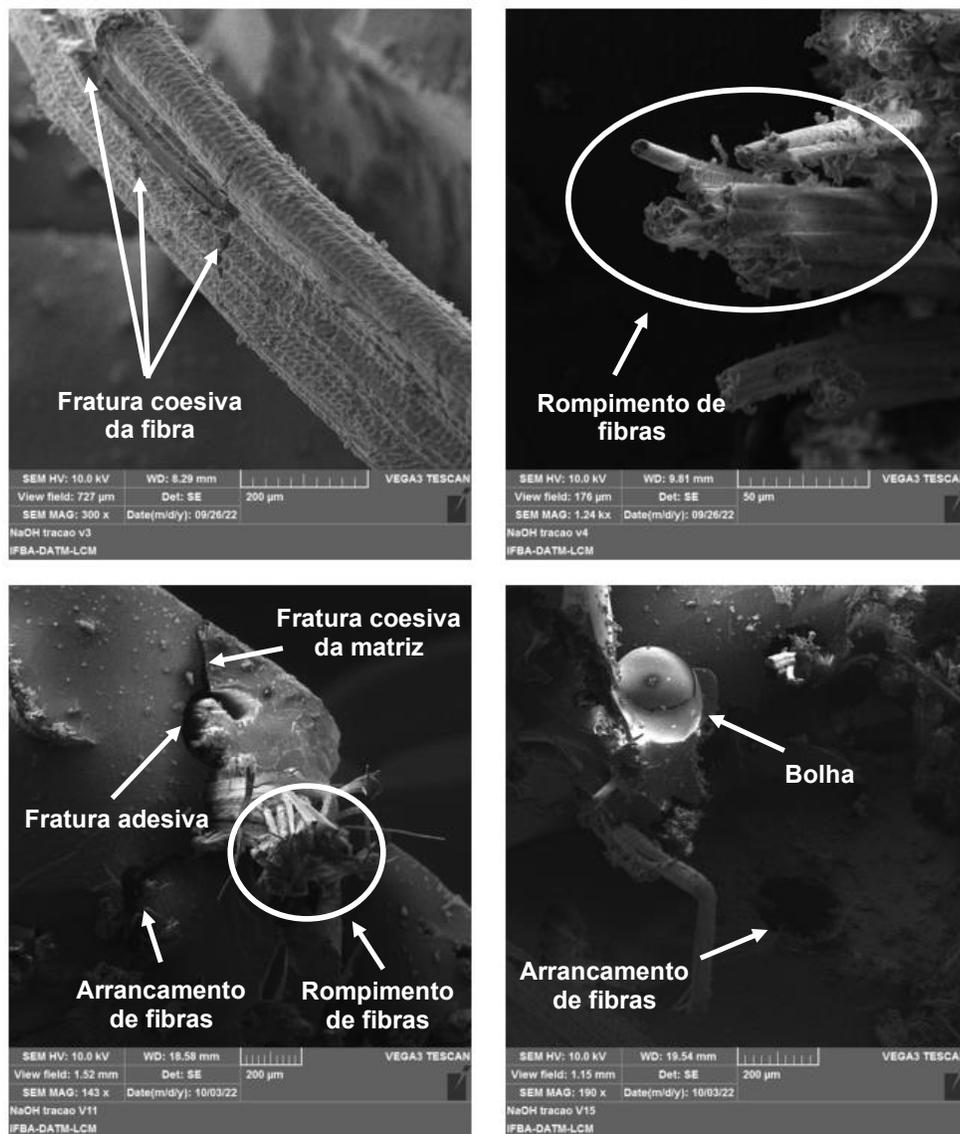


Fonte: Autoria própria

É possível observar também que a fratura começa como uma seção plana (coerente com a fratura de materiais quebradiços), e em seguida sendo desviadas ao encontrar as fibras de reforço, seguindo então percursos diferentes na busca por regiões ricas em resina – regiões essas que apresentam resistência menor a propagação da trinca – e isso influencia diretamente na resposta mecânica final do compósito.

Na Figura 7.38 são mostrados alguns tipos de danos e defeitos encontrados na seção de fratura dos corpos de prova, obtidos através do MEV. É possível visualizar bolhas, rupturas de fibras, fraturas adesivas e coesivas, além de regiões caracterizadas por pequenos “furos” provenientes do arrancamento de fibras de licuri graças a desaderância entre a fibra e a matriz polimérica.

Figura 7.38: Tipos de danos na tração uniaxial – Laminado 20% NaOH



Fonte: Autoria própria

7.4.1.3 Laminado Compósito Tratado com 0,8% de KMnO_4

A análise macroscópica da fratura para os laminados previamente tratados com 0,8% de KMnO_4 , ensaiados à tração uniaxial, é apresentada na Figura 7.39. As amostras apresentam, de acordo com a norma ASTM D 3039-17, fratura do tipo LAT (*Lateral / At Grip / Top*), ou seja, uma fratura lateral na garra superior.

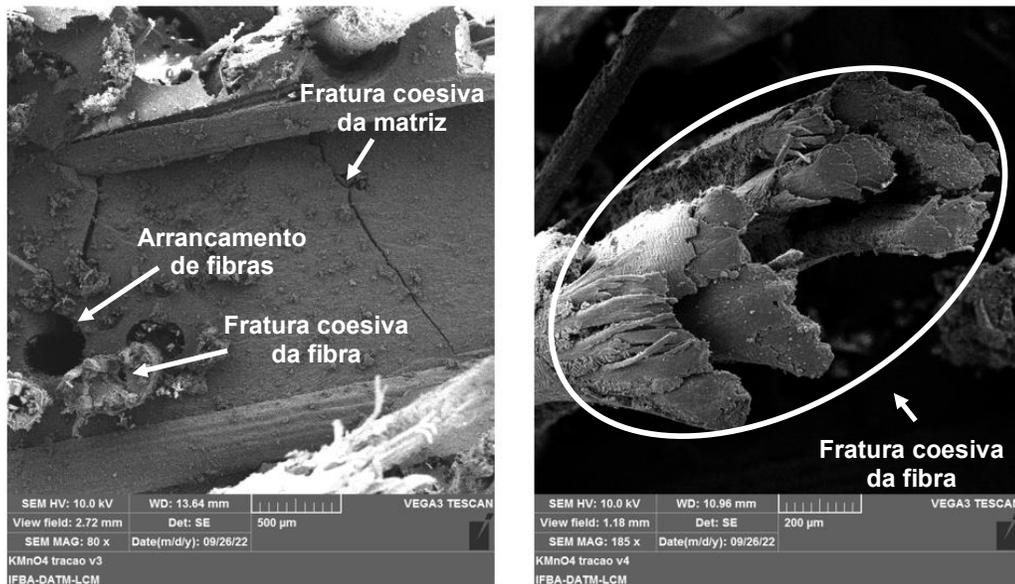
Figura 7.39: Corpo de prova fraturado na tração uniaxial – Laminado 0,8% KMnO_4



Fonte: Autoria própria

A microscopia do laminado é mostrada na Figura 7.40. É possível visualizar fraturas adesivas, coesivas e arrancamento de fibras de licuri.

Figura 7.40: Tipos de danos na tração uniaxial – Laminado 0,8% KMnO_4



Fonte: Autoria própria

7.4.1.4 Laminado Compósito Tratado com hexano

A análise macroscópica da fratura para os laminados previamente tratados com hexano, ensaiados à tração uniaxial, é apresentada na Figura 7.41. As amostras apresentam, de acordo com a norma ASTM D 3039-17, dois tipos diferentes de fratura: tipo LGM (*Lateral / Gage / Middle*) e tipo LAT (*Lateral / At Grip / Top*).

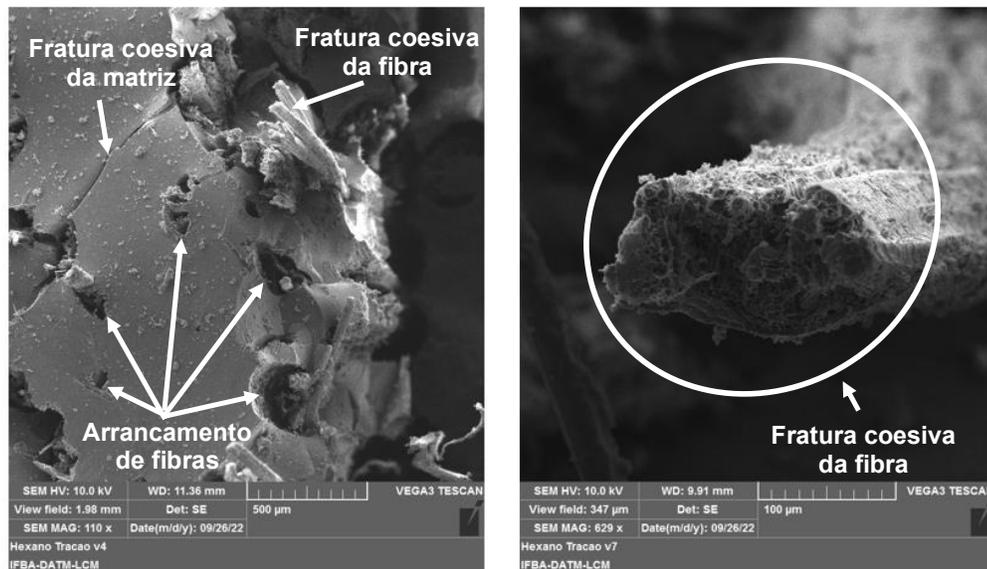
Figura 7.41: Corpo de prova fraturado na tração uniaxial – Laminado Hexano



Fonte: Autoria própria

A microscopia do laminado tratado com hexano é mostrada na Figura 7.42. É possível visualizar fraturas coesivas da matriz e da fibra, além do arrancamento de fibras de licuri.

Figura 7.42: Tipos de danos na tração uniaxial – Laminado Hexano



Fonte: Autoria própria

7.4.2 Ensaio de Flexão em Três Pontos

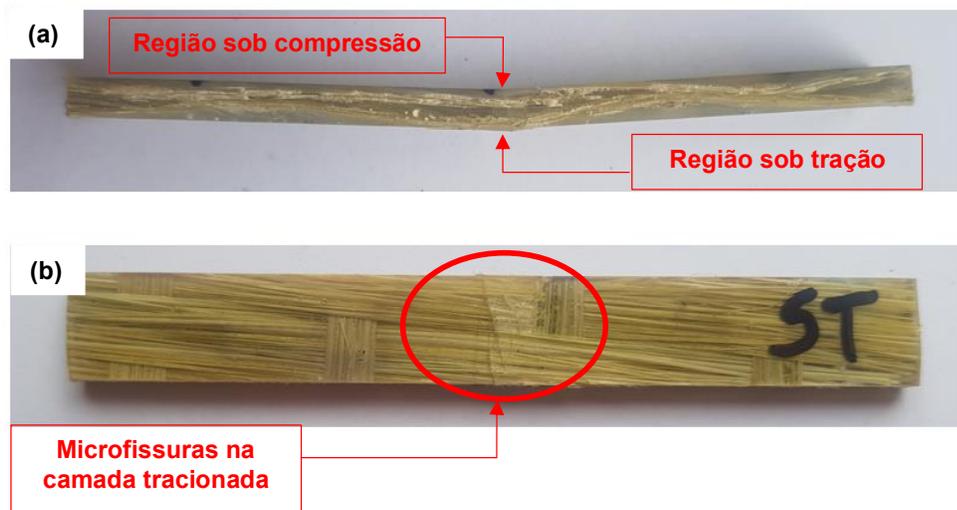
O ensaio de flexão em três pontos foi realizado de acordo com a norma ASTM D790-17, sendo importante ressaltar que não houve ruptura total nos corpos de prova

e que a falha ocorreu inicialmente na face tracionada (lado oposto ao ponto de aplicação da carga), e então se propagando entre as camadas de reforço na direção da região comprimida. Isto indica que o elemento estrutural é espesso o suficiente para que a fratura seja restrita nesta região.

7.4.2.1 Laminado Compósito Sem Tratamento (ST)

Na Figura 7.43 são apresentadas as características macroscópicas da fratura do laminado compósito sem tratamento prévio do tecido, sendo mostrado a seção transversal do corpo de prova, com a devida curvatura sofrida após o ensaio – Figura 7.43 (a) – e a face tracionada da amostra – Figura 7.43 (b) – evidenciando a propagação de fissuras.

Figura 7.43: Corpo de prova fraturado na Flexão em três pontos – Laminado ST: (a) Seção transversal do corpo de prova; (b) Face Tracionada



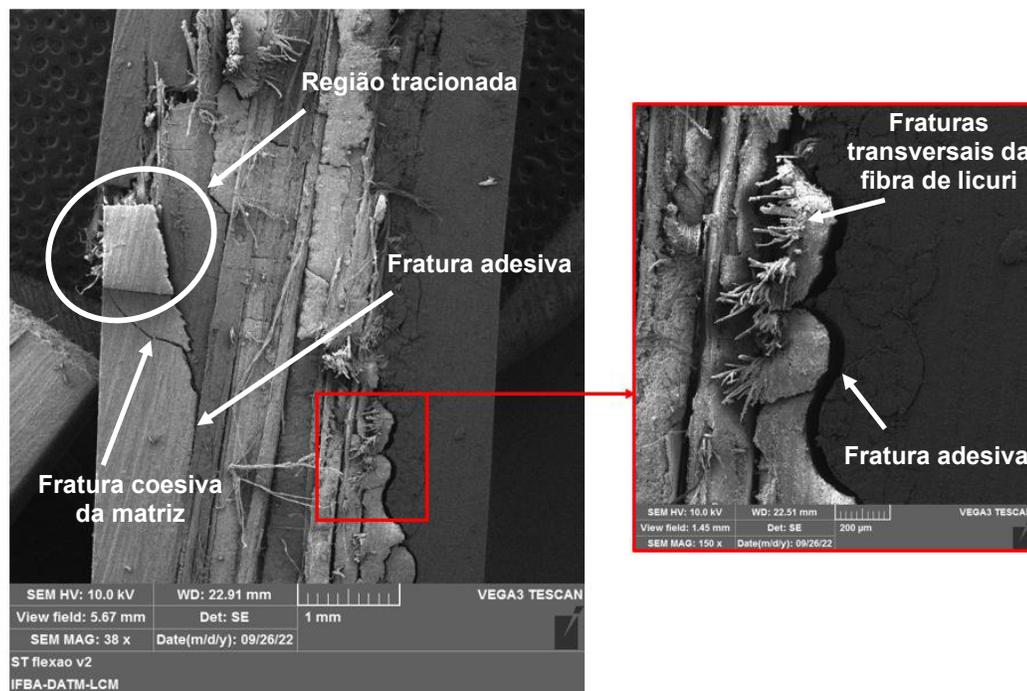
Fonte: Autoria própria

É possível notar na face tracionada – Figura 7.43 (b) – diversas micro trincas que se estendem por toda largura da amostra e que se propagam para o interior de sua espessura em direção à face comprimida, confirmando a validade do ensaio. Ressalta-se que em toda a análise não foram observadas trincas na face comprimida dos corpos de prova.

Na Figura 7.44 é mostrado a microscopia da seção transversal da amostra. É possível observar com mais detalhes a região tracionada com grande quantidade de fraturas, enquanto o lado de compressão mantém sua integridade.

A fratura normalmente se inicia com rompimento da matriz (fratura coesiva) e se propaga através dela até encontrar a mecha de fibras de licuri. Assim, o dano muda levemente de direção gerando ramificações das trincas originais e formando regiões de fraturas adesivas. O processo de dano termina em regiões próximas ao lado de compressão, porém com reduzida extensão de falhas.

Figura 7.44: Tipos de danos na Flexão em Três Pontos – Laminado ST



Fonte: Autoria própria

7.4.2.2 Laminado Compósito Tratado com 20% de NaOH

Na Figura 7.45 são apresentadas as características macroscópicas da fratura do laminado compósito tratado previamente com 20% de NaOH, sendo mostrado a seção transversal do corpo de prova, com a devida curvatura sofrida após o ensaio – Figura 7.45 (a) – e a face tracionada da amostra – Figura 7.45 (b) – evidenciando a propagação de fissuras.

Figura 7.45: Corpo de prova fraturado na Flexão em três pontos – Laminado 20% NaOH: (a) Seção transversal do corpo de prova; (b) Face Tracionada

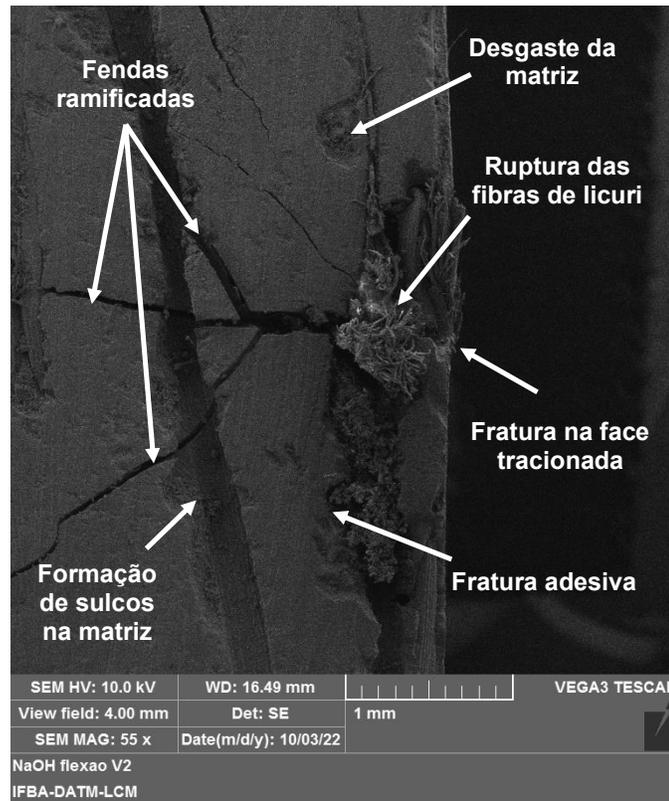


Fonte: Autoria própria

Macroscopicamente, é possível notar na face tracionada – Figura 7.45 (b) – uma única trinca que se estende por toda largura da amostra e que se propaga para o interior de sua espessura em direção à face comprimida, confirmando a validade do ensaio. Ressalta-se que em toda a análise não foram observadas trincas na face comprimida dos corpos de prova.

Na Figura 7.46 verifica-se a presença de uma trinca que se origina na face tracionada e que se ramifica ao penetrar no compósito. Inicialmente o carregamento por flexão foi absorvido pelas fibras do tecido de licuri tanta na direção longitudinal (trama) quanto na direção transversal (urdume), resultando na fratura destas fibras. Também se verificou desgaste na matriz, provavelmente oriundo do processo de corte durante a fabricação das amostras, além da formação de sulcos na matriz provocados pela retirada das fibras.

Figura 7.46: Tipos de danos na Flexão em Três Pontos – Laminado 20% NaOH



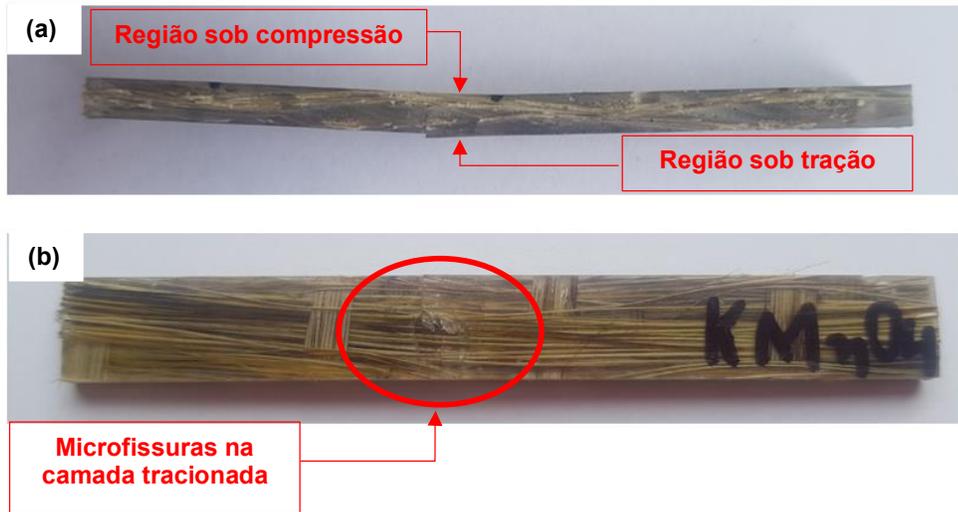
Fonte: Autoria própria

7.4.2.3 Laminado Compósito Tratado com 0,8% de KMnO_4

Na Figura 7.47 são apresentadas as características macroscópicas da fratura do laminado compósito tratado previamente com 0,8% de KMnO_4 , sendo mostrado a seção transversal do corpo de prova, com a devida curvatura sofrida após o ensaio – Figura 7.47 (a) – e a face tracionada da amostra – Figura 7.47 (b) – evidenciando a propagação de fissuras.

Macroscopicamente a fratura é muito semelhante ao já apresentada pelo laminado sem tratamento, com diversas micro trincas que se estendem por toda largura da amostra e que se propagam para o interior de sua espessura em direção à face comprimida.

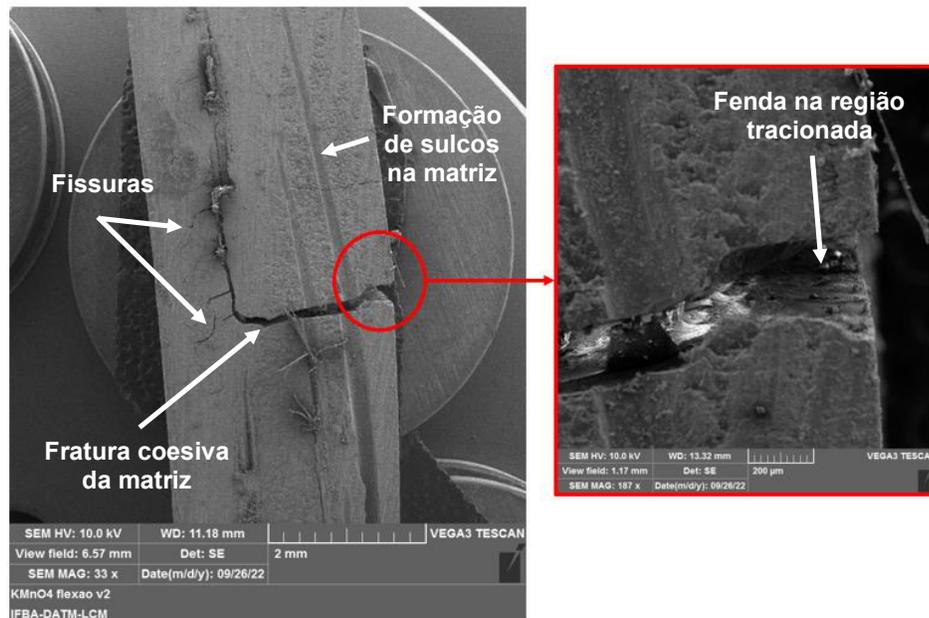
Figura 7.47: Corpo de prova fraturado na Flexão em três pontos – Laminado 0,8% KMnO_4 : (a) Seção transversal do corpo de prova; (b) Face Tencionada



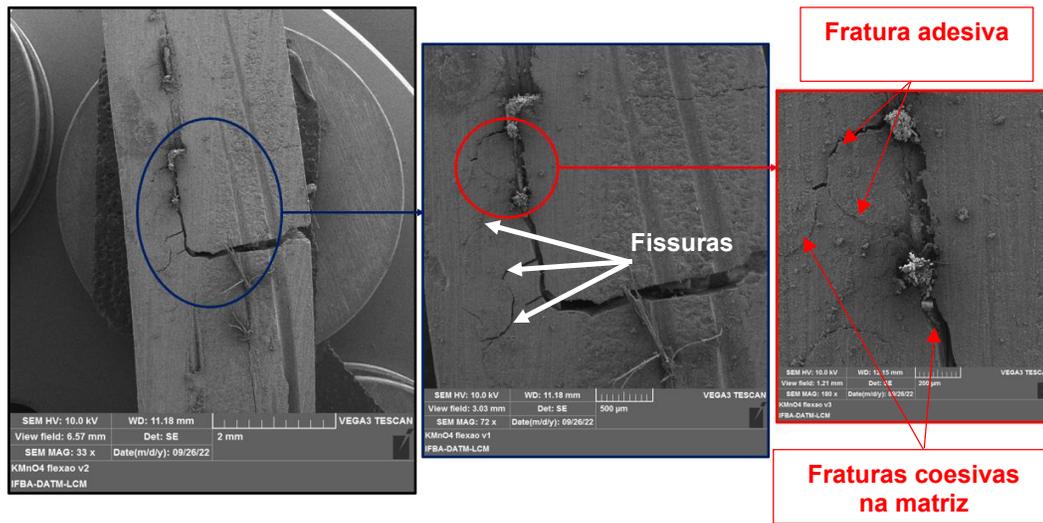
Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 7.48 e 7.49, obtidas por MEV, são mostradas as características microscópicas e a formação e propagação dos danos na espessura do laminado tratado com 0,8% de KMnO_4 .

Figura 7.48: Características microscópicas – Laminado 0,8% KMnO_4



Fonte: Autoria própria

Figura 7.49: Tipos de danos na Flexão em Três Pontos – Laminado 0,8% KMnO₄

Fonte: Autoria própria

Pode-se notar na Figura 7.48, a formação de uma fenda na região tracionada, sendo a sua localização uma característica do bom desempenho do laminado frente ao carregamento de flexão em três pontos. Essa fratura penetra perpendicularmente no laminado, mudando abruptamente a direção de sua propagação ao se deparar com uma região rica em fibras. Na Figura 7.49 é observado com maior nível de detalhes essa área de mudança na direção da fratura, sendo possível evidenciar o aparecimento de pequenas fissuras que tentam a manter o sentido original de propagação, assim como a formação de fraturas adesivas ocasionadas pela tentativa da trinca de arrodar a fibra de licuri – vide região circulada em vermelho na Figura 7.49 – buscando regiões com maior densidade de resina e que consequentemente são aquelas que oferecem menor resistência à sua propagação.

7.4.2.4 Laminado Compósito Tratado com hexano

Na Figura 7.50 são apresentadas as características macroscópicas da fratura do laminado compósito tratado previamente com hexano, sendo mostrado a seção transversal do corpo de prova, com a devida curvatura sofrida após o ensaio – Figura 7.50 (a) – e a face tracionada da amostra – Figura 7.50 (b) – evidenciando a propagação de fissuras.

Figura 7.50: Corpo de prova fraturado na Flexão em três pontos – Laminado Hexano: (a) Seção transversal do corpo de prova; (b) Face Tractionada



Fonte: Autoria própria

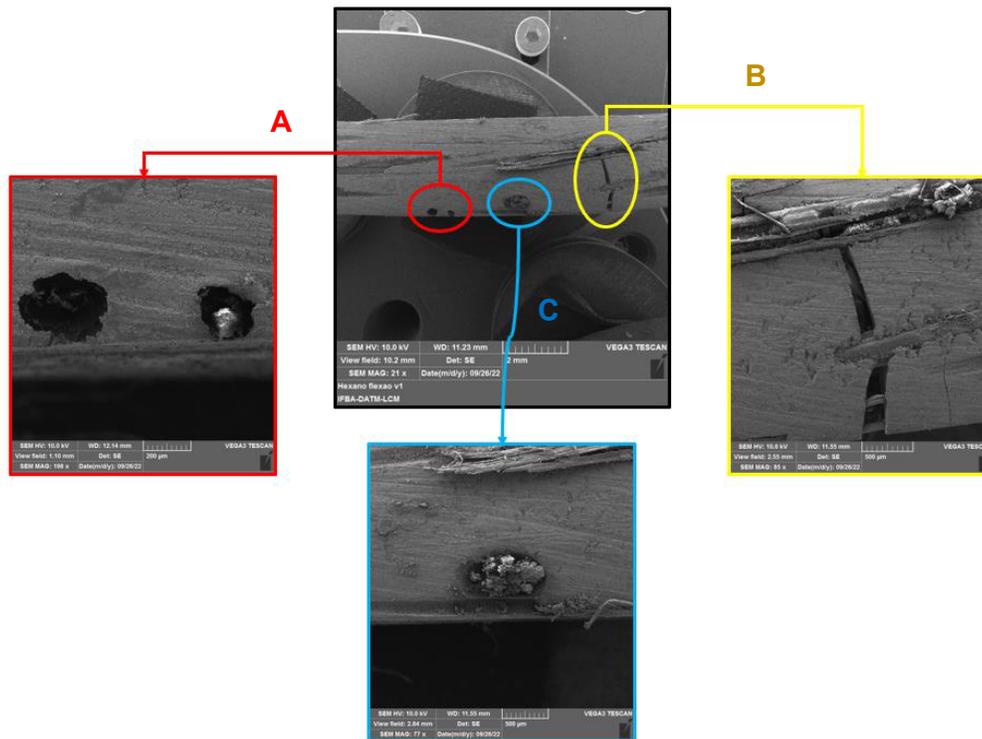
Macroscopicamente a fratura é muito semelhante ao já apresentada pelo laminado tratado com 20% de NaOH, com uma única trinca que se estende por toda largura da amostra e que se propaga para o interior de sua espessura em direção à face comprimida.

Na Figura 7.51 é mostrado a microscopia da seção transversal da amostra. A figura é subdividida em três regiões distintas, cada uma com um tipo de falha específica, como segue:

Na região “A”, em vermelho, é possível observar cavidades originada pelo arrancamento de fibras durante o processamento do material.

Na região “B”, em amarelo, têm-se a propagação da fratura a partir da região tracionada, de forma que ela é resistida por fibras longitudinais de licuri provenientes da trama do tecido confeccionado. A fratura até então coesiva na matriz, se transforma em fratura adesiva ao se deparar com uma região rica em fibras, região essa com maior resistência à propagação de trincas.

Na região “C”, em azul, observa-se uma leve desaderência entre a matriz e a fibra de licuri, e que devido a sua orientação trata-se de uma mecha proveniente do urdume do tecido produzido.

Figura 7.51: Tipos de danos na Flexão em Três Pontos – Laminado Hexano PA

Fonte: Autoria própria

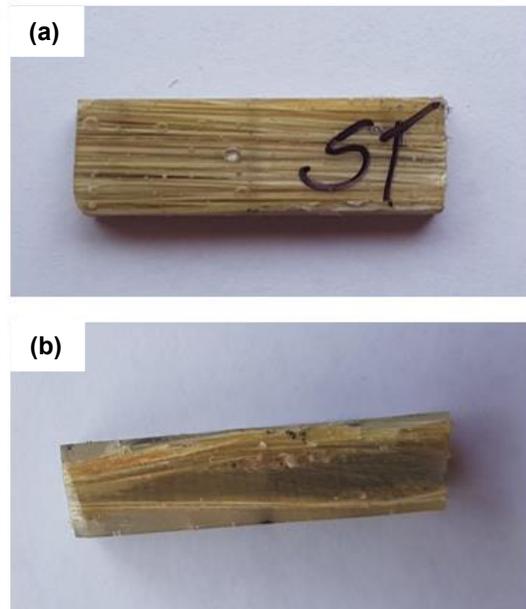
7.4.3 Ensaio de Cisalhamento Short-Beam

Segundo a norma ASTM D2344/D2344M-16 os modos de falha mais comuns encontrados em materiais compósitos são o modo cisalhante Inter laminar, o modo de flexão e o modo de deformação inelástica, podendo acontecer isoladamente ou uma combinação deles. Além disso, esses modos de falha podem ainda ser precedidos por danos menos evidentes como fraturas transversais entre camadas ou delaminações internas.

7.4.3.1 Laminado Compósito Sem Tratamento (ST)

Na Figura 7.52 são apresentadas as características macroscópicas da fratura do laminado compósito sem tratamento prévio do tecido, sendo mostrado a face da amostra onde a carga foi aplicada – Figura 7.52 (a) – e seção transversal do corpo de prova – Figura 7.52 (b) – após o ensaio de cisalhamento.

Figura 7.52: Corpo de prova fraturado no ensaio Short-Beam – Laminado ST: (a) Face de aplicação da carga; (b) Seção transversal do corpo de prova



Fonte: Autoria própria

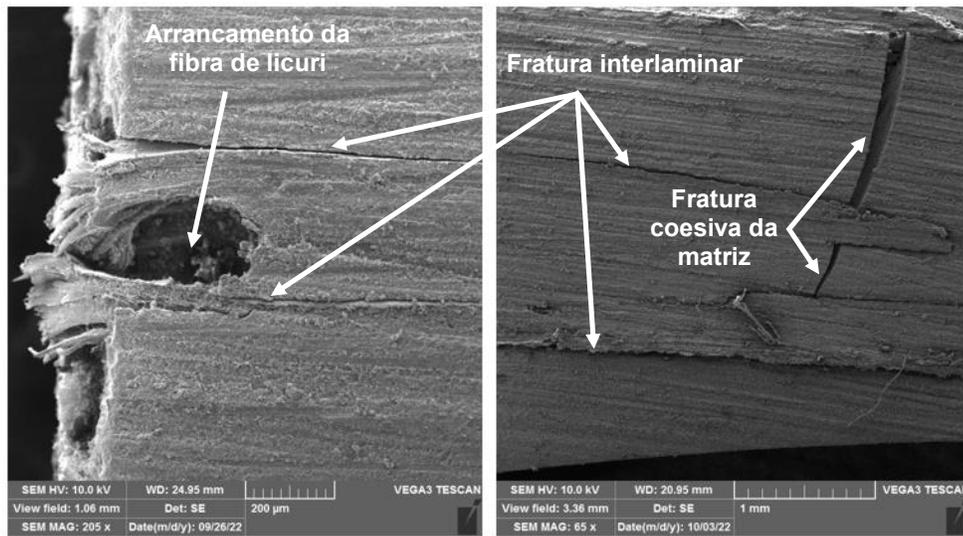
Visualmente não foi possível identificar os diversos tipos de modos de falha, sendo somente visualizado algumas fissuras horizontais bem sutis. A presença de fissuras horizontais localizadas entre as camadas do laminado, são indicativos de fratura Inter laminar, porém para sua validação é necessária uma análise microscópica.

Nas Figuras 7.53, 7.54 e 7.55 são mostrados em detalhes os diversos modos de falha encontrados no laminado compósito sem tratamento prévio.

Na Figura 7.53 pode ser observado, além dos “furos” causados por arrancamento de fibras e da presença da fratura coesiva da matriz, a presença de uma quantidade significativa de múltiplas fraturas Inter laminares localizadas na direção perpendicular de aplicação da carga do corpo de prova. Estes danos são característicos do início de falha por delaminação na espessura do corpo de prova.

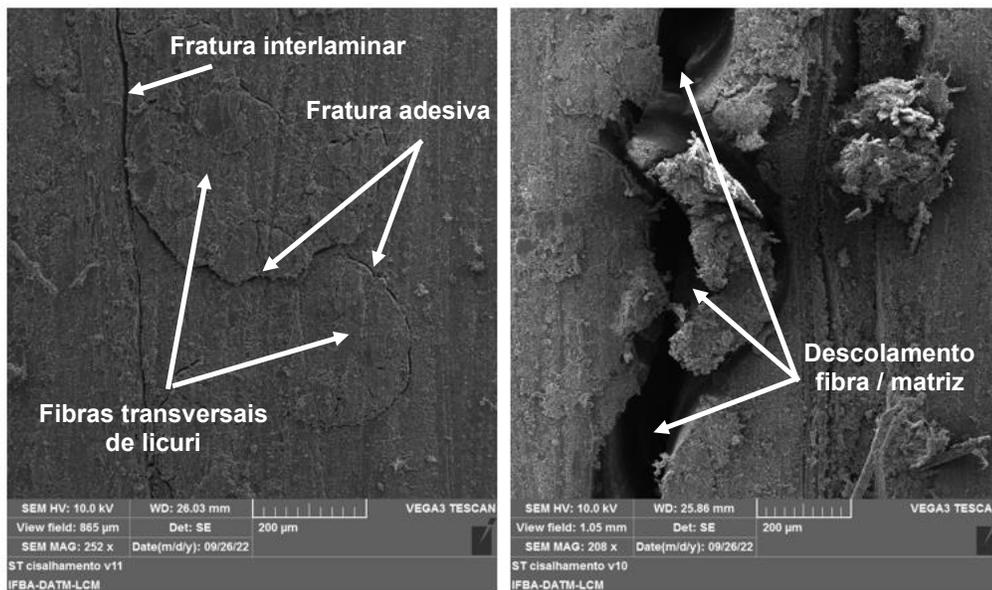
Na Figura 7.54 pode ser visto a intensa ocorrência de fraturas adesivas, tal como o descolamento entre as camadas do laminado, indicando o início de falha por delaminação.

Figura 7.53: Fraturas Inter laminares no ensaio Short-Beam – Laminado ST



Fonte: Autoria própria

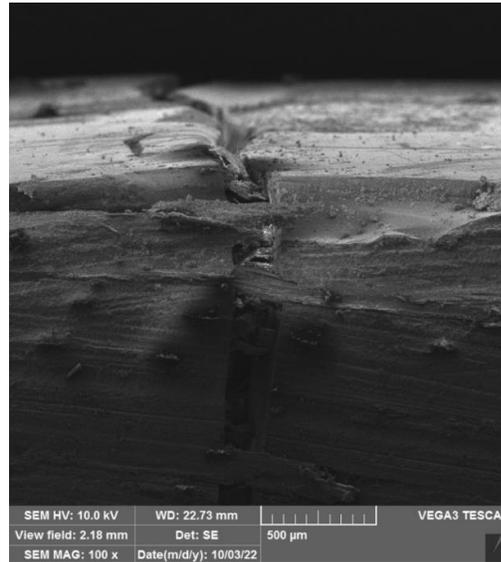
Figura 7.54: Fraturas adesivas no ensaio Short-Beam – Laminado ST



Fonte: Autoria própria

Na Figura 7.55 é visto um modo de falha por flexão, com ocorrência de regiões tracionadas (parte superior da figura) e comprimidas. Na imagem é possível também visualizar que apesar do rompimento da matriz, as fibras longitudinais de reforço de licuri seguram o corpo de prova tentando manter sua integridade e evitando sua separação.

Figura 7.55: Modo de falha de flexão no ensaio Short-Beam – Laminado ST

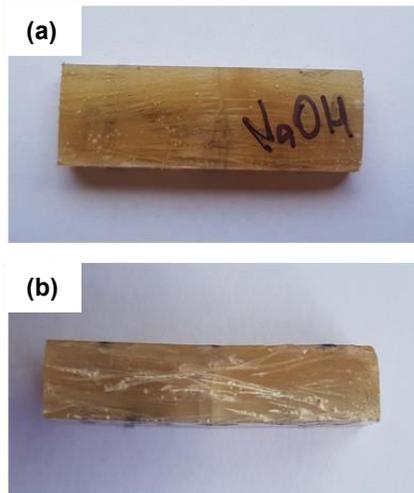


Fonte: Autoria própria

7.4.3.2 Laminado Compósito Tratado com 20% de NaOH

Na Figura 7.56 são apresentadas as características macroscópicas da fratura do laminado compósito tratado previamente com 20% de NaOH, sendo mostrado a face da amostra onde a carga foi aplicada – Figura 7.56 (a) – e seção transversal do corpo de prova – Figura 7.56 (b) – após o ensaio de cisalhamento.

Figura 7.56: Corpo de prova fraturado no ensaio Short-Beam – Laminado 20% NaOH: (a) Face de aplicação da carga; (b) Seção transversal do corpo de prova

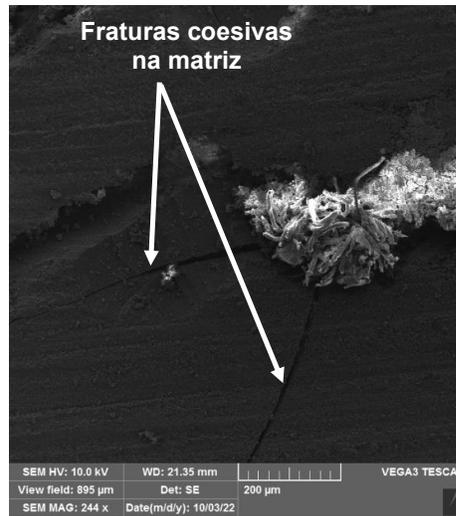


Fonte: Autoria própria

A macroscopia do laminado indica um modo de falha predominante por flexão, com a presença de algumas fissuras horizontais bem sutis.

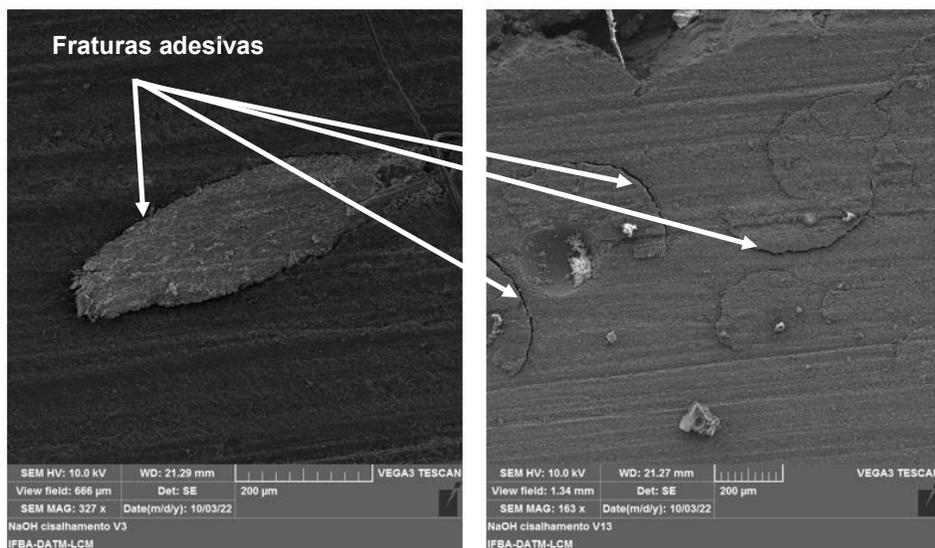
Nas Figuras 7.57, 7.58 e 7.59 são mostrados em detalhes os diversos modos de falha encontrados no laminado compósito tratado com 20% de NaOH.

Figura 7.57: Fraturas coesivas no ensaio Short-Beam – Laminado 20% NaOH

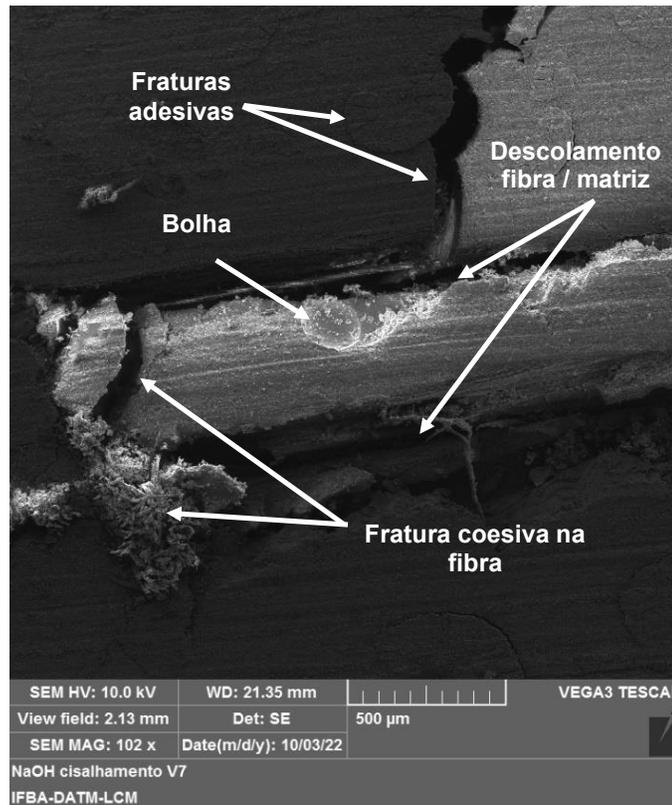


Fonte: Autoria própria

Figura 7.58: Fraturas adesivas no ensaio Short-Beam – Laminado 20% NaOH



Fonte: Autoria própria

Figura 7.59: Falhas no ensaio Short-Beam – Laminado 20% NaOH

Fonte: Autoria própria

Na Figura 7.57 são mostradas duas fraturas coesivas na matriz sendo resistidas por um feixe de fibras transversais de licuri.

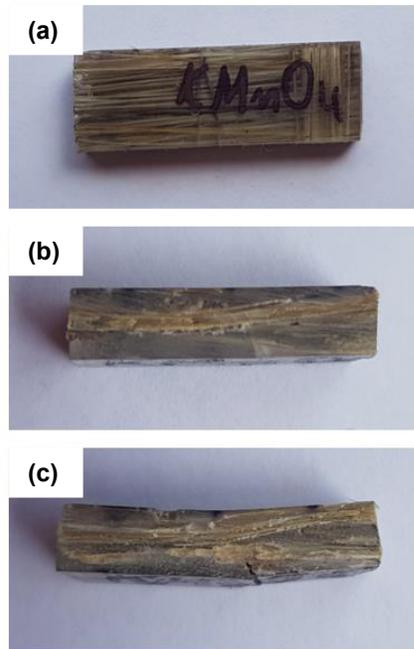
Na Figura 7.58 são mostradas diversas fraturas adesivas, principalmente ao redor de fibras transversais de licuri.

Por fim, na Figura 7.59 são mostradas diversas falhas encontradas na amostra. São elas: fraturas adesivas e coesivas, bolhas e descolamento fibra / matriz.

7.4.3.3 Laminado Compósito Tratado com 0,8% de KMnO_4

Na Figura 7.60 são apresentadas as características macroscópicas da fratura do laminado compósito tratado previamente com 0,8% de KMnO_4 , sendo mostrado a face da amostra onde a carga foi aplicada – Figura 7.60 (a) – e seções transversais do corpo de prova – Figuras 7.60 (b) e (c) – após o ensaio de cisalhamento.

Figura 7.60: Corpo de prova fraturado no ensaio Short-Beam – Laminado 0,8% KMnO_4 : (a) Face de aplicação da carga; (b) Seção transversal do corpo de prova com fratura inter laminar; (c) Seção transversal do corpo de prova com modo de falha de flexão



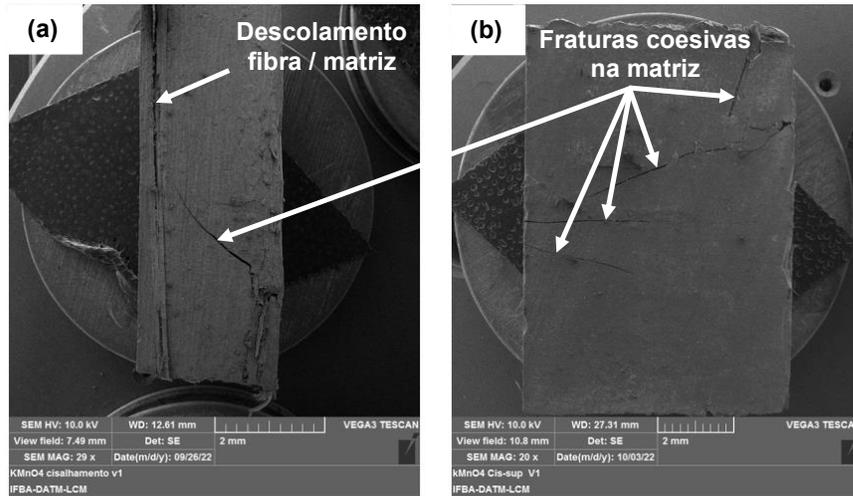
Fonte: Autoria própria

Macroscopicamente foi possível identificar de forma nítida a presença de fissuras horizontais indicativas de modos de falha Inter laminar de cisalhamento em algumas amostras – Figura 7.60 (b) – e rupturas originadas do modo de falha de flexão em outras – Figura 7.60 (c) – sendo a parte inferior a região tracionada e a superior comprimida.

Através da microscopia eletrônica de varredura, podemos ver com mais detalhes a seção transversal da amostra – Figura 7.61 (a) – e a face na qual a carga foi aplicada – Figura 7.61 (b) – após o ensaio de cisalhamento.

É possível identificar fraturas coesivas na matriz que se propagam tanto longitudinalmente como transversalmente, da mesma forma que uma desaderência entre as camadas de resina e fibras na Figura 7.61 (a).

Figura 7.61: Falhas no ensaio Short-Beam – Laminado 0,8% KMnO_4 : (a) Seção transversal do corpo de prova; (b) Face de aplicação da carga

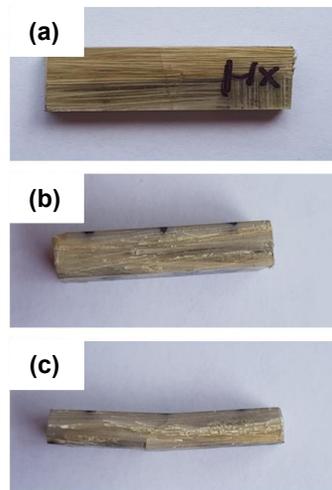


Fonte: Autoria própria

7.4.3.4 Laminado Compósito Tratado com hexano

Na Figura 7.62 são apresentadas as características macroscópicas da fratura do laminado compósito tratado previamente com hexano, sendo mostrado a face da amostra onde a carga foi aplicada – Figura 7.62 (a) – e seções transversais do corpo de prova – Figuras 7.62 (b) e (c) – após o ensaio de cisalhamento.

Figura 7.62: Corpo de prova fraturado no ensaio Short-Beam – Laminado Hexano: (a) Face de aplicação da carga; (b) Seção transversal do corpo de prova com fratura Inter laminar; (c) Seção transversal do corpo de prova com modo de falha de flexão

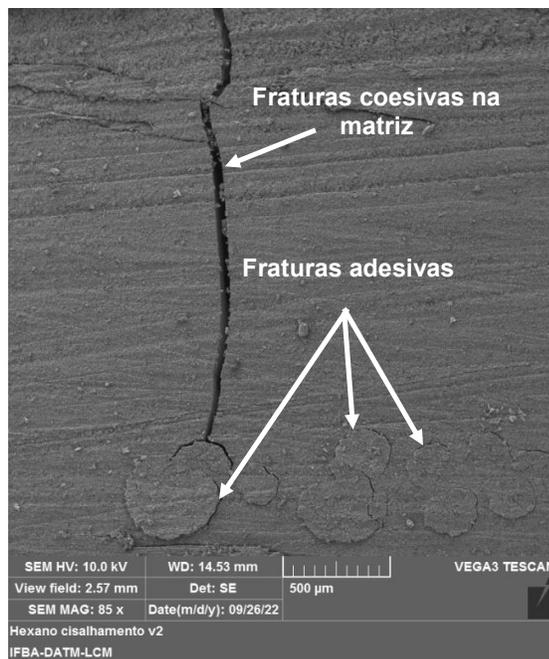


Fonte: Autoria própria

Macroscopicamente, o modo de falha do laminado foi muito semelhante ao encontrado no compósito tratado com KMnO_4 . Foi possível identificar de forma nítida a presença de fissuras horizontais indicativas de modos de falha Inter laminar de cisalhamento – Figura 7.62 (b) – e rupturas originadas do modo de falha de flexão – Figura 7.62 (c) – sendo a parte inferior a região tracionada e a superior comprimida.

Através da microscopia eletrônica de varredura, podemos ver com mais detalhes algumas falhas encontradas no laminado tratado com hexano, sendo muito semelhante ao já exposto nos laminados anteriores. Na Figura 7.63, por exemplo, podem ser vistas fraturas coesivas que se propagam no laminado e ao encontrar resistência à sua passagem pelas fibras de licuri, são transformadas em fraturas adesivas.

Figura 7.63: Falhas no ensaio Short-Beam – Laminado Hexano PA



Fonte: Autoria própria

8 CONCLUSÃO

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões dos resultados e discussões do presente trabalho de pesquisa.

8.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS FIBRAS

- Fibras tratadas por 1 hora com KMnO_4 , NaOH e com hexano apresentaram baixa eficiência de retirada de cera, sendo que a mudança para o período de 2 horas de tratamento apresentou uma melhoria significativa.
- Em relação às concentrações das soluções utilizadas neste trabalho de pesquisa, as que se mostraram mais adequadas foram 0,8% de permanganato de potássio (KMnO_4), 20% de NaOH e o hexano puro.
- Evidenciou-se que soluções com concentrações superiores a 20% de NaOH devem ser evitadas pois podem causar degradação da fibra.

8.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA

- Os laminados compósitos sem tratamento prévio (ST), tratado com 20% de NaOH, com 0,8% de KMnO_4 e com hexano, tiveram um aumento de massa, decorrente da absorção de umidade de 7,82%, 3,43%, 4,71% e 4,74%, respectivamente.
- Os tratamentos químicos executados no presente trabalho demonstraram redução da absorção de umidade. Comparado ao laminado sem tratamento (ST), os compósitos tratados com 20% de NaOH, 0,8% de KMnO_4 e hexano tiveram uma redução nesta propriedade de 56,14%, 39,77% e 39,39%, respectivamente.

8.3 ENSAIOS MECÂNICOS

8.3.1 Ensaio de tração uniaxial

- Não houve melhoria na resistência à tração dos laminados cujos tecidos foram previamente tratados, quando comparados ao laminado sem tratamento (ST),

demonstrando a ineficiência dos tratamentos químicos para este tipo de solicitação mecânica.

8.3.2 Ensaio de Flexão em Três Pontos

- Houve um aumento na resistência de 16,94% e 30,93% em relação aos tratamentos por permanganato de potássio (KMnO_4) e hexano, respectivamente, quando comparados ao laminado sem tratamento (ST).
- O laminado tratado com 20% de NaOH apresentou uma leve redução na resistência à flexão de 3,69% em relação ao laminado sem tratamento (ST).
- Os tratamentos produziram um aumento na rigidez dos compósitos, enquanto sua deflexão máxima foi reduzida.

8.3.3 Ensaio de Cisalhamento Short-Beam

- Houve um aumento na resistência de 41,99%, 65,08% e 89,18% em relação aos tratamentos por hidróxido de sódio (20% de NaOH) permanganato de potássio (0,8% de KMnO_4) e hexano, respectivamente, quando comparados ao laminado sem tratamento (ST).

8.4 ANÁLISE DE FRATURA

- Para os laminados estudados foram encontrados danos do tipo fratura adesiva, fratura coesiva na matriz e na fibra, microfissurações e fendas com várias intensidades, além de fraturas interlaminares e delaminações.
- Foram identificados, segundo a norma ASTM D3039-17 para os ensaios de tração uniaxial, fraturas do tipo LAT (*Lateral / At Grip / Top*), AAM (*Angled / At Grip / Middle*) e LGM (*Lateral / Gage / Middle*).
- Na análise macroscópica da fratura após ensaio de flexão em três pontos nota-se que os danos foram concentrados na região tracionada, para todos os laminados estudados.

➤ Na análise da fratura após o ensaio de cisalhamento *Short-Beam* nota-se que os modos de falha predominantemente encontrados segundo a norma ASTM D2344/D2344M-16, são os modos de falha Inter laminares e de flexão.

O presente trabalho se mostrou satisfatório ao demonstrar os efeitos dos tratamentos com hidróxido de sódio, permanganato de potássio e hexano, na adesão interfacial entre a fibra de licuri e a matriz polimérica ortoftálica a base de poliéster, entre os quais o mais eficiente no que tange à melhoria de suas propriedades é o que possui o tecido previamente tratado com hexano por 2h, seguido pelo tratamento com 0,8% de KMnO_4 por igual período.

9 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os parâmetros da cinética de absorção dos laminados compósitos estudados no presente trabalho.
- Realizar os ensaios mecânicos de tração uniaxial, flexão em três pontos e cisalhamento *Short-Beam* nos compósitos saturados, e assim determinar a influência dos tratamentos químicos após a absorção de água.
- Efetuar tratamento nos tecidos com silano para mensurar a melhoria da compatibilização em consonância com os tratamentos realizados em compósitos poliméricos.
- Realizar teste de envelhecimento dos compósitos previamente tratados.

REFERÊNCIAS

ABDELMOULEH M., BOUFIS S., BELGACEM M.N. DUFRESNE A. **Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibre loading**. *Compos Sci Technol*, 67 (7–8),1627–39, 2007.

ABILASH N., SIVAPRAGASH M., **Environmental benefits of eco-friendly natural fiber reinforced polymeric composites materials**, 2013. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, Volume 2, 2319e4847.

AGARWAL R., SAXENA N.S., SHARMA K.B., THOMAS S., SREEKALA M.S., **Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treat oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites**, *Materials Science & Engineering*. V.277, p.77-82, 2000.

AKIL, H.M., CHENG, L.W., ISHAK, Z.A.M., BAKAR, A.A., RAHMAN, M.A.A., **Water absorption study on pultruded jute fibre reinforced unsaturated polyester composites**. *Compos. Sci. Technol.* 69 (11e12), 1942-1948, 2009.

AL-QURESHI H.A., **Automobile leaf springs from composite materials**. *J Mater Process Technol*, 118(1-3), 58–61, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2344**. Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. Philadelphia: ASTM International, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3039**. Standard Test Methods for Tensile Properties of Polymer Matrix Composites. Philadelphia: ASTM, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790**. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. ASTM, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D570**. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. ASTM, 2018.

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

AQUINO R. C. M. P. **Desenvolvimento de compósitos de Fibras de Piaçava da espécie *Attlea Funifera* e Matriz de Resina**, 2003, Campo dos Goitacazes - RJ: UENF. Tese. 2003.

ARABPOUR A, SHOCKRAVI A, REZANIA H, FARAHATI R. **Investigation of anticorrosive properties of novel silane-functionalized polyamide/GO nanocomposite as steel coatings**. *Surface and Interface Analysis*, 18 (14), 2020.

ARMENTIA S. L., ENCISO B., MOKRY G., ABENOJAR J., MARTINEZ M. A., **Novel application of a thermoplastic composite with improved matrix-fibre interface.** Journal of Materials Research Technology. 8 (6), 5536-5547, 2019.

ASHBY M. F., **Technology in the 1990s: advanced materials and predictive design.** Philos Trans R Soc Lond A, 322:393–407, 1987.

AZWA, Z.N., YOUSIF, B.F., MANALO, A.C., KARUNASENA, W., **A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres.** Mater. Des. 47, 424-442, 2013.

BALASUBRAMANIAN K., SULTAN M.T.H., RAJESWARI N. **Manufacturing techniques of composites for aerospace applications.** Sustainable Composites for Aerospace Applications, 2018, 55–67. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-102131-6.00004-9>.

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

BURGUEÑO R., QUAGLIATA M. J., MOHANTY A. K., MEHTA G., DRZAL L. T., MISRA M., 2004. **Load-bearing natural fiber composite cellular beams and panels.** Compos. Appl. Sci. Manuf. 35, 645e656. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.02.012>.

BAVAN D. S., KUMAR D. M., **Potential Use of Natural Fibre Composite Materials in India,** 2010. J. Reinforced Plastics Compos., Volume 29, 3600–3613. doi: 10.1177/0731684410381151.

BENIN S.R., KANNAN S., BRIGHT R. J., MOSES A. J. **A review on mechanical characterization of polymer matrix composites & its effects reinforced with various natural fibres,** Material Today: Proceedings, Volume 33, Pages 789-805, 2020.

BHARDWAJ S., 2017. **Natural fibre composites: an opportunity for farmers.** Int. J. Pure Appl. Biosci. 5, 509e514.

BLEDZKI A.K., GASSAN J. **Composites reinforced with cellulose based fibres.** Prog Polym Sci, 24(2), 221–74, 1999.

BOGOEVA-GACEVA G., AVALLA M., MALINCONICO M., BUZAROVSKA A., GROZDANOV A., GENTILE G., *et al.*, 2007. **Natural fiber eco-composites.** Polym. Compos. 28 (1), 98_107. Available from: <https://doi.org/10.1002/pc.20270>.

CALLISTER W. D., RETHWISCH D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 10ª Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2021.

CHAND N., FAHIM M., **1 - Natural fibers and their composites,** Editor(s): Navin Chand, Mohammed Fahim, In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Tribology of Natural Fiber Polymer Composites (Second Edition),

Woodhead Publishing, 2021, Pages 1-59, ISBN 9780128189832, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818983-2.00001-3>.

CHAWLA K. K., **Composite Materials: Science and Engineering**, 3^a ed, New York: Springer, 2012.

DAVIM J.P., REIS P., ANTONIO C.C., **Experimental study of drilling glass fiber reinforced plastics (GFRP) manufactured by hand lay-up**. *Compos Sci Technol*, 2004, 64(2), 289–97.

DHAKAL H. N., ISMAIL S. O., 2021a, **1 - Introduction to composite materials**. In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Sustainable Composites for Lightweight Applications, Woodhead Publishing, Pages 1-16. ISBN 9780128183168, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818316-8.00001-3>.

DHAKAL H. N., ISMAIL S. O., 2021b. **3 - Lightweight composites, important properties and applications**. In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Sustainable Composites for Lightweight Applications, Woodhead Publishing, Pages 53-119. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818316-8.00006-2>.

DHAKAL H. N., ISMAIL S. O., 2021c. **5 - Testing and damage characterisation of biocomposite materials**. In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Sustainable Composites for Lightweight Applications, Woodhead Publishing, Pages 179-1227. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818316-8.00007-4>.

DHAKAL, H.N., MACMULLEN, J., ZHANG, Z., 2015. In: Graham-Jones, J., Summerscales, J. (Eds.), **Marine applications of advanced fibre-reinforced composites**, 5. Woodhead Publishing. Chapter, pp. 103e122.

DHAKAL H.N., SAIN M., 2019. **Enhancement of mechanical properties of flax-epoxy composite with carbon fibre hybridisation for lightweight applications**. *Materials* 13 (1), 109.

DHAKAL H.N., SKRIFVARS M., ADEKUNLE A., ZHANG Z.Y., **Falling weight impact response of jute/methacrylated soybean oil bio-composites under low velocity impact loading**. *Compos. Sci. Technol.* 92, 134-141, 2014.

DHAKAL H.N., ZHANG Z.Y., GUTHRIE R., MACMULLEN J., BENNETT N., **Development of flax/ carbon fibre hybrid composites for enhanced properties**. *Carbohydr. Polym.* 96 (1), 1-8, 2013.

DHAKAL H.N., ZHANG Z.Y., RICHARDSON M.O.W., 2007. **Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fiber reinforced unsaturated polyester composites**. *Compos. Sci. Technol.* 67 (7-8), 1674_1683. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.019>.

DOAN T.T.L., GAO S.L., MADER E. **Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification**. *Compos Sci Technol*, 66(7–8), 952–63, 2006.

DRZAL L. T., RICH M. J., LLOYD P. F., **Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices: I. The role of fiber surface treatment**. The Journal of Adhesion. 16(1), 1-30, 1983. <https://doi.org/10.1080/00218468308074901>.

EDIE D. D., BUCKLEY J. D., **Carbon – Carbon Materials and Composites**, 1^a ed., William Andrew, 1993.

EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.; WEBSTER, D. FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres. **Spectrochimica Acta**, v.53, Part A, p. 2383 - 2392, 1997.

EGBO M. K., **A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering**, Journal of King Saud University - Engineering Sciences, ISSN 1018-3639, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.07.007>.

FAKIROV S., BHATTACHARYYA D. **Engineering biopolymers: homopolymers, blends and composites**. Munich Hanser Publishers; 2007, ISBN: 978-1-56990-405-3.

FARUK O., BLEDZKI A. K., FINK H. P., SAIN M., 2012. **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010**. Progress in Polymer Science, volume 37, Pages 1552-1596

FREDERICK T.W., NORMAN W., **Natural Fibers Plastics and Composites**, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.

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

HAAMEEM J.A.M., ABDUL MAJID M.S., AFENDI M., MARZUKI H.F.A, FAHMI I., GIBSON A.G., **Mechanical properties of Napier grass fibre/polyester composites**. Compos Struct, 136, 1-10, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.09.051>.

HILL, C.A.S., KHALIL, H.P.S.A.; HALE, M.D. **A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres**. Industrial Crops and Products v.8, p.53-63, 1998.

HSISSOU R., SEGHIRI R., BENZEKRI Z., HILALI M., RAFIK M., ELHARFI A., **Polymer composite materials: A comprehensive review**, Composite Structures, Volume 262, 113640, ISSN 0263-8223, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.

HUANG S., FU Q., YAN L., KASAL B., **Characterization of interfacial properties between fibre and polymer matrix in composite materials – A critical review**, Journal of Materials Research and Technology, Volume 13, Pages 1441-1484, ISSN 2238-7854, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.076>.

HUDA M.S., DRZAL L.T., MOHANTY A.K., MISHRA M., 2008. **Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid) (PLA) and kenaf fibers.** Compos. Sci. Technol. 68 (2), 424_432. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.022>.

JOLLIVET T., PEYRAC C., LEFEBVRE F., **Damage of composite materials.** Procedia Eng., 66, 746 – 758, 2013.

JOSEPH P.V., JOSEPH K., THOMAS S., PILLAI C.K.S., PRASAD V.S., GROENINCKX G., *et al.* **The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites.** Compos Part A – Appl Sci Manuf, 34(3):253–66, 2003.

KABIR M.M., WANG H., LAU K.T., CARDONA F. **Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview.** Composites: Part B, 43, 2883 – 2892, 2012.

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

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

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

KIM J-K, MAI Y-W. **Characterization of interfaces.** In: Engineered interfaces in fiber reinforced composites. 1^a ed., Elsevier Science, p. 5-41, 1998b.

KIM J-K, MAI Y-W. **Introduction.** In: Engineered interfaces in fiber reinforced composites. 1^a ed., Elsevier Science, p. 1-4, 1998a.

LEÃO M. A. **Compósitos Poliméricos A Base De Fibras De Licuri: Efeitos Da Hibridização E Do Envelhecimento Ambiental Acelerado.** Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte, p. 190, 2013.

LEÃO M. A. **Fibras De Licuri: Um Reforço Alternativo De Compósitos Poliméricos.** Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte, p. 109, 2008.

LEONARD Y.M., MARTIN P.A. **Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibres by alkalisation.** Appl Polym Sci, 84 (12), 2222–34, 2002.

- Licuri. **CERRATINGA**, 2022. Disponível em: <<https://www.cerratinga.org.br/especies/licuri/>>. Acesso em: 16 de outubro de 2022.
- LIU D., SONG J., ANDERSON D.P. *et al.*, **Bamboo fiber and its reinforced composites: structure and properties**. *Cellulose* 19, 1449–1480, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9741-1>.
- LORENZI, H. *Geonoma*. In: Lorenzi, H.; Noblick, L.R.; Kahn, F. & Ferreira, E. **Flora brasileira: Arecaceae (Palmeiras)**. Instituto Plantarum, Nova Odessa, pp. 214-255, 2010.
- MALLICK P.K., **Fiber-Reinforced Composites**. United States of America: Taylor & Francis Group, 2008.
- MANO, E. B., MENDES L. C. **Introdução a Polímeros**, 2ª Ed., São Paulo: Blücher Ltda., 1999.
- MD. SAIFUL ISLAM, MD. MOYNUL ISLAM, **3 - Sustainable reinforcers for polymer composites**, Editor(s): Md. Rezaur Rahman, In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, *Advances in Sustainable Polymer Composites*, Woodhead Publishing, 2021, Pages 59-88, ISBN 9780128203385, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820338-5.00003-5>.
- MOHANTY A.K., MISRA M., HINRICHSEN G. **Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview**. *Macromol. Mater. Eng.* 266-277 (1), 1-24, 2000.
- MWAIKAMBO Y.M., ANSELL M.P. **The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement**. *Angew Makromol Chem*, 272, 108–16. 1999.
- Natural Fiber Composites (NFC) Market Size, Share & Trends Analysis Report by Raw Material, By Matrix, By Technology, By Application, And Segment Forecasts, 2018 – 2024. **Grandviewresearch**, 2018. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/natural-fiber-composites-market>>. Acesso em: 18 de janeiro de 2021.
- NORDIN N. A., YUSSOF F. M., KASOLANG S., SALLEH Z., AHMED A. M., **Wear rate of natural fibre: long kenaf composite**. *Procedia Eng.* 68, 145-151, 2013.
- OUSHABI A., SAIR S., OUDRHIRI HASSANI F., ABBOUD Y., TANANE O., EL BOUARI A., **The effect of alkali treatment on mechanical, morphological, and thermal properties of date palm fibers (DPFs): study of the interface of DPF - Polyurethane composite**. *South African Journal of Chemical*, 23, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.04.005>.
- PICKERING K. L., EFENDY M. A., LE T. M., **A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance**. *Composites Part A Applied Science Manufacturing*, 83, 98-112, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>.

PLUEDDEMANN E.P., **Silane Coupling Agents**, second ed., New York, Plenum Press, 1991.

RAJAK D. K., PAGAR D. D., KUMAR R., PRUNCU C. I., **Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials**. 2019. Journal of Materials Research and Technology, Volume 8, Issue 6, Pages 6354-6374, ISSN 2238-7854, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.068>.

RAZALI N., SULTAN M.T.H., MUSTAPHA F., YIDRIS N., ISHAK M.R., **Impact damage on composite structures - a review**. Int. J. Eng. Sci., 3 (7), 8 - 20. 2014.

REDDY R.A., YOGANANDAM K., MOHANAVEL V., **Effect of chemical treatment on natural fiber for use in fiber reinforced composites – Review**. Materials Today: Proceedings, 33, 2996 – 2999, 2020.

ROMANOWICZ P., MUC A., **Estimation of notched composite plates fatigue life using residual strength model calibrated by step-wise tests**. Materials 11, 1 - 18. 2018.

SABA N., JAWAID M., **A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites**. Journal of Industrial Engineering Chemistry, 67:1–11, 2018.

SAHEB D.N., JOG J.P. **Natural fibre polymer composites: a review**. Adv Polym Tech, 18(4),351–63,1999.

SANJAY M.R., MADHU P., JAWAID M., SENTHAMARAIKANNAN P., SENTHIL S., PRADEEP S., 2018. **Characterization and properties of natural fiber polymer composites: a comprehensive review**. J. Clean. Prod. 172 (1), 566_581. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.101>.

SGRICCIA N., HAWLEY M.C., MISRA M. **Characterization of natural fibre surfaces and natural fibre composites**. Compos Part A – Appl Sci Manuf, 39(10),1632–7, 2008.

SHACKELFORD J. F., **Ciência dos materiais**, 6ª ed., São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

STAAB G. H., **1 - Introduction to composite materials**, Editor(s): George H. Staab, Laminar Composites (Second Edition), Butterworth-Heinemann, 2015, Pages 1-16, ISBN 9780128024003, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802400-3.00001-5>.

STEWART R., **Thermoplastic composites e recyclable and fast to process**. Reinf. Plast. 55, 22-28, 2011.

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

- TAJ S., ALI M., KHAN S. **Review: natural fibre reinforced polymer composites.** Proc Pak Acad Sci, 44(2),129–44, 2007.
- TSAI S. W., HAHN H.Y., **Introduction to Composite Materials**, 1^a ed., USA: CRC Press, 1980.
- VAN D. J. E. G., 2009. **Environmental benefits of natural fibre production and use.** Proceedings of the Symposium on Natural Fibres 3-17.
- VAXMAN A., NARKIS M., SIEGMANN A., KENIG S. **Void formation in short-fiber thermoplastic composites.** Polym Compos, 10(6):449–53, 2004.
- VINSON J.R., CHOU T.W. **Composite materials and their use in structures.** United States: Halsted Press, 1975.
- WANG B., PANIGRAHI S., TABIL L., CRERAR W. **Pre-treatment of flax fibres for use in rotationally molded biocomposites.** J Reinf Plast Compos, 26(5), 447–63, 2007.
- WANG B., ZHONG S., LEE T.L., FANCEY K.S., MI J., **Non-destructive testing and evaluation of composite materials/structures: a state-of-the-art review.** Adv. Mech. Eng., 12 (4), 1- 28, 2020.
- YOUNG, R.A. **Fibers (Vegetable).** Kirk-Otthmer encyclopedia of chemical Tecnology 4th. Ed. Volume 10. J. Wiley & Sons, Inc. pp.727-744, 1994.
- ZAKARIA S., POH L.K. **Polystyrene-benzoylated EFB reinforced composites.** Polym Plast Technol Eng, 41(5), 951–62, 2002.
- ZHENG S., BELLIDO-AGUILAR D. A., HU J., HUANG Y., ZHAO X., WANG Z., *et al.* **Waterborne bio-based epoxy coatings for the corrosion protection of metallic substrates.** Progress in Organic Coatings, 136:105265, 2019.