

**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia Automotiva**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
DE MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADOS COM
FIBRAS DE CURAUÁ (*ANANAS ERECTIFOLIUS*)
TRATADAS COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO (KOH)**

**Autores: Beatriz de Souza Rodrigues
Rafael Moreira Garcia
Orientadora: Sandra Maria da Luz**

**Brasília, DF
2017**



**BEATRIZ DE SOUZA RODRIGUES
RAFAEL MOREIRA GARCIA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER
REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ (*ANANAS ERECTIFOLIUS*)
TRATADAS COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO (KOH)**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia Automotiva da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Automotiva.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sandra Maria da Luz

**Brasília, DF
2017**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Rodrigues, Beatriz de Souza; Garcia, Rafael Moreira.
Obtenção e caracterização de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de curauá (*Ananas erectifolius*) tratadas com hidróxido de potássio (KOH) / Beatriz de Souza Rodrigues; Rafael Moreira Garcia. Brasília: UnB, 2017. 84 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2017. Orientação: Sandra Maria da Luz.

1. Compósitos. 2. Fibras naturais. 3. Poliéster
4. *curauá*

I. Luz, Sandra Maria da. II. Dr^a.

CDU Classificação



**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER
REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ (*ANANAS ERECTIFOLIUS*)
TRATADAS COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO (KOH)**

**Beatriz de Souza Rodrigues
Rafael Moreira Garcia**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Automotiva da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 06/07/2017, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof.ª Dr.ª Sandra Maria da Luz, UnB/ FGA
Orientadora

Prof. Dr. Marcelo Bento da Silva, UnB/ FGA
Membro Convidado

Dr.ª Rosineide Miranda Leão, UnB/FGA
Membro Convidado

AGRADECIMENTOS

Estendemos nossa gratidão à nossa orientadora, Prof.^a Dr.^a Sandra M. da Luz, uma educadora paciente, única e exemplar em sua profissão.

À Dr.^a Rosineide M. Leão, por sua carinhosa direção em todo o procedimento experimental realizado.

Ao Laboratório de Química da Faculdade UnB Gama e aos Institutos de Biologia e Geologia do Campus Darcy Ribeiro, por gentilmente disponibilizarem materiais necessários aos procedimentos experimentais realizados.

Às nossas famílias e amigos, por nos incentivarem e nos proporcionarem esta oportunidade.

RESUMO

As fibras naturais vêm se mostrando uma alternativa equiparável às sintéticas aplicadas como reforços em compósitos poliméricos. São abundantemente disponíveis, facilmente obtidas e de baixo custo, além de apresentarem alta resistência específica e causarem pouca abrasão em equipamentos e moldes. Neste trabalho investigou-se os efeitos de um tratamento alcalino com hidróxido de potássio, KOH, sobre as propriedades mecânicas de um compósito de matriz poliéster insaturado reforçado com fibras de curauá *in natura* e tratadas. Amostras das fibras foram submetidas à caracterização lignocelulósica por variação de massa, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Já os compósitos foram submetidos à caracterização de suas propriedades mecânicas por testes de tração e flexão e de seu comportamento térmico por testes de TGA e DSC. Os resultados das análises demonstraram que o tratamento alcalino impactou de forma negativa na estabilidade térmica das fibras, retirou grande parte da hemicelulose (porção amorfa da celulose) e também degradou de forma significativa a celulose cristalina e a lignina, o que acarretou em um aumento de apenas 2,4% na cristalinidade das fibras. As imagens realizadas por MEV mostraram a desfibrilação das fibras tratadas e separação das fibrilas. Esses fatores contribuíram para o aumento da rugosidade e da superfície de contato das fibrilas, que melhoraram o ancoramento mecânico das fibras à matriz polimérica. Devido a todos esses fatores, apesar do tratamento alcalino ter modificado substancialmente as fibras, não observaram-se mudanças significativas nas propriedades mecânicas do compósito.

Palavras-chave: compósitos, poliéster, fibras naturais, curauá, tratamento alcalino

ABSTRACT

Natural fibers have been shown to be an alternative comparable to synthetic fibers applied as reinforcements on polymeric composite materials. They are readily available, easily obtained and low cost, further on, they have high specific resistance and cause low abrasion in molds and equipment. In this paper, the effects of an alkaline treatment with potassium hydroxide, KOH, on the mechanical properties of a composite with an unsaturated polyester matrix reinforced with natural and treated curaua fibers were investigated. Samples of the fibers were subjected to lignocellulosic characterization by mass variation, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The composites, however, were subjected to the characterization of its mechanical properties through tensile and flexural tests and its thermal behavior through TGA and DSC tests. The analysis results showed that the treatment adversely affected the fiber's thermal stability, removed a great part of the hemicelluloses (an amorphous portion of cellulose) and significantly degraded the crystalline cellulose and the lignin, which brought in an improvement of only 2.4% in the fiber's crystallinity. The SEM images showed defibrillation and fibril separation in the treated fibers. These factors increased the roughness and the contact surface of the fibrils, which contributed to a better mechanical anchorage of the fibers to the polymer matrix. Due to all these factors, although the alkaline treatment substantially modified the fibers, there were no significant disparities in the mechanical properties of the composite.

Keywords: composites, poliester, natural fibers, curaua, alkaline treatment

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Diagrama esquemático dos processos envolvidos no aproveitamento integral das fibras de curauá	4
Figura 2. Classificação geral das fibras vegetais	5
Figura 3. Ilustração do modelo de parede celular com complexo lignocelulósico	7
Figura 4. Esquema de uma fibro-célula de uma fibra vegetal com dimensões aproximadas.....	8
Figura 5. Secção transversal de células da fibra vegetal	9
Figura 6. Formação da cadeia de celulose pela união de unidades β -D-glucose	10
Figura 7. Esquema idealizado de uma microfibrila de celulose.....	11
Figura 8. Representação esquemática da hemicelulose.....	12
Figura 9. Unidades monoméricas usualmente presentes na lignina: para-hidroxifenila; guaiacila; siringila	14
Figura 10. Classificação hierárquica de compósitos sintéticos e naturais.....	15
Figura 11. Lâminas com reforços variados.....	16
Figura 12. Bromélia de curauá, seu fruto e folha e suas fibras expostas ao ar para secagem.....	20
Figura 13. Fluxograma esquemático da metodologia empregada na primeira parte do trabalho	27
Figura 14. Fluxograma esquemático da metodologia empregada na segunda parte do trabalho	28
Figura 15. Dimensões dos corpos de prova de tração e flexão [mm].....	33
Figura 16. Aspecto da resina e das fibras separadas para a confecção dos corpos de prova	34
Figura 17. Aspecto da mistura das fibras com a resina e catalisador	35
Figura 18. Aspecto do molde preenchido antes da cura	35
Figura 19. Aspecto dos moldes preenchidos e cobertos com os tecidos <i>breather</i> e <i>peel ply</i>	36

Figura 20. Aspecto do sistema com peças encaixadas sobre os moldes para prensá-los.....	36
Figura 21. Aspecto do sistema sob vácuo, envolto pela <i>vacuum bag</i> e selado com <i>tacky tape</i>	37
Figura 22. Aspecto visual as fibras <i>in natura</i> e após tratamento alcalino	39
Figura 27. Espectro de FTIR das fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas	41
Figura 23. Curvas TGA e DTG para fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas	43
Figura 24. Curva de pirólise da hemicelulose, celulose e lignina	45
Figura 25. Curvas DSC para fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas.....	46
Figura 26. Difrátogramas de raios X para as fibras <i>in natura</i> e tratadas	47
Figura 28. Micrografias das fibras de curauá <i>in natura</i> com aumento de 200x, <i>in natura</i> : 1500x, tratadas: 200x e tratadas: 1500x	49
Figura 33. Curvas TGA e DTG para a resina poliéster Arazyn 14.0 sem reforço e reforçada com fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas	51
Figura 34. Curva DSC para a resina poliéster Arazyn 14.0 sem reforço e reforçada com fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas	52
Figura 35. Micrografias com aumento de 100x dos compósitos reforçados com fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas.....	54
Figura 36. Micrografias dos compósitos reforçados com fibras de curauá <i>in natura</i> com aumento de 300x, <i>in natura</i> : 2000x, tratadas: 300x e tratadas: 2000x.....	55
Figura 33. Curvas do teste de tração para os compósitos reforçados com fibras <i>in natura</i>	57
Figura 34. Curvas do teste de tração para os compósitos reforçados com fibras tratadas	57
Figura 35. Curvas do teste de flexão para os compósitos reforçados com fibras <i>in natura</i>	58
Figura 36. Curvas do teste de flexão para os compósitos reforçados com fibras tratadas	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Vantagens e desvantagens das fibras vegetais quando aplicadas em compósitos	6
Tabela 2. Propriedades mecânicas da celulose e de outros materiais de reforço.....	12
Tabela 3. Comparação das propriedades de polímeros termoplásticos e termorrígidos	17
Tabela 4. Propriedades físicas do poliéster Arazyn 14.0 curado à 25°C, sem reforço, com pós-cura de 2 horas à 80°C.....	19
Tabela 5. Composição química da fibra de curauá <i>in natura</i>	21
Tabela 6. Propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras vegetais	22
Tabela 7. Composição química das fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas [%m/m]...40	
Tabela 8. Principais estágios de decomposição térmica para as fibras obtidos a partir da análise das curvas de TGA e DTG.....	44
Tabela 9. Principais estágios de decomposição térmica da resina poliéster Arazyn 14.0 sem reforço e reforçada com fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas obtidos a partir da análise das curvas de TGA e DTG.....	50
Tabela 10. Principais parâmetros obtidos com os ensaios de tração e flexão dos compósitos	56
Tabela 11. Propriedades mecânicas de compósitos de resina poliéster insaturado reforçados com fibras curtas <i>in natura</i> orientadas aleatoriamente	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CEAPAC: Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária

DRX: Difração de raios x

DSC: Calorimetria diferencial exploratória

DTG: Análise termogravimétrica derivada

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FGA: Faculdade UnB Gama

FTIR: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

PP: Polipropileno

TGA: Análise termogravimétrica

UnB: Universidade de Brasília

LISTA DE SÍMBOLOS

%m/m: concentração percentual massa por massa

%m/v: concentração percentual massa por volume

%v/v: concentração percentual volume por volume

%X_c: percentual de cristalinidade

Å: ångström (10^{-10} m)

µm: micrômetro

ρ: densidade

σ_r: limite de resistência à tração

°C: grau Celsius

cP: centipoise

E_A: módulo de elasticidade axial

E_T: módulo de elasticidade transversal

g: grama

g/cm³: grama por centímetro cúbico

GPa: giga pascal

h: hora

J: joule

m: metro

mg: miligrama

min: minuto

mL: mililitro

MPa: mega pascal

N₂: gás nitrogênio

NaClO₂: clorito de sódio

NaOH: hidróxido de sódio

nm: nanômetro

Tg: temperatura de transição vítrea

Tm: temperatura de amolecimento

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 BIOMASSA VEGETAL E SUA UTILIZAÇÃO NO BRASIL.....	3
2.1.2 Aproveitamento integral da biomassa através de biorrefinarias.....	4
2.2 FIBRAS VEGETAIS COMO REFORÇO EM COMPÓSITOS	5
2.2.1 Estrutura celular das fibras vegetais	6
2.2.2 Composição química das fibras vegetais	10
2.2.2.1 Celulose.....	10
2.2.2.2 Hemicelulose	12
2.2.2.3 Lignina	13
2.3 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS	14
2.3.1 Matrizes poliméricas termofixas	16
2.3.1.1 Poliéster como matriz	18
2.3.2 Fibras de curauá como reforço em compósitos	20
2.4 TRATAMENTO ALCALINO DAS FIBRAS	22
2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DOS COMPÓSITOS ...	24
2.6 PONTOS FORTES	26
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	27
3.1 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS.....	28
3.1.1 Tratamento alcalino e homogeneização das fibras com KOH.....	28
3.1.2 Caracterização química.....	29
3.1.2.1 Determinação do teor de lignina	29
3.1.2.2 Determinação do teor de holocelulose	30

3.1.2.3 Determinação do teor de alfacelulose	31
3.1.3 Caracterização da composição por FTIR	31
3.1.4 Caracterização térmica por TGA e DSC	32
3.1.5 Caracterização da cristalinidade por DRX.....	32
3.1.6 Caracterização morfológica por MEV	32
3.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	33
3.2.1 Obtenção dos corpos de prova de compósitos	33
3.2.2 Caracterização mecânica.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS.....	39
4.1.1 Caracterização química.....	39
4.1.2 Caracterização térmica	42
4.1.3 Caracterização da cristalinidade	47
4.1.4 Caracterização morfológica.....	48
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	50
4.2.1 Caracterização térmica	50
4.2.2 Caracterização morfológica.....	53
4.2.3 Caracterização mecânica.....	56
5. CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1 INTRODUÇÃO

A atual competitividade de mercado impulsionou a procura por materiais mais eficientes que fornecessem uma alternativa aos materiais classicamente utilizados. A partir disso, iniciaram-se esforços para combinar as propriedades de dois ou mais materiais diferentes – geralmente materiais de reforços aplicados a uma matriz – produzindo os chamados materiais compósitos. Os compósitos oferecem uma solução ideal para cada aplicação e tomam gradativamente mais espaço na indústria e em seus produtos de modo que, atualmente, é incomum encontrar um produto composto por várias partes (como automóveis, eletrodomésticos ou até mesmo aparelhos celulares) que não possuam nenhum material compósito em sua constituição (NETO e PARDINI, 2006).

Visando à diminuição de impactos ambientais negativos, pesquisas envolvendo materiais de origem natural têm ganhado grande destaque pois são abundantemente disponíveis, facilmente obtidos e de baixo custo, além de apresentarem alta resistência específica e causarem pouca abrasão em equipamentos e moldes. Nesse sentido, as fibras naturais vêm se mostrando uma alternativa equiparável às sintéticas, e apresentam um grande potencial de aplicação como reforço em materiais compósitos para a indústria automobilística, na área de revestimento interno de automóveis, ônibus e caminhões (MOTHÉ e ARAUJO, 2004). Montadoras de veículos apresentam interesse neste tipo de material para a substituição de algumas peças para que deixem de ser um problema ambiental no final da vida útil de um carro e para tornar o veículo mais leve (ERENO, 2004).

Diversos tratamentos podem ser aplicados às fibras naturais para melhorar o desempenho mecânico do compósito e contornar algumas desvantagens, como a baixa compatibilidade com matrizes poliméricas. O tratamento alcalino com hidróxido de potássio, KOH, pode promover melhor aderência reforço/matriz por ancoramento mecânico, além de extrair uma porção de hemicelulose das fibras, componente que pode ser reaplicado na produção de outros materiais (BELTRAMI, SCIENZA e ZATTERA, 2014). Desta maneira, todos os componentes das fibras são aproveitados integralmente: a porção celulósica pode ser aplicada como reforço em um compósito

enquanto a hemicelulose extraída pode formar um novo polímero. Este complexo refino da biomassa constitui um conceito de biorrefinaria.

1.1 OBJETIVOS

Obtenção de compósitos de matriz polimérica termofixa reforçados com fibras de curauá tratadas com KOH e *in natura* e estudo do efeito do tratamento das fibras nas propriedades mecânicas e térmicas dos materiais obtidos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Efetuar a caracterização química e física de fibras de curauá tratadas com KOH e *in natura* para se conhecer efeito do tratamento sobre as características das fibras.

Implementar estas fibras como reforço em um material compósito de matriz termofixa e estudar a influência do tratamento das fibras nas propriedades mecânicas do material a partir da caracterização mecânica, térmica e morfológica dos compósitos obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA VEGETAL E SUA UTILIZAÇÃO NO BRASIL

De uma maneira geral, todo tipo de matéria e resíduo derivado de plantas e animais, sejam aquáticos ou terrestres, cuja composição primária é carbono, hidrogênio e oxigênio são conhecidos como biomassa. O termo aplica-se a toda fração biodegradável de produtos e resíduos da agricultura, da floresta e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos (SANTOS, 2009).

Ao contrário da energia dos combustíveis fósseis, a biomassa é renovável e não contribui para o acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera terrestre. Todo CO₂ liberado durante o uso da biomassa é absorvido novamente durante o processo de fotossíntese para sua formação. Os maiores consumidores de energia da biomassa são os países em desenvolvimento, nos quais a participação na matriz energética pode chegar a 40% (SOUZA, SORDI e OLIVA, 2002).

O setor agrícola já utiliza boa parte desses materiais para produção de energia. O percentual não utilizado, entretanto, ainda representa um problema socioeconômico complexo, agravado pela heterogeneidade destes materiais de natureza lignocelulósica (TEIXEIRA, 2015).

A biomassa vegetal é de elevado interesse como matéria-prima para biorrefinarias no Brasil pois as florestas brasileiras são certificadas como cultivos sustentáveis (frequentemente realizados em áreas degradadas, não competindo por terras destinadas aos cultivos agrícolas de alimentos) e devido aos produtos florestais nacionais apresentarem alta produtividade durante todo o ano, não estando sujeitos a influências sazonais (NALI, RIBEIRO e HORA, 2016).

O Brasil conta com uma área florestal plantada equivalente a 0,9% do território nacional, responsável pelo abastecimento de 91% de toda a madeira produzida para fins industriais no país, a qual gera produtos como a celulose, papéis, pisos laminados, painéis compensados, móveis, demais produtos sólidos de madeira, carvão vegetal e outras biomassas para fins energéticos (NALI, RIBEIRO e HORA, 2016).

2.1.2 Aproveitamento integral da biomassa através de biorrefinarias

O aproveitamento integral da biomassa pode ser obtido por meio da implantação de uma biorrefinaria. O complexo refino da biomassa é de destaque no cenário global devido às tendências de utilização de matérias-primas renováveis, menos poluentes e que minimizem a dependência de fontes fósseis (SOUTO, CALADO e JUNIOR, 2015).

O conceito de biorrefinarias está associado à utilização de matéria-prima derivada da biomassa, tais como materiais lignocelulósicos, para a fabricação de produtos de maior valor agregado, como combustíveis, energia e químicos. A maioria das biorrefinarias atuais concentram sua atuação na valorização da celulose e hemicelulose, denominados de plataformas de açúcares básicos (SOUTO, CALADO e JUNIOR, 2015).

Uma ideia similar de valorização da biomassa será aplicada no presente trabalho: a porção celulósica, resíduo da extração da hemicelulose das fibras de curauá, será aplicada como reforço em uma matriz polimérica, enquanto a hemicelulose extraída será transformada em filme no trabalho de Roldi-Oliveira, 2017, Figura 1.

Este conceito é análogo ao atualmente utilizado pelas refinarias petroquímicas, as quais fabricam múltiplos produtos a partir do petróleo bruto (SOUTO, CALADO e JUNIOR, 2015).

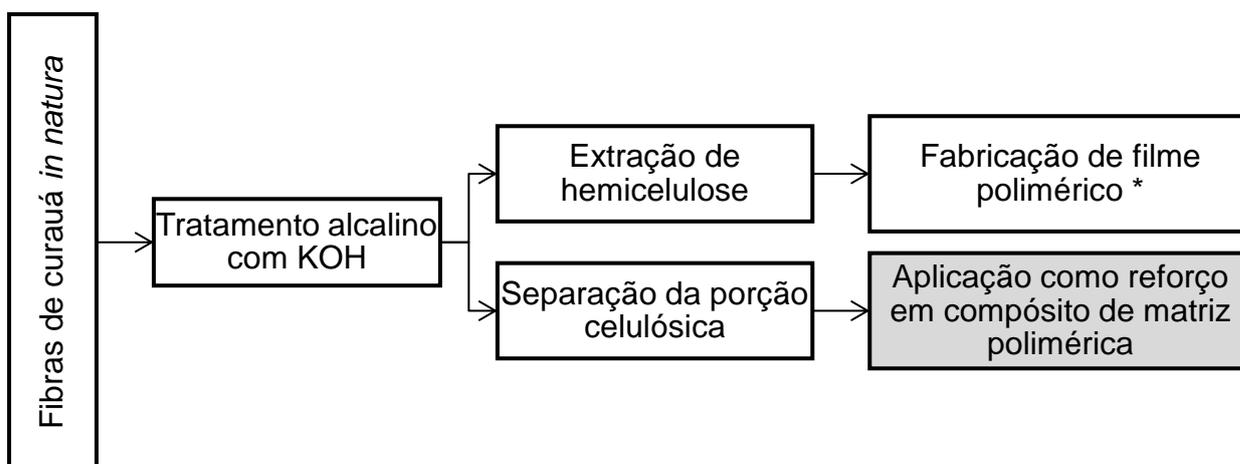


Figura 1. Diagrama esquemático dos processos envolvidos no aproveitamento integral das fibras de curauá

* Trabalho de (ROLDI-OLIVEIRA, 2017)

2.2 FIBRAS VEGETAIS COMO REFORÇO EM COMPÓSITOS

A partir da biomassa vegetal, as fibras são de especial interesse para a aplicação como reforços em materiais compósitos. As fibras vegetais (ou lignocelulósicas) são classificadas conforme sua origem na estrutura da planta: das sementes, do caule, das folhas ou dos frutos (SANTOS, 2010).

As fibras de curauá, utilizadas no presente trabalho, são provenientes das folhas de uma planta monocotiledônea, assim como as fibras de sisal (também amplamente utilizadas como reforço em compósitos), como se pode observar na Figura 2.

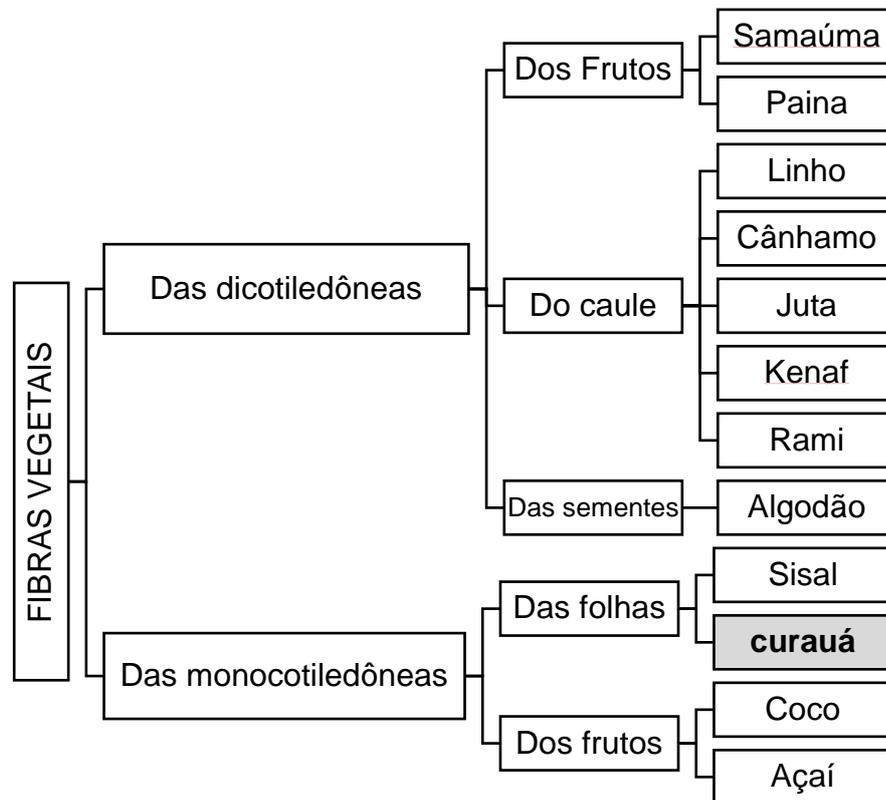


Figura 2. Classificação geral das fibras vegetais (SANTOS, 2010)

As propriedades mecânicas de uma fibra vegetal dependem da espécie e idade da planta, da umidade relativa, da forma como a fibra é extraída da planta e do local de onde o vegetal (de onde as fibras serão extraídas) se origina (SANTOS, 2010). As

propriedades mecânicas dos materiais compósitos são influenciadas não somente pela qualidade da fibra, mas também pelas suas propriedades químicas ou até mesmo por sua topografia superficial (NETO e PARDINI, 2006).

Analisando as informações apresentadas na Tabela 1, a qual lista as principais vantagens e desvantagens das fibras vegetais quando comparadas às fibras sintéticas na aplicação em compósitos, percebe-se a importância da escolha da fibra, pois este é um dos quesitos que irão determinar um produto final de boa qualidade.

Tabela 1. Vantagens e desvantagens das fibras vegetais quando aplicadas em compósitos (NETO e PARDINI, 2006; TOMCZAK, 2010; HOLANDA, 2013)

Fibras Vegetais	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Abundantes, de baixo custo, facilmente obtidas e manuseadas • Baixa massa específica • Boas propriedades específicas • Causam pouca abrasão em equipamentos e moldes 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de processamento não pode exceder 200°C • Baixa estabilidade dimensional e considerável variabilidade nos atributos mecânicos • Elevada sensibilidade a efeitos ambientais e mudanças de temperatura e de umidade • Podem sofrer mudanças significativas em sua composição devido à influência do solo no período da colheita, processamento após a colheita e localização no corpo da planta.

2.2.1 Estrutura celular das fibras vegetais

As propriedades macroscópicas da fibra são provenientes principalmente da organização da parede celular, de forma que as escalas nano e microestrutural sejam

particularmente relevantes para a formulação de aproximações sobre os aspectos biomecânicos (SANTOS, 2010).

As fibras lignocelulósicas são estruturas alongadas de seção transversal vazada e arredondada, cujos principais componentes são a celulose, a hemicelulose e a lignina, além de outros compostos com baixa massa molar, como ácidos graxos, pectina, entre outros. Segundo Goldstein (1991), a parede celular pode ser comparada a um plástico reforçado com fibras, apresentando fibrilas de celulose cristalina incorporadas a uma matriz amorfa de polissacarídeos não celulósicos (a hemicelulose e a pectina), como ilustrado na Figura 3.

A microfibrila de celulose tem cerca de 10 a 25 nm de diâmetro e comprimento indeterminado; é composta de 30 a 100 moléculas de celulose que se unem paralelamente por meio de ligações de hidrogênio, formando um arranjo ordenado, responsável por sua cristalinidade. A lignina é uma substância amorfa, presente nas plantas vasculares, cuja função é conferir rigidez, impermeabilidade e resistência, e está associada à parede celular (GLÓRIA e GUERREIRO, 2006).

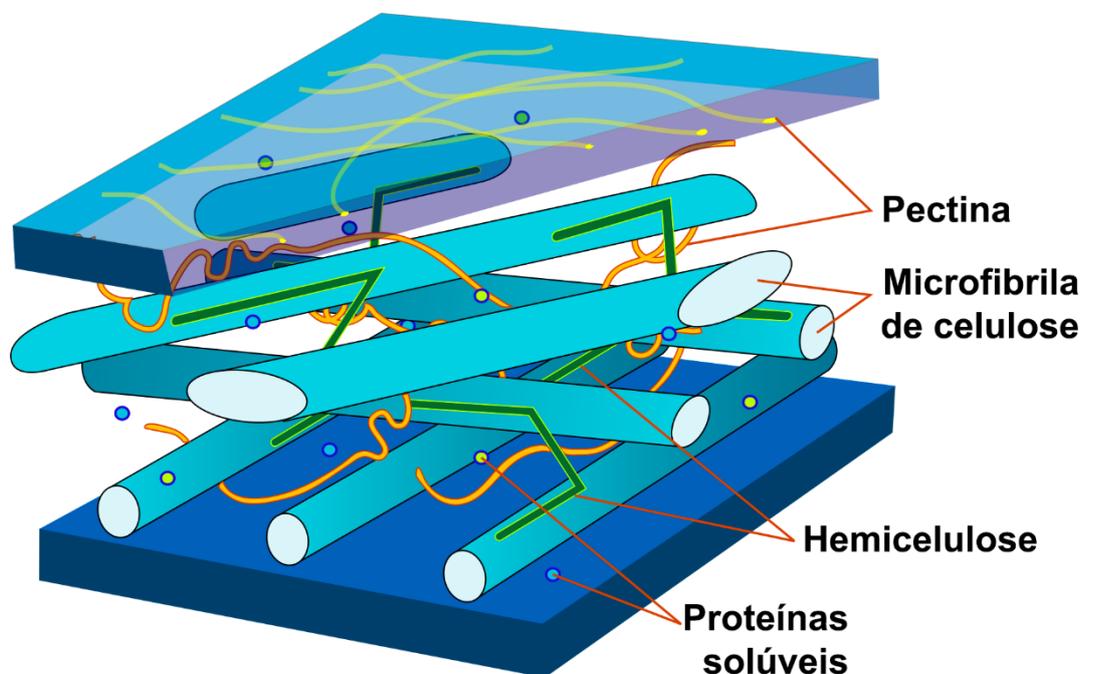


Figura 3. Ilustração do modelo de parede celular com complexo lignocelulósico (imagem de domínio público)

As microfibrilas de celulose estão presentes em cada camada sob a forma de espiral com ângulos de inclinação variáveis que exercem influência sobre o desempenho mecânico da fibra (IZQUIERDO, 2011).

A Figura 4 apresenta um esquema de uma célula individual, ou macroestrutura. É possível observar as camadas primária e secundária, sendo esta última dividida em três subcamadas (S1, S2 e S3). A camada primária, mais externa, apresenta uma estrutura reticulada, assim como a camada secundária S1. A camada secundária S2 é a de maior espessura e de maior teor de celulose, possui microfibrilas orientadas segundo um ângulo θ em relação ao eixo longitudinal da célula, em espiral. A camada secundária S3, mais interna, também possui microfibrilas em forma de espiral (IZQUIERDO, 2011).

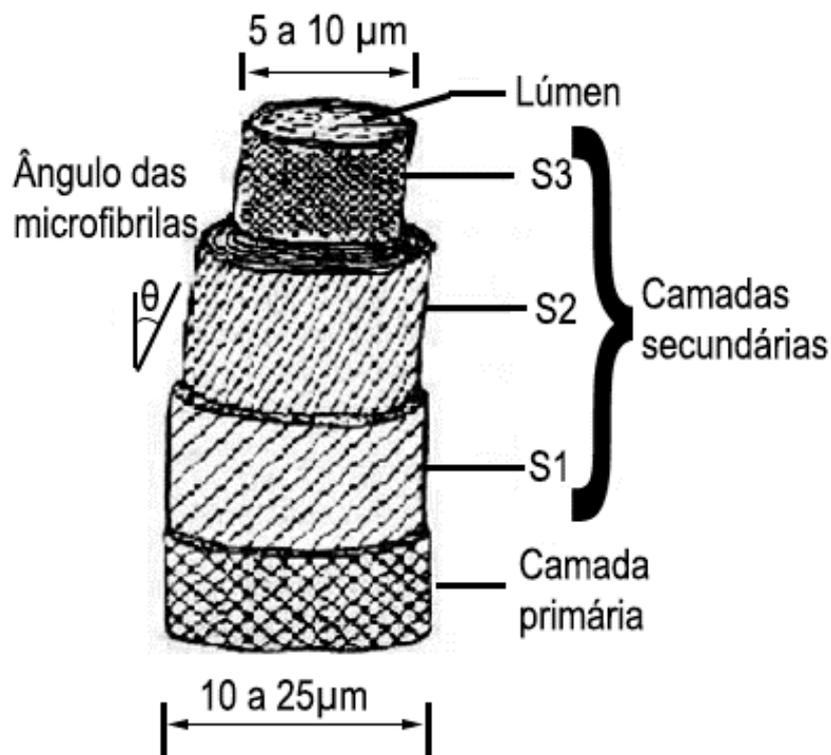


Figura 4. Esquema de uma fibro-célula de uma fibra vegetal com dimensões aproximadas (adaptado de Izquierdo, 2011)

A região central da fibra apresenta uma cavidade denominada lúmen, pela qual substâncias agressivas costumam penetrar, o que causa degradação dos

componentes da fibra (IZQUIERDO, 2011). Quando em compósitos, pode ainda ocorrer cristalização nessa cavidade central e demais vazios das fibras, causando enrijecimento do reforço e sua conseqüente fragilização.

As diversas células que compõem a fibra ou macrofibras encontram-se aglomeradas pela lamela intercelular, composta de hemicelulose, pectina e, principalmente, lignina (IZQUIERDO, 2011). A Figura 5 ilustra, esquematicamente, a secção transversal do aglomerado de células da fibra vegetal.

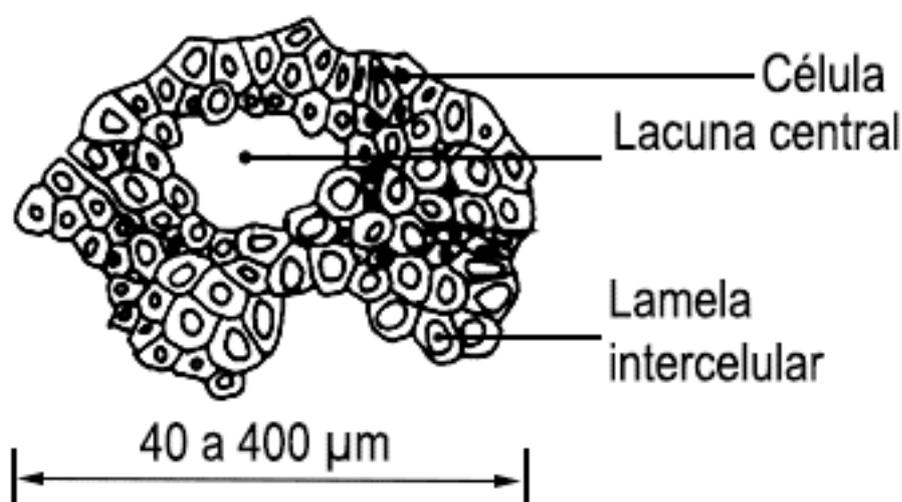


Figura 5. Secção transversal de células da fibra vegetal (adaptado de Izquierdo, 2011)

As fibras vegetais também são constituídas por pequenas porcentagens de extrativos, proteínas, amido, materiais inorgânicos, pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras, graxas, entre outros, dependendo de sua polaridade e solubilidade (MONTE, 2009; KUMAR, OBRAI e SHARMA, 2011; COELHO, 2007; TOMCZAK, 2010).

Materiais lignocelulósicos (vegetais) *in natura*, devido às suas propriedades, não admitem fácil acesso aos seus componentes. Vários fatores comprometem a hidrólise dos resíduos lignocelulósicos, como a porosidade do material, a cristalinidade da celulose e os elevados conteúdos de lignina e hemicelulose (COELHO, 2007).

2.2.2 Composição química das fibras vegetais

2.2.2.1 Celulose

Um dos principais componentes das fibras vegetais é a celulose (responsável pela resistência mecânica), presente na parede celular do tecido vegetal, e a hemicelulose, conjunto de polissacarídeos integrados à celulose. A combinação de celulose e hemicelulose é chamada de holocelulose (SANTOS, 2008; KUMAR, OBRAI e SHARMA, 2011).

A celulose é o polissacarídeo mais abundante da natureza, e a molécula orgânica mais abundante do planeta com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas. Sua cadeia é formada por unidades de β -glicose (Figura 6), formando um polímero de alto peso molecular (300.000 a 500.000 g/mol). É o principal componente da parede celular das fibras vegetais, apresenta estrutura linear e alto grau de polarização. É constituída por um único tipo de unidade de açúcar com fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$ (SANTOS, 2008; SANTOS, 2006; SILVA, HARAGUCHI, *et al.*, 2009).

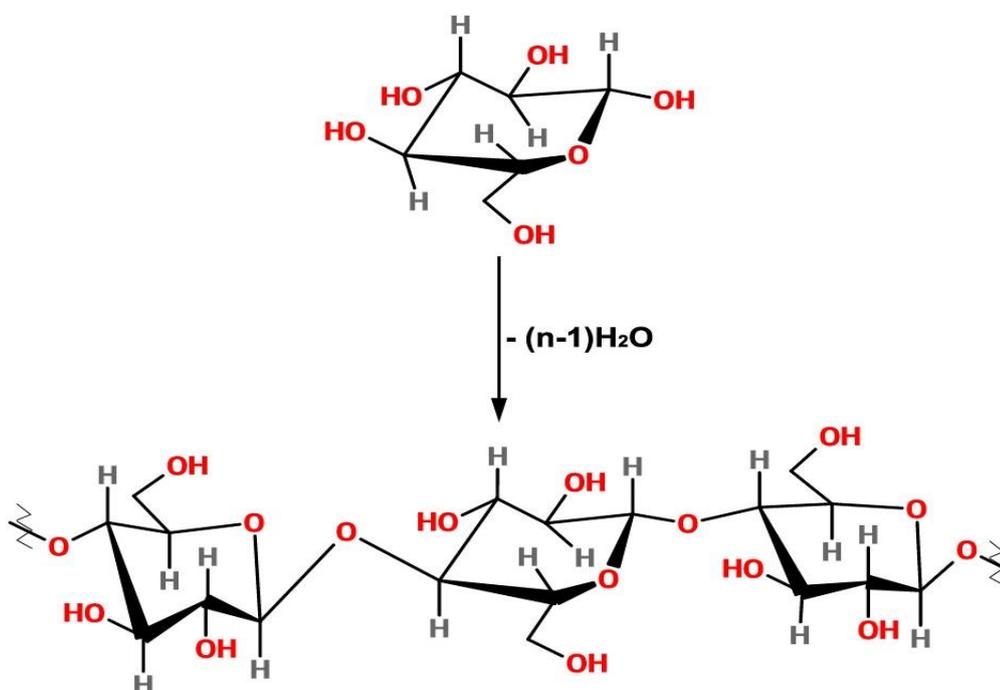


Figura 6. Formação da cadeia de celulose pela união de unidades β -D-glicose (SANTOS, 2008)

As cadeias nas paredes celulares das plantas são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões nitidamente cristalinas. A unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que resultam na forte interação entre suas moléculas. Medidas de difração de raios X indicam, entretanto, que a estrutura apresenta regiões amorfas a cada 600 Å de celulose cristalina (SANTOS, 2008).

As ligações intramoleculares auxiliam na manutenção da rigidez da cadeia de celulose, enquanto que as intermoleculares conservam as cadeias rígidas e compactas. Sua alta cristalinidade torna a celulose completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (COELHO, 2007; SANTOS, 2008; BENINI, 2011).

Microfibrilas de celulose possuem regiões amorfas e cristalinas (Figura 7). A celulose cristalina possui módulo de elasticidade axial maior que Kevlar e suas propriedades mecânicas estão no mesmo âmbito que de outros materiais de reforço, como se pode observar na Tabela 2. Devido a essas características, fibras vegetais com altos índices de celulose cristalina são de grande interesse para a aplicação como reforço em materiais compósitos visto que são altamente resistentes e pouco densas, produzindo materiais leves e tenazes (MOON, MARTINI, *et al.*, 2011).

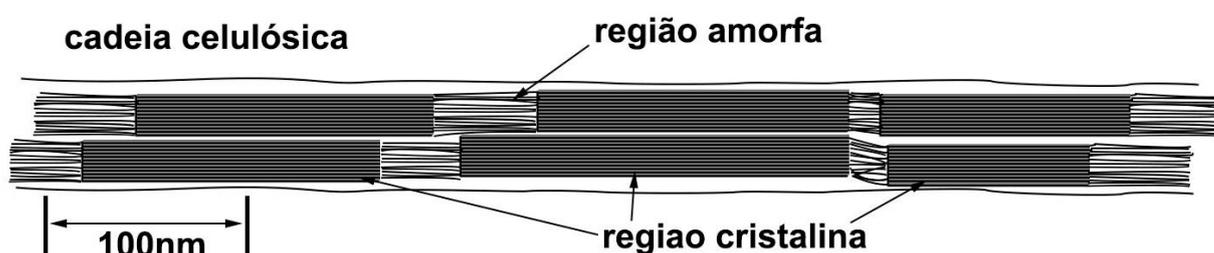


Figura 7. Esquema idealizado de uma microfibrila de celulose (MOON, MARTINI, *et al.*, 2011)

Tabela 2. Propriedades mecânicas da celulose e de outros materiais de reforço (MOON, MARTINI, *et al.*, 2011; SANTOS, 2010)

Material	ρ (g cm⁻³)	σ_f (GPa)	E_A(GPa)	E_T(GPa)
<i>Fibra de Kevlar-49</i>	1,4	3,5	124 ~ 130	2,5
<i>Fibra de Carbono</i>	1,8	1,5 ~ 5,5	150 ~ 500	-
<i>Fibra de Vidro-E</i>	2,55	2,4	73	-
<i>Nanotubos de Carbono</i>	-	11 ~ 63	270 ~ 950	0,8 ~ 30
<i>Cabo de Aço</i>	7,8	4,1	210	-
<i>Nanowhiskers de Boro</i>	-	2 ~ 8	250 ~ 360	-
Celulose Cristalina	1,6	7,5 ~7,7	110 ~220	10 ~50

ρ = densidade, σ_f = limite de resistência à tração,

E_A = módulo de elasticidade axial, E_T = módulo de elasticidade transversal

2.2.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose também é constituída por polissacarídeos, mas se difere da celulose devido à presença de unidades de diferentes tipos de açúcares (como xilose, galactose e arabinose), de cinco ou seis átomos de carbono com elevado número de ramificações, Figura 8. Assim, o termo hemicelulose não designa um composto químico definido, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, cada um possuindo propriedades específicas. É amorfa e não confere resistência mecânica às fibras (SANTOS, 2008).

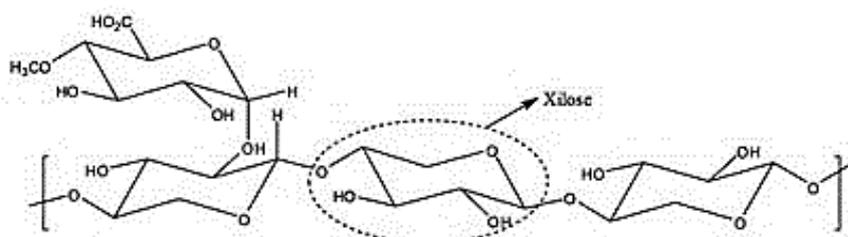


Figura 8. Representação esquemática da hemicelulose (SANTOS, QUEIRÓZ, *et al.*, 2012)

Outra diferenciação é o grau de polimerização, que é de 10 a 100 vezes menor que o da celulose. A hemicelulose também é bastante hidrofílica, sendo solúvel em álcali e facilmente hidrolisada em ácidos (KUMAR, OBRAI e SHARMA, 2011).

A hemicelulose pode ser extraída da biomassa vegetal, renovável, de baixo custo e é acessível mundialmente. Devido à sua habilidade de formar uma cadeia macromolecular densa, com baixa mobilidade e com ótimas propriedades de barreira ao oxigênio, a hemicelulose apresenta uma boa característica de barreira a gases, o que lhe torna de especial interesse na aplicação como embalagem em filme. Sua utilização como embalagem em filme promove a melhor utilização de recursos naturais e diminuição de resíduos de embalagens não degradáveis (EGÜÉS, ECEIZA e LABIDI, 2013).

2.2.2.3 Lignina

As ligninas conferem elevada rigidez ao vegetal, atuam como ligante entre fibrilas e não são convertidas em açúcares fermentescíveis. São moléculas amorfas, altamente complexas, cujo polímero é formado principalmente por unidades aromáticas de fenilpropano. Por ser um constituinte em abundância no mundo, as ligninas são obtidas em larga escala como subproduto da indústria de papel, cujo principal aproveitamento ainda é como fonte de energia, pela queima em caldeiras de recuperação (SANTOS, 2008).

A hemicelulose e a lignina juntas formam uma matriz em torno da celulose, e assim penetram nos espaços vazios entre as moléculas de celulose na região amorfa, contribuindo com o aumento na rigidez do vegetal (COELHO, 2007). É formada por três unidades distintas da família do éter fenil (Figura 9) e a proporção destes compostos resulta em diferentes tipos de lignina. É insolúvel em água e sua arquitetura, bem como sua complexidade química, não só dificultam o seu isolamento, mas também sua plastificação (BENINI, 2011).

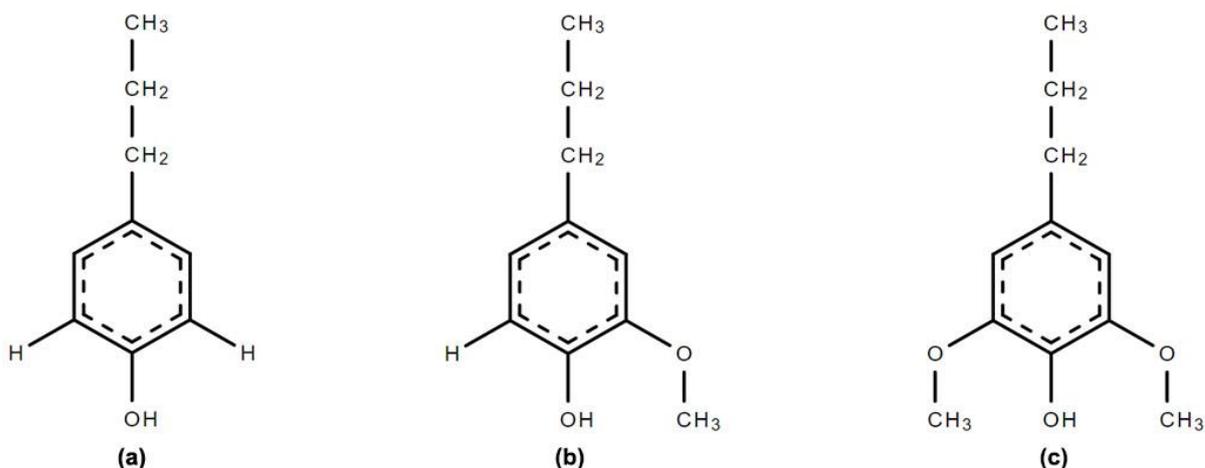


Figura 9. Unidades monoméricas usualmente presentes na lignina: para-hidroxifenila (a); guaiacila (b); siringila (c) (BENINI, 2011)

2.3 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS

A combinação de dois materiais de composição e/ou fase diferentes gera um novo material, denominado compósito, que pode representar uma solução mais eficiente do que os materiais simples tradicionalmente adotados. Para que um material seja classificado como compósito, seus componentes devem ser perfeitamente identificáveis após a mistura (SANTOS, 2006).

Dentre os materiais compósitos, aqueles com reforços fibrosos têm despertado grande interesse na indústria de diversos setores, como a automotiva, aeronáutica, aeroespacial, farmacêutica, construção, metalúrgica, mecânica e outras (SANTOS, 2006).

A história da utilização de compósitos reforçados com fibras tem mais de 3000 anos. De acordo com Êxodo 25:6, os egípcios usavam palha para reforçar tijolos de barro. Além disso, existem evidências de que há cerca de 5000 anos foram utilizadas fibras de asbesto e crina de cavalo para reforçar potes de argila e materiais cimentados. Os persas já utilizavam as fibras associadas ao solo para construções de habitações, resultando em paredes com bom isolamento térmico e boa aparência estética (IZQUIERDO, 2011).

Os elementos básicos são matriz e reforço. A matriz é a fase contínua de um compósito e é um constituinte fundamental que tem como objetivo manter a coesão das fibras, protegê-las do meio envolvente e do dano durante o manuseio, distribuir o carregamento e distribuí-lo entre as fibras restantes em caso de ruptura (ALMEIDA, 2012).

A interface fibra-matriz é de extrema importância pois garante que ocorra uma adequada transferência dos esforços entre o reforço e a matriz. Além de absorver parte das solicitações, reforços fibrosos impõem obstáculos à propagação de trincas (IZQUIERDO, 2011).

Em um contexto bem amplo, os compósitos podem ser divididos em naturais (que se formam naturalmente, como a madeira) e sintéticos (NETO e PARDINI, 2006). Pode-se classificar os compósitos pelo tipo de matriz ou tipo e arranjo dos reforços existentes, como apresenta a Figura 10.

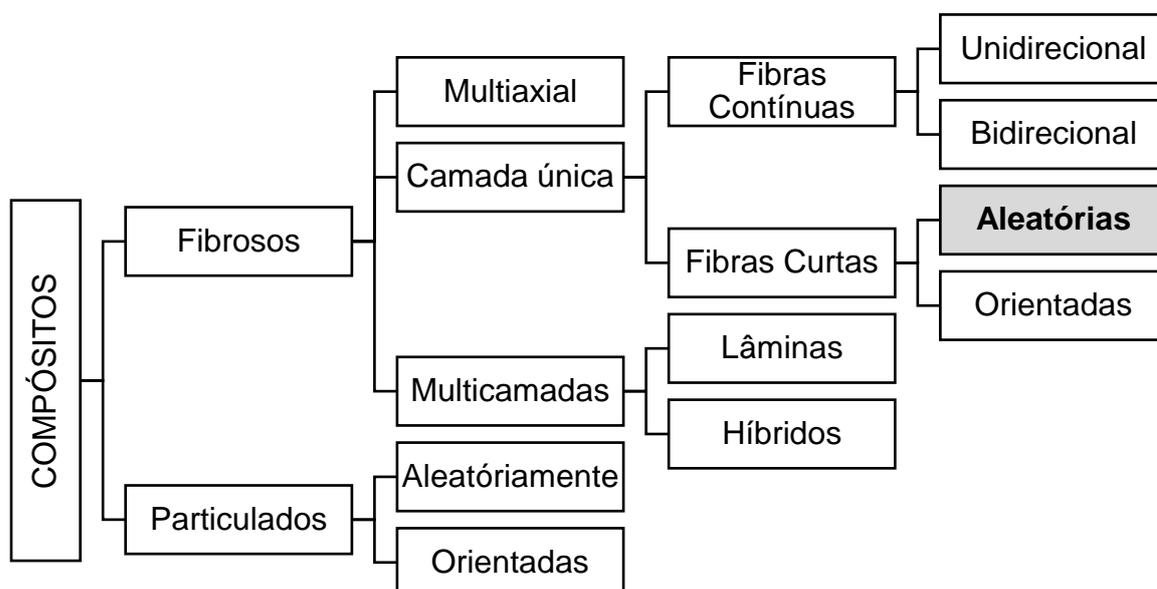


Figura 10. Classificação hierárquica de compósitos sintéticos e naturais (NETO e PARDINI, 2006)

Os reforços em um compósito podem ser fibrosos ou particulados. Reforços fibrosos podem ser dispostos em feixes paralelos entre si ou em multidireções, em

multicamadas ou em camadas isoladas (lâminas). Compósitos multicamadas podem ser subdivididos em compósitos laminados e compósitos híbridos. Já os compósitos com camadas isoladas podem ser então subdivididos em compósitos com fibras contínuas ou fibras curtas (NETO e PARDINI, 2006).

Os compósitos obtidos com fibras contínuas podem apresentar reforço uni ou multidirecional. Nestes casos, o material é moldado de forma que, em cada camada de compósito, a fase de reforço é contínua e dotada de uma orientação preferencial. Na Figura 11 observa-se uma esquematização de (a) fibras contínuas unidirecionais; (b) fibras contínuas bidirecionais; (c) fibras curtas aleatórias; e (d) uma manta contínua. A direção da seta indica o esforço de tração uniaxial longitudinal (NETO e PARDINI, 2006).

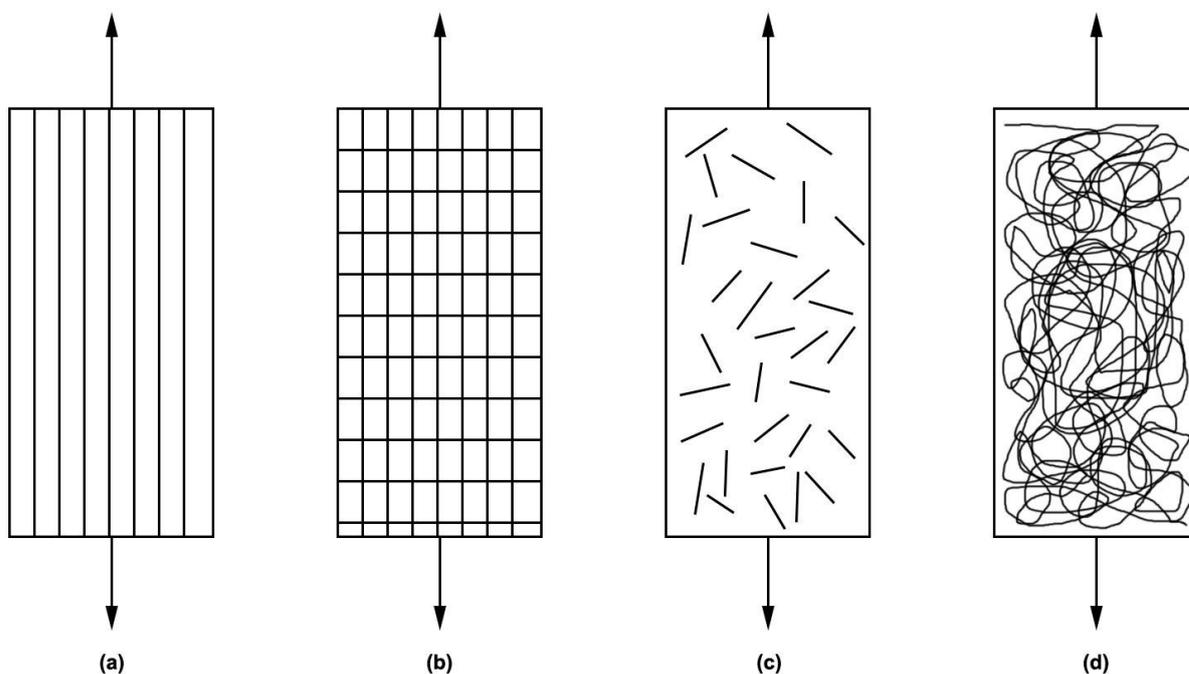


Figura 11. Lâminas com reforços variados (NETO e PARDINI, 2006)

2.3.1 Matrizes poliméricas termofixas

Em compósitos, as matrizes podem ser de três tipos: cerâmicas, metálicas ou poliméricas. Atualmente, os compósitos mais comuns são os de matriz polimérica

(epóxi, poliéster, poliuretano, polipropileno, entre outras), devido à sua versatilidade de formulação e facilidade de processamento. Estes compósitos são utilizados vastamente nas indústrias automotiva, naval e aeroespacial, passando por aplicações militares, construção civil e até mesmo na confecção de materiais esportivos (RAMIRES, 2010; MILANI, 2015).

Matrizes poliméricas podem ser subdivididas em termorrígidas (termofixas), termoplásticas e elastômeros (borrachas). A principal diferença entre estas está no comportamento característico quando aquecidas: termoplásticas são capazes de serem moldados várias vezes devido à característica de se tornarem fluidos sob ação da temperatura e em seguida se solidificarem quando há um decréscimo de temperatura. Já as termorrígidas não se tornam fluidas devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (SANTOS, 2006; RAMIRES, 2010). A Tabela 3 compara as principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos.

Tabela 3. Comparação das propriedades de polímeros termoplásticos e termorrígidos (SANTOS, 2006)

<i>Termoplásticos</i>	Termorrígidos
<i>Reciclável mecanicamente</i>	Não reciclável mecanicamente
<i>Tempo ilimitado de armazenamento</i>	Tempo limitado de armazenamento
<i>Alta viscosidade quando fundido</i>	Baixa viscosidade durante o processamento
<i>Baixa resistência à fluência</i>	Alta resistência à fluência
<i>Temperatura de uso limitada à T_g e T_m</i>	Alta resistência térmica
<i>Baixa estabilidade térmica e dimensional</i>	Alta resistência dimensional

As resinas termofixas (ou termorrígidas) são polímeros compostos de macromoléculas altamente ligadas umas às outras, o que resulta em um material

infusível e insolúvel em solventes comuns (MANRICH, FRATTINI e ROSALINI, 1997; ODIAN, 1991).

A reação de cura nas resinas termorrígidas é um processo complexo, definido como sendo uma mudança irreversível nas propriedades físicas e químicas de uma determinada formulação resina/catalisador causada por uma reação química (COSTA, REZENDE e PARDINI, 1999). Esta reação faz com que ligações químicas ancorem uma cadeia à outra, provocando resistência a movimentos rotacionais ou vibracionais em altas temperaturas (STEVENS, 1999; CALLISTER, 2002).

Após passar pela cura, esta classe de polímeros forma uma estrutura semelhante a uma rede tridimensional que não pode ser desfeita por uma simples adição de calor (MANRICH, FRATTINI e ROSALINI, 1997; ODIAN, 1991). Somente aquecimento excessivo pode provocar alguma alteração no polímero, causando degradação do material (STEVENS, 1999; CALLISTER, 2002).

2.3.1.1 Poliéster como matriz

As resinas de poliéster são uma família de polímeros formados a partir da reação de ácidos e glicóis, que dão origem a moléculas de cadeia longas e lineares. Dependendo do tipo do ácido empregado, o poliéster pode ser saturado ou insaturado (NETO e PARDINI, 2006).

Os poliésteres saturados são obtidos a partir da reação entre um diol e um diácido saturado, resultando em um produto termoplástico, cuja cadeia molecular é composta apenas por ligações simples entre átomos de carbono (NETO e PARDINI, 2006).

Os poliésteres insaturados são obtidos a partir de diácidos insaturados, um diácido saturado e um diol, resultando em um termofixo, cuja cadeia molecular é composta por ligações simples e duplas entre os átomos de carbono. Inicialmente encontra-se no estado líquido e solidifica-se formando uma estrutura termofixa irreversível após a adição de um catalisador (CAVALCANTI, 2006).

Dentre as matrizes poliméricas utilizadas para a produção de compósitos, a matriz de poliéster tem se destacado devido às suas propriedades desejáveis mecânicas (PEREIRA, 2016).

A matriz polimérica utilizada neste trabalho será a Arazyn 14.0, uma resina de poliéster insaturado com alto índice de fluidez, baixa reatividade e alta molhabilidade em mantas, rovings e tecidos (ARAASHLAND, 2007).

Segundo AraAshland, 2007, a Arazyn 14.0 líquida possui:

- Viscosidade Brookfield (25°C) entre 150 cP e 190 cP;
- Densidade aproximada de 1,1 g/cm³;
- Gel Time (25°C) entre 20 e 25 minutos;
- Intervalo pico de no máximo 12 minutos;
- Pico exotérmico entre 120°C e 140°C;
- Índice de acidez (em solução) de no máximo 30 mg KOH/g de resina;
- Aspecto límpido;
- Cor (curada) castanha;
- Teor de sólidos de no mínimo 55%.

A Tabela 4 apresenta os valores típicos das propriedades mecânicas da resina Arazyn 14.0 curada à 25°C, sem reforço, com pós-cura de 2 horas à 80°C.

Tabela 4. Propriedades físicas do poliéster Arazyn 14.0 curado à 25°C, sem reforço, com pós-cura de 2 horas à 80°C (ARAASHLAND, 2007)

Teste	Valores
Resistência à Tração	56 MPa
Módulo na Tração	2,8 GPa *
Alongamento	2%
Resistência à Flexão	108 MPa
Módulo na Flexão	5,4 GPa *
Temperatura de Distorção Térmica	65°C

* Calculados a partir dos valores de tensão e deformação fornecidos

Para o processo de cura, será utilizado o catalisador DEMELOX 14.0, sendo este uma mistura de Peróxidos Cetônicos, usado principalmente em processos de infusão. Uma de suas características principais é a não alteração da viscosidade inicial da resina por período suficiente para que todo o molde seja preenchido (ALMEIDA).

2.3.2 Fibras de curauá como reforço em compósitos

As fibras de curauá podem originar materiais mais leves do que as fibras sintéticas quando adicionadas como reforço em polímeros. O curauá (*Ananas erectifolius*) é uma bromélia, cultivada às margens dos rios da Amazônia paraense, que em sua folha produz uma fibra de alta resistência (MOTHÉ e ARAUJO, 2004).

As folhas do curauá são rígidas e eretas, possuem superfície plana e com espinhos (Figura 12a) e seus frutos, semelhantes à um abacaxi (Figura 12b), não são consumidos por serem muito fibrosos. As fibras são extraídas de suas folhas e expostas ao ar para secagem (Figura 12c) e são muito utilizadas na indústria devido a sua resistência, maciez, leveza e reciclabilidade (ROSSA, 2012).

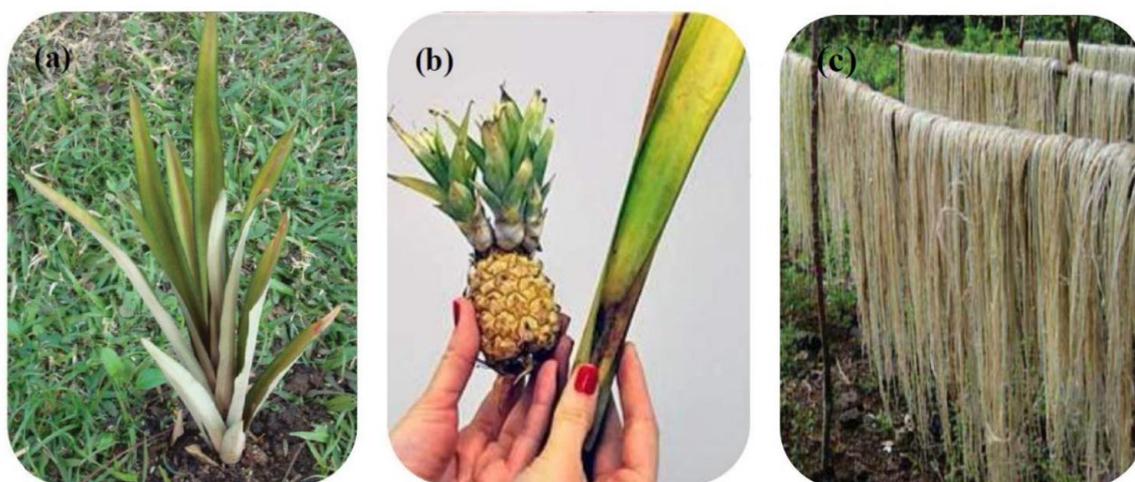


Figura 12. Bromélia de curauá (a), seu fruto e folha (b) e suas fibras expostas ao ar para secagem (c) (ROSSA, 2012)

Os processos que envolvem a seleção, lavagem e secagem das fibras são de extrema importância pois influenciam significativamente em suas propriedades mecânicas (ROSSA, 2012).

Fibras vegetais são bastante heterogêneas pois sua composição depende de fatores como o tipo do solo, condições climáticas, fertilizantes utilizados, tipo de colheita, das folhas, dos frutos ou do caule dos vegetais (SANTOS, 2006). As faixas de valores esperados para os componentes químicos das fibras de curauá *in natura* são apresentados na Tabela 5 e demonstram o alto teor celulósico destas fibras, o que lhes conferem elevada resistência mecânica.

Tabela 5. Composição química da fibra de curauá *in natura* (ROSSA, 2012; CORRÊA, 2010; MATTOSO, PESSAN, *et al.*, 2009)

Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Umidade (%)
70,25 - 73	10 – 18,31	7,0 – 9,3	2,1 - 8

Um dos fatores mais importantes para a escolha das fibras é a resistência mecânica por unidade de peso, conhecida como resistência mecânica específica. Enquanto fibras sintéticas, como as de vidro, possuem densidade aparente de aproximadamente 2,55 g/cm³, uma fibra vegetal como a de curauá possui densidade de aproximadamente 1,2 g/cm³, o que gera um material mais leve (SANTOS, 2010).

Comparando-se as propriedades físicas das fibras de curauá com outras fibras naturais, de acordo com a Tabela 6, observa-se que estas são altamente leves e resistentes. O curauá destaca-se pelo seu potencial na utilização em compósitos devido às suas elevadas propriedades mecânicas, podendo atuar como substituto das fibras sintéticas tradicionais usadas na confecção de freios e peças plásticas na indústria automotiva (TEIXEIRA, 2015). Veículos como o Fox e o Polo da Volkswagen já foram fabricados com peças reforçadas com fibras de curauá no teto, na parte interna das portas e na tampa do compartimento de bagagens (ERENO, 2004).

Tabela 6. Propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras vegetais (Santos N. S., 2010; Tomczak, 2010; Teixeira, 2015)

Fibra	Densidade (g/cm³)	Módulo de Young (GPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	de Alongamento (%)
Algodão	1,51	12,0	400	3,0 – 10,0
Juta	1,3 – 1,5	10,0 – 30,0	400 – 800	1,5 – 1,8
Rami	1,5	44,0	500	3,6 – 3,8
Linho	1,4	60,0 – 80,0	800 – 1.500	1,2 – 1,6
Sisal	1,3 – 1,5	9,4 – 38,0	511 – 700	2,0 – 7,0
Coco	1,15 – 1,2	4,0 – 6,0	106 – 220	3,0 – 47,0
Curauá	1,1 – 1,4	11,8 – 80,0	500 – 3.000	2,0 – 4,3
Abacaxi	1,4	34,5 – 82,5	413 – 1.627	0,8 – 1,6

2.4 TRATAMENTO ALCALINO DAS FIBRAS

Apesar da utilização de uma fibra vegetal resultar em um produto ou componente de menor peso (o que é particularmente interessante no caso da indústria automotiva), o uso de fibras naturais como reforço em compósitos se torna menos atrativo devido à falta de uma boa aderência interfacial, baixo ponto de fusão e pouca resistência à umidade das fibras. Alguns tratamentos, entretanto, podem alterar quimicamente a superfície destas, interrompendo o processo de absorção de umidade e aumentando sua rugosidade superficial (JUNIOR, NOVACK, *et al.*, 2012).

Existem diversos tipos de tratamentos, como mercerização, extração com solventes orgânicos, esterificação e o uso de agentes de acoplamento, como os silanos. Estes métodos normalmente são baseados no uso de reagentes que contenham grupos funcionais capazes de reagir e formar ligações químicas com os grupos hidroxila do material lignocelulósico enquanto mantém uma boa compatibilidade com a matriz (LOPES, 2009; JUNIOR, NOVACK, *et al.*, 2012).

Exemplos de tratamentos realizados em fibras são a acetilação e impregnação com licor pirolenhoso de fibras de sisal, caroá e curauá (LOPES, 2009), mercerização, extração com solventes orgânicos e esterificação de polpas de bambu (JUNIOR, NOVACK, *et al.*, 2012) e tratamento alcalino de fibras de juta (MERLINI, AL-QURESHI, *et al.*, 2012).

Neste trabalho, as fibras estudadas são coproduto de um tratamento alcalino com KOH realizado primariamente para a extração da hemicelulose. O tratamento alcalino, também chamado de mercerização, resulta na solubilização da hemicelulose e lignina presentes nas fibras, o que causa alterações no teor de cristalinidade das fibras. Este tratamento pode aumentar a rugosidade da superfície da fibra e melhorar a aderência mecânica (ALBINATE, PACHECO e VISCONTE, 2013; KALIA, KAITH e KAUR, 2009).

As fibras tratadas se aderem à matriz polimérica pelo mecanismo de ancoragem mecânica, promovida pelo maior contato físico entre os dois materiais (ALBINATE, PACHECO e VISCONTE, 2013; KALIA, KAITH e KAUR, 2009). O aumento da rugosidade da fibra pode ser atribuído ao rompimento da ligação de hidrogênio no grupo hidroxila (OH). Esta reação, descrita na equação 1, remove lignina, cera e óleos que formam uma camada que recobre a superfície externa da fibra, despolimeriza a celulose amorfa e remove grande parte da hemicelulose (BELTRAMI, SCIENZA e ZATTERA, 2014).



O aumento da adesão das fibras na matriz causado por um tratamento alcalino pode melhorar significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos, como observado por Beltrami *et al.* (2014), que obteve um aumento de 24% no módulo de elasticidade de resistência à tração para compósitos reforçados com fibras de curauá tratadas com solução de 5% de NaOH. Para soluções de 1% e 10% de NaOH, entretanto, Beltrami não observou alterações apreciáveis.

Apesar da melhoria da adesão fibra/matriz, a resistência mecânica da fibra pode ser significativamente reduzida dependendo da concentração de álcali utilizada,

fator que pode comprometer a resistência dos compósitos fabricados (BELTRAMI, SCIENZA e ZATTERA, 2014).

2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DOS COMPÓSITOS

A eficiência e o efeito do tratamento aplicado às fibras pode ser avaliada a partir de alguns métodos de caracterização, os quais são de suma importância para investigação das mudanças estruturais das fibras de curauá e das alterações nas propriedades mecânicas dos compósitos obtidos. Neste trabalho serão adotados os seguintes métodos:

a) Caracterização lignocelulósica das fibras por variação de massa: Este método fornece uma comparação entre o teor lignocelulósico das fibras *in natura* e tratadas, demonstrando quais de seus componentes foram atacados durante o tratamento. Os procedimentos descritos por Morais *et al.* (2010), adotados neste trabalho, possibilitam determinar o teor de cada componente da fibra vegetal a partir da aferição da massa seca das amostras antes e depois da aplicação de certos procedimentos, descritos no item 3.1.2.

b) Caracterização térmica das fibras e dos compósitos por Análise Termogravimétrica (TGA): Para as fibras, este método permite identificar modificações químicas e físicas ao se comparar as curvas de TGA e DTG das fibras *in natura* e tratadas e dos compósitos reforçados com estas. A amostra é submetida a uma programação pré-determinada e controlada de temperatura e a estabilidade térmica é aferida baseando-se no método da determinação da variação da massa em função da temperatura (MOTA, LUZ, *et al.*, 2005).

c) Caracterização térmica das fibras e dos compósitos por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): Este ensaio é complementar às análises de TGA e DTG, sendo outra maneira de se aferir o efeito do tratamento a que as fibras foram submetidas. É uma técnica de análise térmica na qual a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência – termicamente estável – é medida em função da temperatura. A amostra e o material de referência são submetidos a uma programação pré-determinada e controlada de temperatura. Neste trabalho utilizou-

se o DSC com fluxo de calor, onde a amostra e o material de referência são colocados em cápsulas idênticas e aquecidas por uma única fonte de calor (SILVA, PAOLA e MATOS, 2007).

d) Caracterização morfológica das fibras e dos compósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV: Estuda a microestrutura e morfologia da amostras, demonstrando como a área superficial das fibras e a adesão fibra/matriz foram afetadas pelo tratamento. Consiste na emissão de feixes de elétrons através de um filamento capilar de tungstênio, mediante a uma aplicação de diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV, permitindo a variação da aceleração dos elétrons e provocando o aquecimento do filamento. O eletrodo positivo do microscópio atrai fortemente os elétrons gerados, o que resulta em uma aceleração em direção ao eletrodo positivo. As imagens que são fornecidas pelo aparelho possuem um caráter virtual, já que o que é visualizado no monitor é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, e não da radiação de luz. As imagens produzidas pelo MEV podem gerar imagens com até 300.000 vezes de ampliação (DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA).

e) Caracterização da cristalinidade das fibras por difração de raios X (DRX): Este ensaio é frequentemente utilizado para a determinação de quantidades relativas de fase cristalina e amorfa e demonstrará como a cristalinidade das fibras foi afetada após o tratamento alcalino. Os raios X que incidem em um cristal interagem com os elétrons da rede cristalina, ocorrem então difrações e interferências construtivas e destrutivas. A difração é então analisada por um dispositivo que traça o desenho da rede cristalina (OTA, 2004).

f) Caracterização da composição das fibras por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): Esta análise permite o estudo da influência do tratamento sobre as fibras a partir da comparação da intensidade dos picos característicos dos espectros de infravermelho das fibras tratadas e *in natura*. O FTIR determina de forma qualitativa e quantitativa as características das ligações em moléculas orgânicas ou inorgânicas, visto que cada tipo de ligação química ou grupo funcional possui uma frequência de radiação de infravermelho característica (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2000).

g) Caracterização mecânica dos compósitos a partir de testes de tração e flexão: Estes ensaios são essenciais para aferir se o tratamento realizado sobre as fibras afetou o desempenho mecânico do compósito. É realizado com a aplicação da solicitação ao material sob condições controladas e com velocidade constante até a ruptura do corpo de prova. A deformação é acompanhada com a utilização de um extensômetro e a tensão é calculada a partir da razão entre a carga ou força e a área da seção transversal do corpo de prova (CANEVAROLO, 2002).

2.6 PONTOS FORTES

A partir da revisão bibliográfica apresentada, pode-se destacar os seguintes pontos fortes do presente trabalho:

- A biomassa vegetal é um recurso renovável, possui velocidade de renovação e capacidade de manutenção superior à sua velocidade de consumo. Além deste quesito, este estudo visa ao aproveitamento integral da biomassa, implantando um conceito de biorrefinaria.
- No que se refere a resistências mecânicas específicas, fibras naturais possuem uma grande vantagem sobre as sintéticas. Enquanto uma fibra sintética como a de vidro possui densidade aparente de aproximadamente $2,55 \text{ g/cm}^3$, uma fibra vegetal com módulo de elasticidade equiparável, como a de curauá, possui densidade de aproximadamente $1,2 \text{ g/cm}^3$, gerando um material final de menor peso.
- Fibras naturais são um recurso de baixo custo e de grande facilidade de obtenção. Quando comparadas a outras fibras naturais largamente utilizadas, como as de juta, sisal e linho, as de curauá apresentam boas propriedades mecânicas.
- O tratamento aplicado às fibras deve promover melhor adesão fibra/matriz, pois aumenta a área superficial fibras, o que favorece a ancoragem mecânica.

Dessa forma pode-se dizer que as fibras propostas como reforço em material compósito neste trabalho podem contribuir para o desenvolvimento de um produto de baixo custo, baixo impacto ambiental, baixa densidade e ótimas propriedades mecânicas, quando comparadas às fibras sintéticas.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho, as fibras de curauá *in natura* e a porção celulósica residual do tratamento alcalino para a extração de hemicelulose, descrito no item 3.1, serão caracterizadas quimicamente e aplicadas como reforço em compósitos. As fibras *in natura* têm comprimento de 80 cm e são provenientes de Santarém, no estado do Pará, cedidas pela CEAPAC.

O fluxograma da Figura 13 fornece uma descrição geral sucinta da metodologia adotada na primeira parte do trabalho, enquanto que o da Figura 14 descreve a metodologia da segunda parte, na qual fabricou-se materiais compósitos de matriz polimérica reforçados com as fibras de curauá *in natura* e tratadas para se estudar a influência deste tratamento nas propriedades mecânicas do material fabricado.

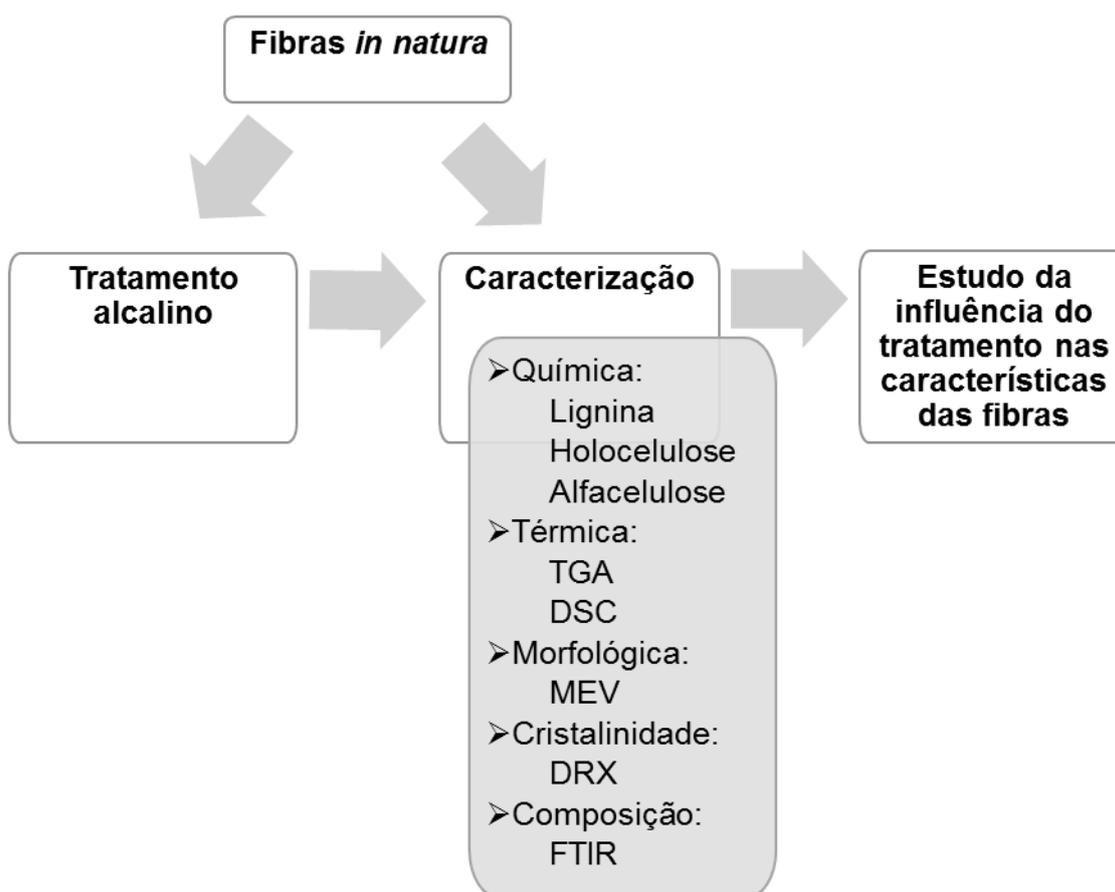


Figura 13. Fluxograma esquemático da metodologia empregada na primeira parte do trabalho

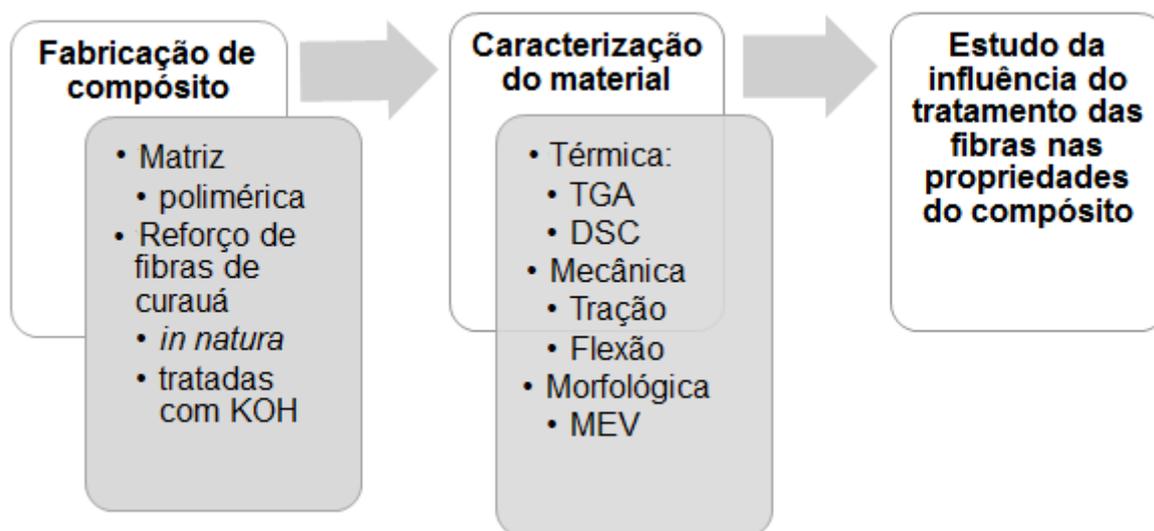


Figura 14. Fluxograma esquemático da metodologia empregada na segunda parte do trabalho

3.1 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

3.1.1 Tratamento alcalino e homogeneização das fibras com KOH

Seguiram-se os procedimentos descritos por Bahcegul *et al.* (2011). Cada amostra de 10 g de fibra de curauá *in natura*, foi inserida em 200 mL de água à temperatura ambiente com agitação magnética por uma hora para que ocorresse o inchamento das fibras (a umidade promove melhor absorção de KOH). Cada solução foi então filtrada e as fibras foram incubadas em 100 mL de solução de KOH em banho de óleo de silicone sobre o agitador magnético. Foram utilizadas concentrações de 10% e 20% (m/v) de KOH, temperatura ambiente e de 50°C, com duração de 3h e 5h, segundo o planejamento de Roldi-Oliveira, 2017.

Após este tratamento, a fração alcalina insolúvel (porção celulósica) foi separada por filtração, lavada três vezes com 200 mL de água destilada e seca em estufa a 60°C por 24 horas. Estas porções celulósicas são as amostras utilizadas no presente trabalho.

Com o intuito de promover melhor homogeneidade, as amostras tratadas foram submergidas em água destilada, em recipiente apropriado, e aquecidas em banho maria a 50°C por 2 horas (sendo agitadas a cada 15 minutos).

A solução foi filtrada e lavada com água destilada até pH neutro. As fibras foram então secas ao ar livre por 5 dias e posteriormente em estufa a 60°C por 24 horas.

Este tratamento e a seguinte homogeneização das amostras foram realizados no Laboratório de Tecnologias em Biomassa, Faculdade UnB Gama.

3.1.2 Caracterização química

As amostras utilizadas na caracterização química (teores de celulose, hemicelulose e lignina) foram preparadas em triplicata. Os processos para a caracterização foram empregados de acordo com Morais *et al.* (2010) e realizados no Laboratório de Tecnologias em Biomassa, Faculdade UnB Gama.

3.1.2.1 Determinação do teor de lignina

A lignina liga a hemicelulose com a celulose e promove a adesão e união entre as fibrilas das fibras. Para a sua caracterização, 17 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m) – resfriada em geladeira de 10°C a 15°C – e cerca de uma grama de amostra foram colocados em um almofariz. A mistura foi macerada cuidadosamente com um pistilo por 15 minutos, até que não houvesse mais partículas visíveis não solubilizadas, e posteriormente repousou por 24h.

A solução foi então transferida para um balão de 500 mL com a adição de 306 mL de água destilada (para diluir o ácido sulfúrico a 4%), com o cuidado de se transferir todo o material presente no almofariz.

O balão foi levado para uma manta de aquecimento e conectado a um condensador simples. O material foi aquecido por 4 horas, contadas a partir do início da ebulição da amostra.

Após o fim do tempo de refluxo, cessou-se o aquecimento e aguardou-se até que a solução atingisse a temperatura ambiente. A solução foi então lavada e filtrada até pH neutro, levada à estufa a 105°C por 24 horas e pesada.

O teor de lignina foi encontrado através da eq. 2:

$$TL\% = \frac{MFL - MF}{MA} \times 100\% \quad (2)$$

Onde MF é a massa do funil limpo e seco, MFL é a massa do funil mais a lignina secos, MA é a massa da amostra e TL é o teor de lignina.

3.1.2.2 Determinação do teor de holocelulose

A holocelulose é usada para designar os carboidratos totais presentes em uma célula vegetal, ou seja, a celulose em conjunto com a hemicelulose. O teor de hemicelulose pode ser determinado pelo cálculo da diferença entre a holocelulose e a alfacelulose de um material (MORAIS, ROSA e MARCONCINI, 2010).

Em um erlenmeyer de 500 mL adicionou-se cerca de três gramas da amostra, 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio (NaClO_2), 1 mL de ácido acético glacial com pureza maior ou igual a 99,85% e uma barra magnética. O erlenmeyer foi então tapado com uma rolha de silicone e inserido em banho de óleo de glicerina a 70°C com agitação magnética.

Adicionou-se mais 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial após uma hora de aquecimento e novamente após mais uma hora. A solução foi aquecida por mais três horas, totalizando um tempo total de aquecimento de cinco horas.

Finalizado o aquecimento, esperou-se que a solução atingisse a temperatura ambiente. O erlenmeyer foi então aberto sob um exaustor e inserido em um banho de gelo por 30 minutos.

Logo depois filtrou-se e lavou-se até pH neutro. O conjunto foi levado à estufa a 105°C por 24 horas e pesado. O teor de holocelulose foi encontrado através da eq. 3:

$$TH\% = \frac{MFH - MF}{MA} \times 100\% \quad (3)$$

Onde MF é a massa do funil limpo e seco, MFH é a massa do funil mais a holocelulose secos, MA é a massa da amostra e TH é o teor de holocelulose.

3.1.2.3 Determinação do teor de alfacelulose

A alfacelulose é a celulose não degradada, não se dissolve em solução aquosa a 17,5% (m/v) de hidróxido de sódio. A celulose degradada e a não degradada se diferem pelo tamanho da molécula e o número de resíduos de glicose presentes, que é maior na alfacelulose (MORAIS, ROSA e MARCONCINI, 2010).

Cerca de uma grama da holocelulose seca obtida anteriormente e 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5% (m/v) foram colocados em um almofariz. Aguardou-se dois minutos para o contato entre a solução e a celulose e então macerou-se o material por oito minutos.

A solução foi transferida para o funil com o cuidado de se remover todo o material do almofariz. A solução foi filtrada e lavada até pH neutro, seca em estufa a 105°C por 24 horas e pesada. O teor de alfacelulose foi encontrado através da eq. 4:

$$TA\% = \frac{MFA - MF}{MA} \times 100\% \quad (4)$$

Onde MF é a massa do funil limpo e seco, MFC é a massa do funil mais a alfacelulose secos, MA é a massa da amostra e TH é o teor de holocelulose.

3.1.3 Caracterização da composição por FTIR

A análise foi realizada com espectrofotômetro Nicolet iS10 da Thermo Scientific com acessório de reflectância difusa inteligente (*smart diffuse reflectance accessory*), disponível no Laboratório de Análise Instrumental, Faculdade UnB Gama. As amostras utilizadas haviam sido previamente secas em estufa a 60°C por 24 horas e em seguida colocadas em um dessecador até que alcançassem a temperatura

ambiente. A análise foi realizada na região de infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} com intervalos de 4 cm^{-1} e 128 scans.

3.1.4 Caracterização térmica por TGA e DSC

As técnicas de termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram empregadas na caracterização térmica das amostras. As análises foram realizadas em equipamento TA Instruments SDT Q600, disponível no Laboratório de Análise Instrumental, Faculdade UnB Gama.

Aproximadamente de 5 mg de amostra foram colocados em cadinhos de alumina e ensaiadas em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) com fluxo de 60 mL/min partindo da temperatura ambiente até 600°C, a uma taxa de 10°C/min.

3.1.5 Caracterização da cristalinidade por DRX

A técnica de Difração de Raios X, DRX, foi empregada na caracterização de cristalinidade das fibras *in natura* e tratadas. Utilizou-se um difratômetro RIGAKU ULTIMAV (disponível no Laboratório de DRX, Departamento de Geologia, UnB), em modo de reflexão com um ângulo incidente de 1,54 Å, radiação de $\text{CuK}\alpha$, ângulo de incidência 2θ variando de 5 a 50°, com velocidade de varredura de 3°/min.

O índice de cristalinidade ($\%X_c$) foi obtido pelo método empírico de Segal *et al.* (1959), o qual contabiliza a diferença entre a intensidade do pico cristalino, I_{002} , ($2\theta = 22,5^\circ$) e o halo amorfo (I_{am}), ($2\theta = 18^\circ$), conforme a eq. 5:

$$\%X_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (5)$$

3.1.6 Caracterização morfológica por MEV

A influência do tratamento alcalino sobre a superfície das fibras foi avaliada pelo intermédio de uma Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em amostras de fibras moídas e metalizadas em platina, realizada por um microscópio JEOL, modelo

JSM-7001F (disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, Departamento de Biologia, UnB), com tensão de aceleração de 15 kV e corrente de emissão de 81 μ A em aumentos de 10x a 2500x.

3.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.2.1 Obtenção dos corpos de prova de compósitos

Os moldes para a obtenção dos corpos de prova de tração e flexão (Figura 15) foram usinados na fresadora CNC Romi D 1000AP, com suas dimensões de acordo com as normas ASTM D638 (2003) e D790 (2003), respectivamente.

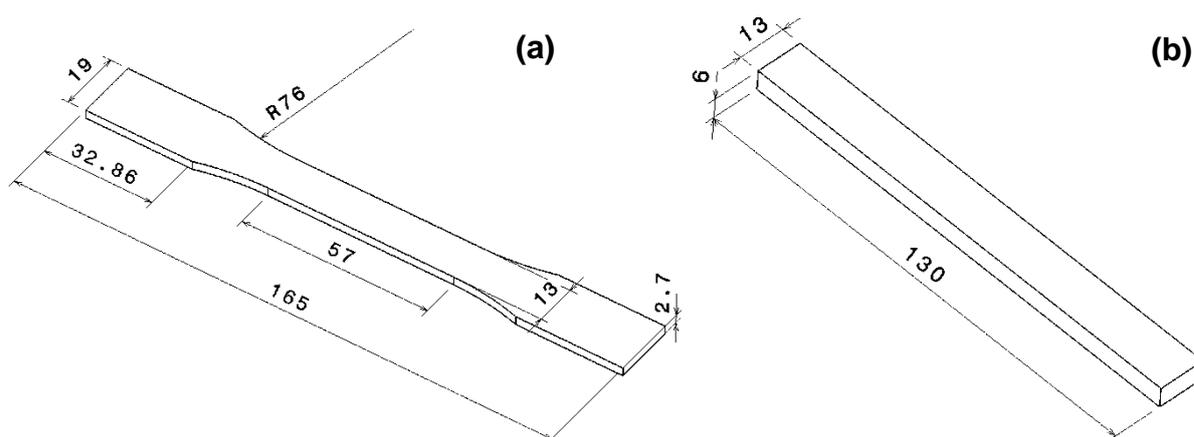


Figura 15. Dimensões dos corpos de prova de tração (a) e flexão (b) [mm]

Para se definir o percentual de fibras em relação à matriz e à massa final o corpo de prova, levou-se em consideração o volume ocupado para uma mistura trabalhável. Desta forma, chegou-se, experimentalmente, à proporção ideal de 10% de fibras por massa de compósito, com massa total de 12 g para os corpos de prova de tração e de 17 g para os de flexão.

Antes de se confeccionar os corpos de prova, as fibras foram secas em estufa a 60°C por 24h e em seguida colocadas em um dessecador até que alcançassem a temperatura ambiente. Todos os equipamentos e instrumentos utilizados foram higienizados com etanol 95%.

Foram pesados e separados 1,2 g e 1,7 g de fibra, 10,8 g e 15,3 g de resina e 162 µL e 224 µL de catalisador (utilizando-se uma micropipeta graduada) para os corpos de prova de tração e flexão, respectivamente. A quantidade de catalisador utilizada equivale a aproximadamente 1,8% em massa de resina (ARAASHLAND, 2007). Com o intuito de compensar o vazamento de resina pelo molde, foram adicionados mais 1g de resina e catalisador (em sua respectiva quantidade). O aspecto da resina e das fibras separadas são ilustrados na Figura 16.

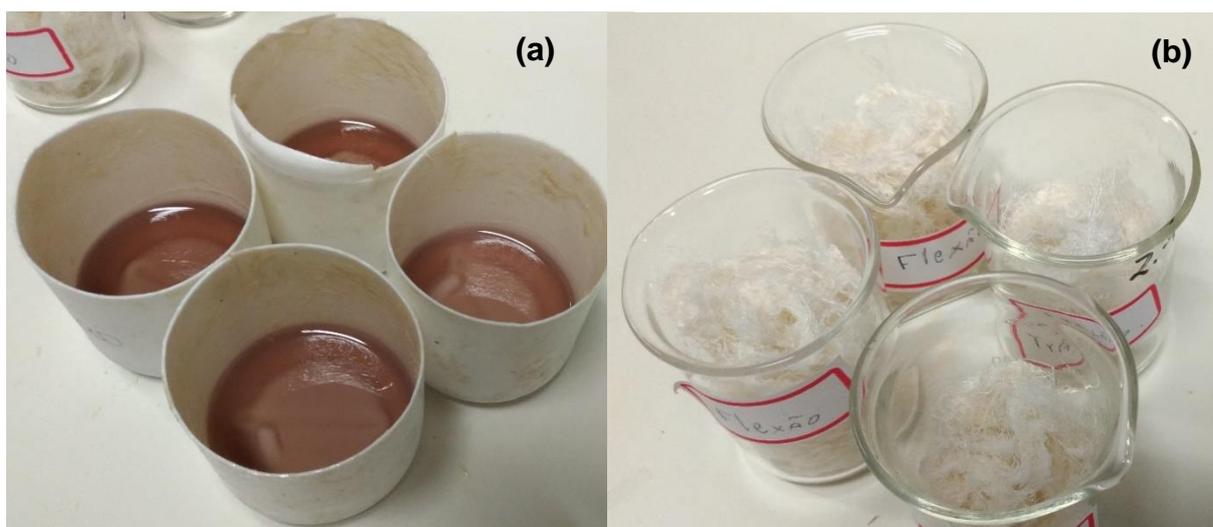


Figura 16. Aspecto da resina (a) e das fibras (b) separadas para a confecção dos corpos de prova

A resina e o catalisador foram misturados até formar uma mistura homogênea. Em seguida, as fibras foram adicionadas à mistura até o envolvimento completo das fibras pela resina (Figura 17).



Figura 17. Aspecto da mistura das fibras com a resina e catalisador

Após a mistura do catalisador com a resina, o restante do processo teve que ser realizado em menos de 25 minutos devido ao gel time (tempo para início do processo de cura) da resina (ARAASHLAND, 2007).

Previamente, encerou-se uma tábua de vidro com graxa de silicone, para facilitar o desmolde dos corpos de prova, posicionou-se uma camada de *peel ply* (tecido desmoldante) entre o molde e a tábua de vidro, colou-se os moldes na tábua de vidro com *tacky tape* (fita adesiva especial para esta aplicação), para evitar o vazamento da resina, e aplicou-se uma camada de graxa de silicone nas paredes do molde, também para facilitar o desmolde. As misturas foram então inseridas em seus respectivos moldes, (Figura 18).



Figura 18. Aspecto do molde preenchido antes da cura

Em seguida, foram colocados pedaços do tecido *breather* (respirador), para absorção do vazamento de resina, e do tecido *peel ply* sobre os moldes (Figura 19).



Figura 19. Aspecto dos moldes preenchidos e cobertos com os tecidos *breather* (setas amarelas) e *peel ply* (setas vermelhas)

Imediatamente após, peças foram encaixadas sobre os corpos de prova com o intuito de prensá-los e garantir suas espessuras (Figura 20).



Figura 20. Aspecto do sistema com peças encaixadas sobre os moldes para prensá-los

Por fim, todo o conjunto foi envolvido por uma *vacuum bag* (bolsa de vácuo) e selado com *tacky tape*, Figura 21. Uma pequena quantidade de *breather* foi adicionada ao final da mangueira da bomba de vácuo com o intuito de impedir que o *vacuum bag* tapasse a própria mangueira, o que impediria a saída de ar.



Figura 21. Aspecto do sistema sob vácuo, envolto pela *vacuum bag* e selado com *tacky tape*

Após 24h sob vácuo, os corpos de prova foram retirados do molde e foram retiradas as rebarbas com a utilização de uma mini retífica Dremel. Por fim, os corpos de prova passaram por um processo de pós-cura em estufa a 80°C por 2 horas.

3.2.2 Caracterização mecânica

Os ensaios de tração dos compósitos foram realizados de acordo com a norma ASTM D683 – 87b, em máquina Instron 8801, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais, Faculdade do Gama, Universidade de Brasília. A velocidade de ensaio foi de 0,2 mm/min.

Os ensaios de flexão, por sua vez, foram realizados de acordo com a norma ASTM D 790 – 86 em máquina EMIC DL 2000 no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul. Utilizou-se três pontos de apoio, vão de aproximadamente 100 mm e velocidade de 2,7 mm/min.

Anteriormente aos ensaios, realizou-se ao menos três medições de largura e altura da seção transversal dos corpos de prova com um micrômetro e os valores médios foram inseridos como parâmetros no software da máquina de testes.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e, para cada teste, foram utilizados cinco corpos de prova dimensionados segundo as normas citadas (Figura 15).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

Realizaram-se as caracterizações química, térmica e morfológica completas para as fibras *in natura* e tratadas. A comparação do aspecto visual das fibras, Figura 22, evidencia que o tratamento as deixou mais desagregadas e com tendência de formar aglomerados (Figura 22b).

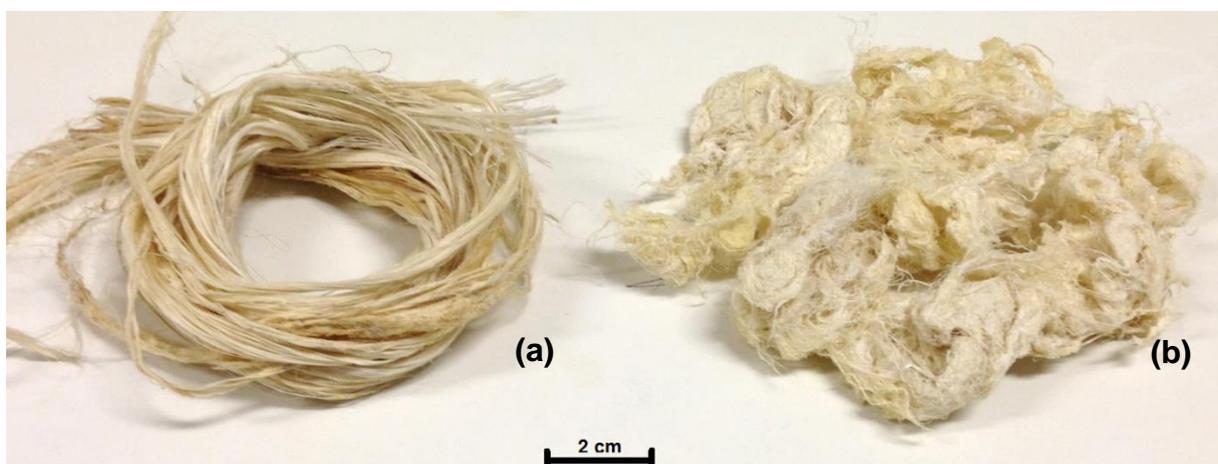


Figura 22. Aspecto visual as fibras *in natura* (a) e após tratamento alcalino (b)

4.1.1 Caracterização química

A partir dos resultados dos ensaios realizados para a caracterização lignocelulósica e para a obtenção dos espectros infravermelho das fibras *in natura* e tratadas, é possível aferir quais componentes das fibras foram afetados pelo tratamento.

Sabendo que holocelulose é a designação dos carboidratos totais presentes na célula vegetal – a celulose cristalina em conjunto com a amorfa (que inclui a hemicelulose) – e que alfacelulose é a designação da celulose cristalina (não degradada, insolúvel), pode-se encontrar os teores dos componentes químicos nas fibras, apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Composição química das fibras de curauá *in natura* e tratadas [%m/m]

	Celulose amorfa	Celulose cristalina	Lignina	Outros
<i>Fibras in natura</i> *	15,94 ± 1,39	65,68 ± 1,16	7,29 ± 0,80	11,52 ± 0,11
<i>Fibras tratadas</i>	16,79 ± 0,24	74,30 ± 0,21	4,28 ± 0,27	4,62 ± 0,25

* Fonte: Oliveira, 2016; Sousa, 2016

Os valores encontrados para os teores dos componentes das fibras *in natura* são condizentes com o que se esperava em comparação com a literatura, Tabela 5, com exceção da celulose cristalina, que apresentou valor cerca de 5% menor do que o reportado por outros autores. Por se tratar de uma fibra natural, sua composição pode sofrer variações significativas devido à influência do solo no período da colheita, processamento após a colheita e localização no corpo da planta (TOMCZAK, 2010), o que pode explicar a disparidade observada.

O componente em maior abundância nas fibras *in natura* é a celulose cristalina, a qual representa aproximadamente 66% da composição total. Após o tratamento, o teor de celulose cristalina subiu para cerca 74%. Este teor alto faz com que as fibras de curauá sejam bastante desejáveis para a aplicação como reforço em compósitos, pois é a celulose cristalina que promove a melhoria das propriedades mecânicas.

O teor de lignina das fibras foi reduzido em aproximadamente 30% após o tratamento alcalino para todas as amostras. Outra consequência do tratamento alcalino foi a retirada de componentes não celulósicos, impurezas, resinas, ceras e ácidos graxos da superfície das fibras, o que se traduz na diminuição do teor de componentes designados na Tabela 7 como “outros”.

Os espectros infravermelho das fibras obtidos por FTIR, apresentados na Figura 23, permitem determinar as características das ligações presentes nas moléculas, visto que cada tipo de ligação química ou grupo funcional possui uma frequência de radiação de infravermelho característica.

É esperado do tratamento alcalino o rompimento da ligação de hidrogênio no grupo hidroxila (OH), presente na estrutura da fibra, e a remoção de certa quantidade

de lignina, ceras e óleos da parte superficial da fibra, despolimerizando a porção amorfa da celulose (BELTRAMI, SCIENZA e ZATTERA, 2014). O KOH é uma base que interage preferencialmente com a hemicelulose do que com a lignina. A hemicelulose é solubilizada em concentrações baixíssimas de álcali enquanto a lignina sofre hidrólise básica (ALBINATE, PACHECO e VISCONTE, 2013).

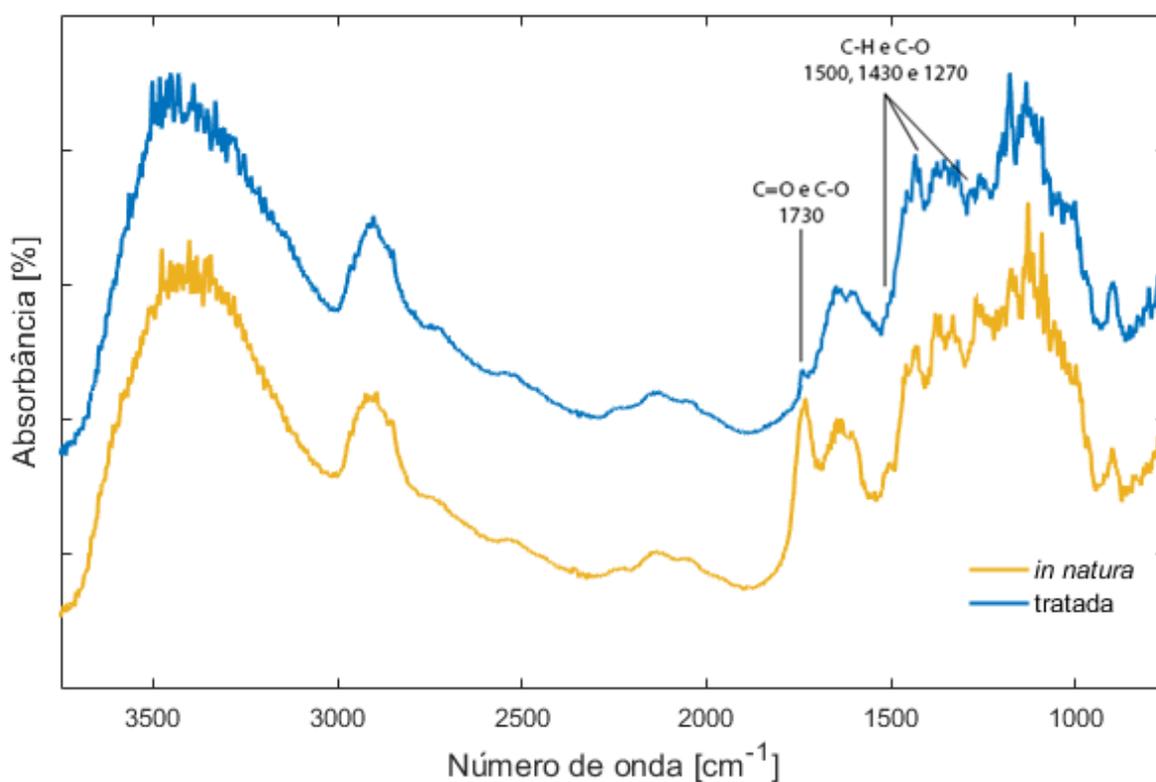


Figura 23. Espectro de FTIR das fibras de curauá *in natura* e tratadas

A partir do espectro de FTIR, é possível observar a remoção da lignina devido à ausência dos picos nas faixas de 1500 cm^{-1} e 1270 cm^{-1} e à diminuição da intensidade na banda de 1430 cm^{-1} . Essas bandas correspondem à vibração do anel benzênico e aos estiramentos das ligações C-H e C-O do grupo acetila da lignina (BELTRAMI, SCIENZA e ZATTERA, 2014; CORRÊA, 2010).

Também é possível observar remoção significativa de hemicelulose, devido principalmente à radical diminuição do pico na faixa de 1730 cm^{-1} , referente às ligações

C=O e C-O da hemicelulose (BELTRAMI, SCIENZA e ZATTERA, 2014; CORRÊA, 2010). Apesar desta observação e do fato de que a concentração mínima de KOH utilizada neste trabalho, 10% (m/v) (BAHCEGUL, TORAMAN, *et al.*, 2011), foi suficiente para a solubilização da hemicelulose (foram bem sucedidas as extrações de hemicelulose para todas as amostras tratadas), os resultados Tabela 7 apontam um maior teor de celulose amorfa (teor que inclui a hemicelulose) para as amostras tratadas do que para as *in natura*.

A partir destes resultados, inferimos que os teores de celulose amorfa nas fibras tratadas são evidência da existência de celulose inicialmente cristalina que sofreu degradação, provavelmente pelos tratamentos mais severos, visto que a hemicelulose (a qual geralmente representa a maioria do teor de celulose amorfa) foi comprovadamente extraída pelo tratamento.

É válido ressaltar, entretanto, as limitações do método utilizado para a caracterização lignocelulósica das fibras. A técnica caracterização lignocelulósica por variação de massa, desenvolvida por pesquisadores da EMBRAPA (MORAIS, ROSA e MARCONCINI, 2010), não fornece valores exatos de celulose e hemicelulose das fibras, sendo possível apenas a aferição das quantidades de componentes amorfos e cristalinos. Os resultados também podem ter sido influenciados significativamente pelos resíduos presentes nas fibras tratadas, evidenciados na caracterização térmica.

4.1.2 Caracterização térmica

A análise térmica por termogravimetria tem como objetivo avaliar a estabilidade térmica da amostra, bem como suas temperaturas de degradação. A Figura 24 apresenta as curvas TGA e DTG para as fibras de curauá *in natura* e tratadas. As principais observações termogravimétricas dessas curvas são apresentadas na Tabela 8.

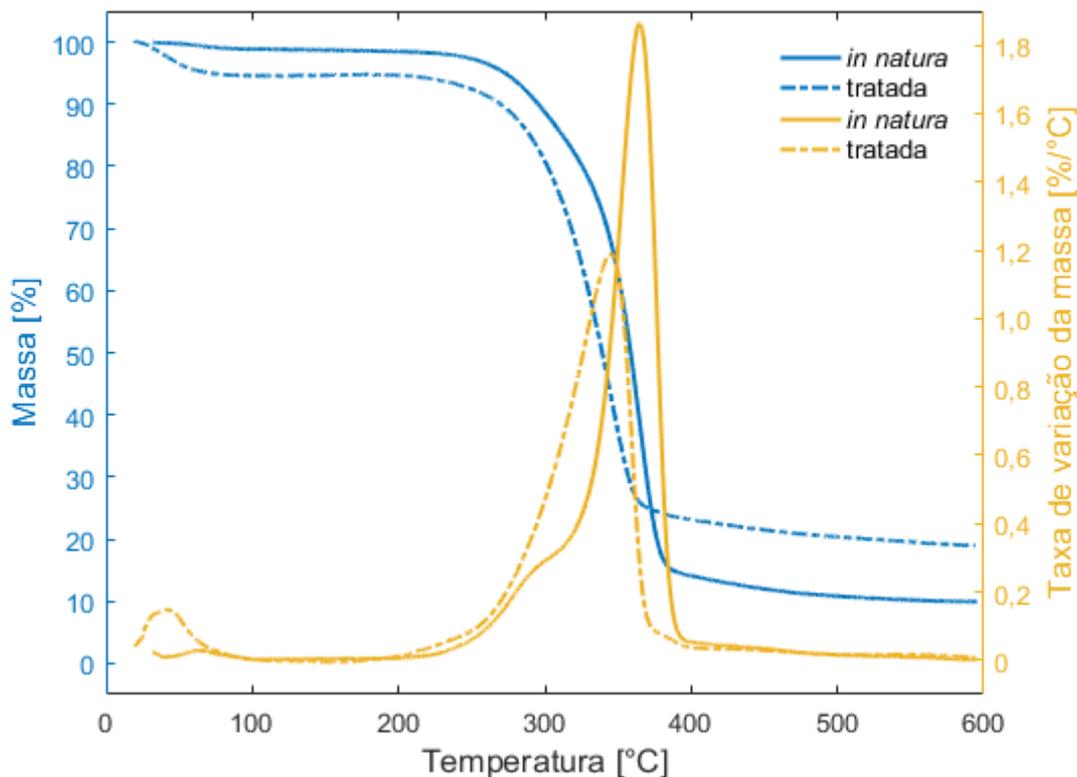


Figura 24. Curvas TGA e DTG para fibras de curauá *in natura* e tratadas

Pode-se observar que o comportamento das duas fibras foi similar durante o experimento, com divergências nas temperaturas e estágios de degradação, nas quantidades de resíduo final e nas estabilidades térmicas.

As fibras tratadas apresentaram uma diminuição de 30°C em sua estabilidade térmica quando comparadas às fibras *in natura*, com o início da degradação dos componentes das fibras ocorrendo a 200°C e 230°C, respectivamente, Tabela 8. O T_{pico} (pico da taxa de variação da massa) das fibras tratadas ocorre em 345°C a 1,18 %/°C, enquanto que os das fibras *in natura* ocorre em 365°C a 1,86 %/°C. Assim, apesar das fibras tratadas possuírem um pico de DTG menor que das fibras *in natura*, elas degradam mais rapidamente, atingindo a degradação total em 360°C contra os 380°C das fibras *in natura*.

A diminuição de 30°C na estabilidade térmica das fibras tratadas e sua degradação mais brusca estão relacionados à remoção da lignina, que pirolisa a

temperaturas mais altas. É possível citar que o tratamento com altas concentrações de KOH (até 20%) pode ter reagido não somente com a hemicelulose, mas também com a celulose, degradando-a (em menor escala), o que deixaria as fibrilas mais expostas. O tratamento também retirou a camada de ácidos graxos e ceras que recobrem a fibra, promovendo desfibrilação e menor coesão, que também contribuem para a menor estabilidade térmica.

Tabela 8. Principais estágios de decomposição térmica para as fibras obtidos a partir da análise das curvas de TGA e DTG

Amostra	1° estágio de degradação: umidade		2° estágio de degradação: hemicelulose		3° estágio de degradação: celulose		Estabilidade térmica (°C)	Resíduos (%)
	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)		
<i>In natura</i>	54	66	268	290	345	365	230	12,04
Tratada	30	43	-	-	303	345	200	28,03

Segundo Brebu & Vasile, 2010, os componentes das fibras (hemicelulose, celulose e lignina) degradam a temperaturas diferentes. A lignina começa sua degradação imediatamente e mantém uma taxa de degradação quase constante (devido aos seus diversos grupos funcionais oxigenados com diferentes estabilidades térmicas), seguido pela hemicelulose a 230°C e a celulose a 300°C (YANG, YAN, *et al.*, 2007; BREBU e VASILE, 2010). As curvas de pirólise da hemicelulose, celulose e lignina isoladas são visualizadas na Figura 25.

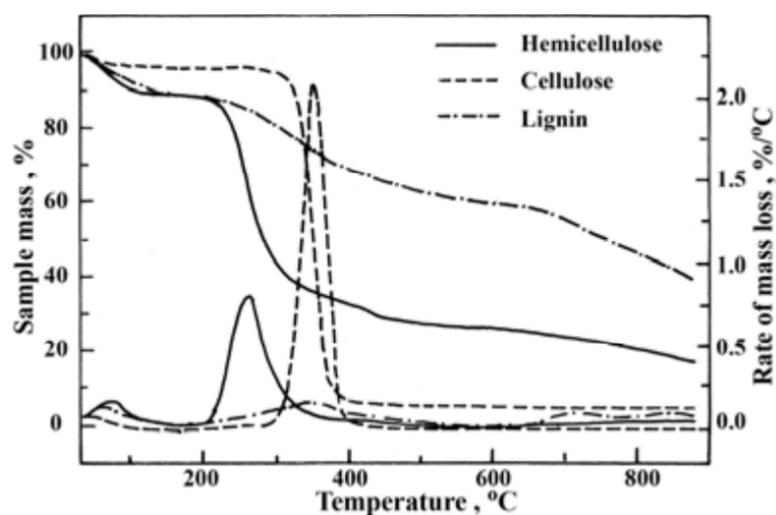


Figura 25. Curva de pirólise da hemicelulose, celulose e lignina (Reproduzido com autorização de Haiping Yang; Fonte: Yang, Yan, Chen, Lee, & Zheng, 2007)

Observa-se na Figura 24 que ocorre uma perda inicial da massa nas fibras, devido à perda de umidade (demonstrando maior teor de umidade para as fibras tratadas), desta forma, o primeiro estágio de degradação ocorre devido à perda de umidade do material.

Comparando os dados da Tabela 8 com a Figura 25, é possível chegar às seguintes conclusões:

- 1) O segundo estágio de degradação – presente somente para a fibra *in natura* – é referente à degradação da hemicelulose. Este estágio não é visível na fibra tratada devido à extração de hemicelulose (o que evidencia a quase inexistência de hemicelulose nas fibras tratadas).
- 2) O terceiro estágio de degradação – presente para ambas – é referente à degradação da celulose. A celulose inicia sua degradação a uma temperatura mais baixa do que esperado na fibras tratadas, evidenciando sua degradação. A diminuição do comprimento das cadeias cristalinas de celulose (degradação) também é evidenciada pela diminuição do pico da curva de DTG para as fibras tratadas.

A partir do gráfico do fluxo de calor é possível analisar os eventos endotérmicos e exotérmicos durante a caracterização térmica por calorimetria exploratória diferencial. A Figura 26 apresenta as curvas de DSC para fibra *in natura* e tratada.

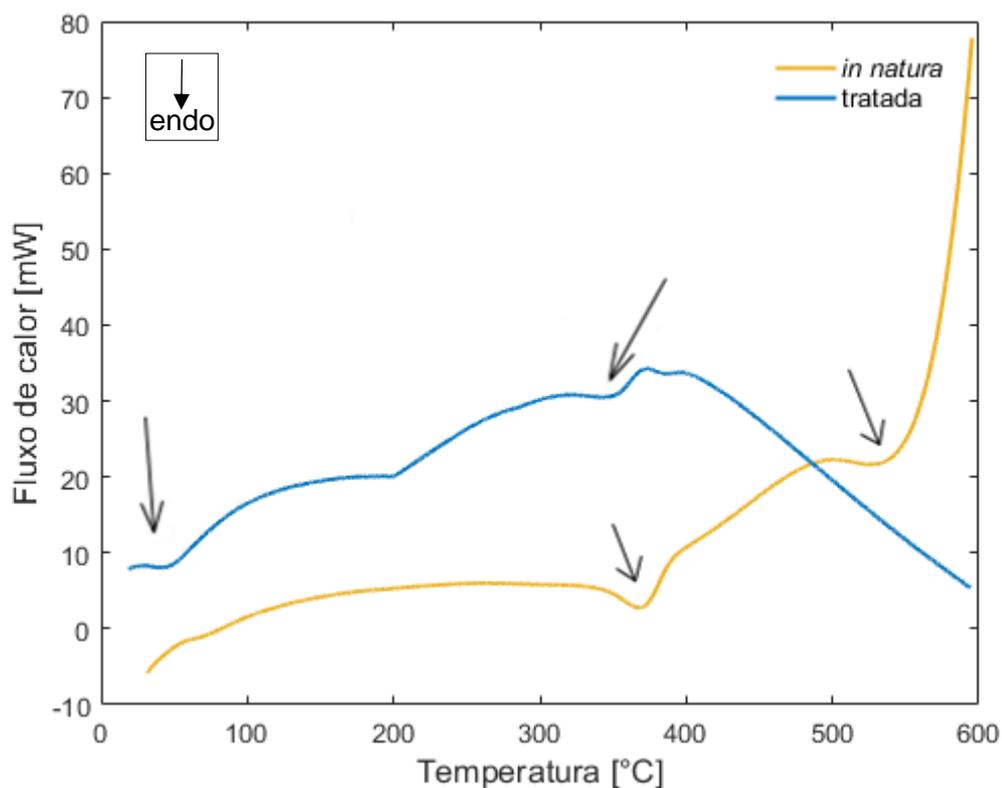


Figura 26. Curvas DSC para fibras de curauá *in natura* e tratadas

O primeiro evento endotérmico nas fibras tratadas não é notável na curva das fibras *in natura*. Isso corrobora a análise de TGA, onde se observou uma maior perda de umidade nas fibras tratadas (devido à remoção de sua camada impermeabilizante após o tratamento, observável na Figura 28).

O segundo evento endotérmico da fibra tratada tem seu pico a 350°C, que coincide com o 3º estágio de degradação (degradação da celulose). O mesmo fenômeno pode ser visto para a fibra *in natura*, com seu pico em 370°C.

Após esses eventos endotérmicos, as fibras tratada e *in natura* apresentam comportamentos contrários. A fibra *in natura* possui um último pico endotérmico aos 540°C, desencadeando um grande evento exotérmico que representa a degradação quase completa do material. Já a fibra tratada com KOH não demonstra evento exotérmico algum na fase final do experimento. Isso se deve à formação do resíduo óxido de potássio, que possui uma temperatura de degradação muito elevada. A quantidade de resíduos ao final da análise das fibras tratadas foi 28,03% e, das fibras *in natura*, 12,04% (Tabela 8).

4.1.3 Caracterização da cristalinidade

A análise de difração de raios X (DRX) teve como objetivo avaliar o índice de cristalinidade das fibras. A Figura 27 apresenta o perfil difratográfico para as fibras tratadas e *in natura*.

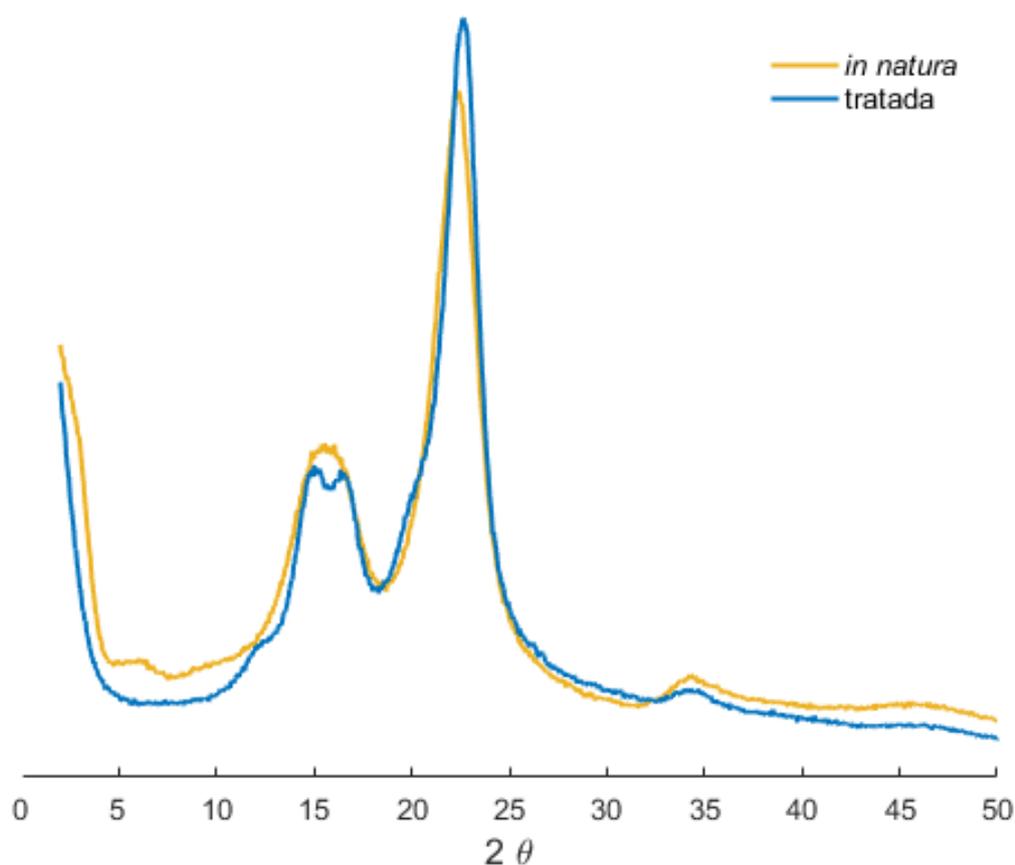


Figura 27. Difratogramas de raios X para as fibras *in natura* e tratadas

O perfil difratográfico das fibras é o mesmo, com distinções somente na intensidade dos picos. Ambos os tipos de fibras apresentam picos bem definidos em $2\theta=15,5^\circ$, $2\theta=22,5^\circ$ e $2\theta=34,3^\circ$. Utilizando os dados obtidos a partir das curvas dos difratogramas, calculou-se o índice de cristalinidade, que foi de 72,88% para as fibras *in natura* e 75,28% para as fibras tratadas.

Mesmo que o tratamento com KOH tenha comprovadamente removido componentes amorfos das fibras, houve apenas um pequeno acréscimo de 2,4% na cristalinidade das fibras. Esse resultado pode estar relacionado com o tratamento, agressivo às fibras, que talvez tenha não somente removido hemicelulose e lignina, mas também degradado parte da celulose cristalina.

Alguns autores reportam que o tratamento alcalino aumenta a quantidade de celulose amorfa em relação à celulose cristalina (KALIA, KAITH e KAUR, 2009). A alteração da cristalinidade e consequente degradação da celulose é devida ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio na estrutura molecular, o que aumenta a quantidade de celulose amorfa. Quando em solução aquosa, a estrutura celulósica sofre então inchamento, o que também contribui para a alteração de sua cristalinidade (ALBINATE, PACHECO e VISCONTE, 2013).

4.1.4 Caracterização morfológica

A partir das imagens capturadas pela microscopia eletrônica de varredura, ilustradas na Figura 28, pode-se aferir a influência do tratamento alcalino sobre a superfície das fibras, fator importante para a adesão fibra/matriz no compósito.

O tratamento alcalino agiu sobre todos os componentes amorfos das fibras. O primeiro efeito que se pode observar sobre as fibras tratadas é desfibrilação (característica da remoção de hemicelulose) e separação das fibrilas, Figura 28c. Isso aumenta a rugosidade e a superfície de contato das fibrilas, fatores que podem contribuir para um melhor ancoramento mecânico das fibras à matriz polimérica em um futuro compósito (ALBINATE, PACHECO e VISCONTE, 2013; BELTRAMI, SCIENZA e ZATTERA, 2014; KALIA, KAITH e KAUR, 2009).

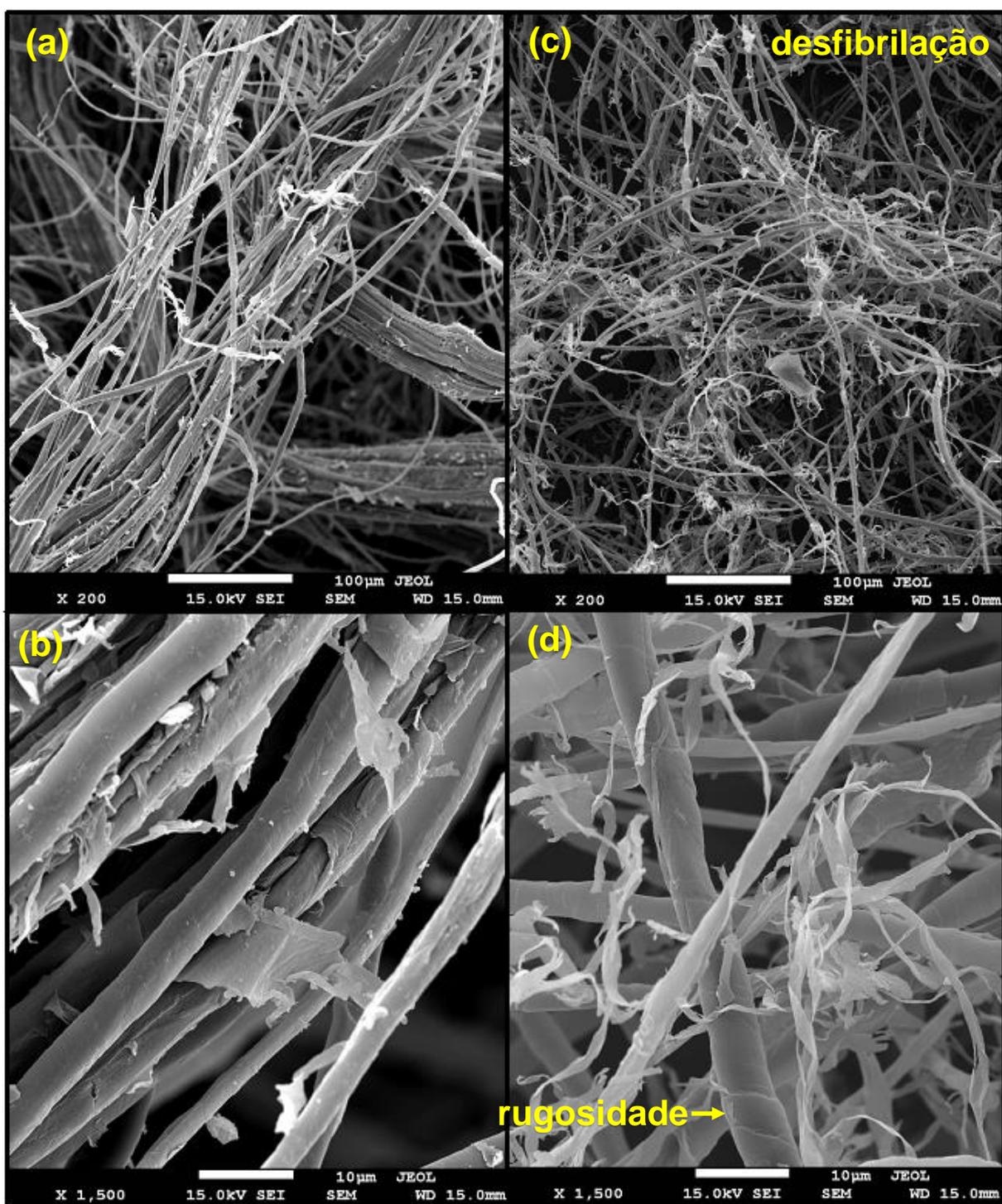


Figura 28. Micrografias das fibras de curauá *in natura* com aumento de 200x (a), *in natura*: 1500x (b), tratadas: 200x (c) e tratadas: 1500x (d)

A falta de coesão das fibras tratadas, entretanto, possibilita o ataque direto às fibrilas de celulose expostas, fato também comprovado pela caracterização química, Tabela 7 e Figura 23, onde se infere a existência de celulose degradada. As fibras tratadas são menos coesas devido à ação do KOH sobre a hemicelulose e a lignina, componentes que promovem a adesão entre as fibrilas.

Pode-se notar que as fibras *in natura* possuem uma camada externa de resinas, ceras e ácidos graxos, responsáveis pela impermeabilidade das fibras, Figura 28b, (MARQUES, MELO, *et al.*, 2015), removida após o tratamento, Figura 28d. A remoção desta camada impermeabilizante também é comprovada pela análise térmica das fibras (Figura 24), onde se pode perceber uma perda inicial de massa devido à absorção de umidade significativamente maior para as fibras tratadas. Este fator também contribui para o aumento da rugosidade da superfície das fibras.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.2.1 Caracterização térmica

O comportamento térmico da resina poliéster insaturado Arazyn 14.0 sem reforço e reforçada com fibras de curauá *in natura* e tratadas está representado pelas curvas de TGA e DTG na Figura 29 e pela curva de DSC na Figura 30. As principais observações termogravimétricas são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Principais estágios de decomposição térmica da resina poliéster Arazyn 14.0 sem reforço e reforçada com fibras de curauá *in natura* e tratadas obtidos a partir da análise das curvas de TGA e DTG

Amostra	1° estágio de degradação: umidade		2° estágio de degradação: ligações cruzadas		3° estágio de degradação: despolimerização		4° estágio de degradação: fibras		Estabilidade térmica (°C)	Resíduos (%)
	(°C)	T _{pico} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)		
Sem reforço	47	60	182	218	312	343	-	-	120	6,36
Reforço <i>in natura</i>	-	25	179	212	315	360	332	380	116	4,95
Reforço tratado	-	26,5	175	209	316	355	321	376	110	5,25

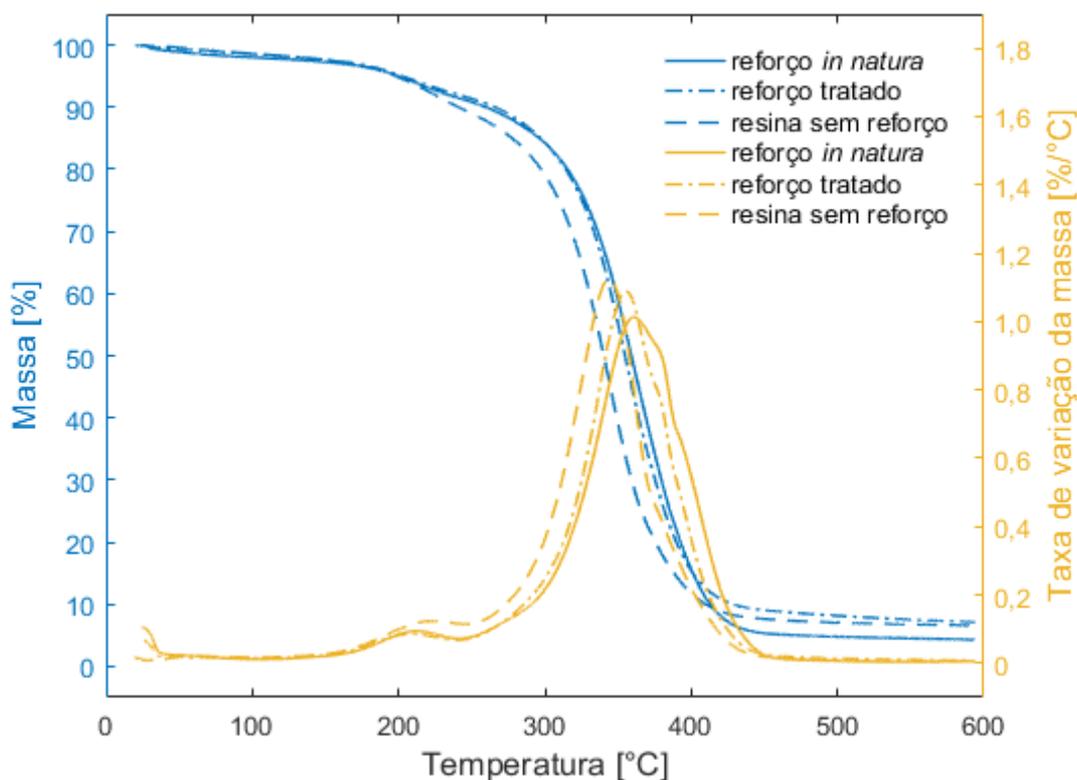


Figura 29. Curvas TGA e DTG para a resina poliéster Arazyn 14.0 sem reforço e reforçada com fibras de curauá *in natura* e tratadas

A resina Arazyn 14.0 possui três estágios de degradação. A perda de massa inicial com T_{pico} de 60°C se deve à perda de umidade da amostra. Seu segundo estágio possui um T_{onset} de 182°C e T_{pico} de 218°C , enquanto o terceiro estágio possui um T_{onset} de 312°C e T_{pico} de 343°C a $1,125\ \%/^{\circ}\text{C}$ (Tabela 9). Um quarto estágio de degradação presente somente nos compósitos é referente à degradação das fibras.

Visto que os ésteres são obtidos pela ação de um ácido orgânico ou inorgânico sobre um álcool com a liberação de água, o segundo estágio de perda de massa está associado com a quebra das ligações cruzadas da resina (LO e HOA, 2006). O terceiro estágio é referente à despolimerização e degradação da resina poliéster em si.

Os dois compósitos apresentaram um comportamento bastante uniforme, com divergências nas estabilidades térmicas e nas temperaturas apenas a partir do terceiro estágio de degradação.

Os compósitos reforçados com fibras tratadas e *in natura* apresentaram uma estabilidade térmica similar de 110°C e 116°C, respectivamente (Tabela 9). Devido ao fato de a estabilidade térmica da resina ser menor que a das fibras, a degradação do compósito é iniciada de forma independente das fibras.

O pico da taxa de variação da massa do compósito com fibras tratadas, T_{pico} , ocorre em 355°C a 1,08 %/°C, enquanto que o do compósito com fibras *in natura* ocorre em 360°C a 1,01 %/°C. Portanto, os compósito com fibras tratadas apresentam um pico de DTG maior que as fibras *in natura* e degradam mais rapidamente.

O fato de as temperaturas de degradação das fibras serem maiores nas análises dos compósitos do que em suas análises individuais pode se dar pelo fato de que, nos compósitos, as fibras estão envolvidas pela resina, que acaba por protegê-las.

Assim como nas curvas de TGA e DTG, as amostras demonstraram comportamento bastante similar na análise de DSC, Figura 30. As curvas também são bastante similares à curva de DSC da resina sem reforço.

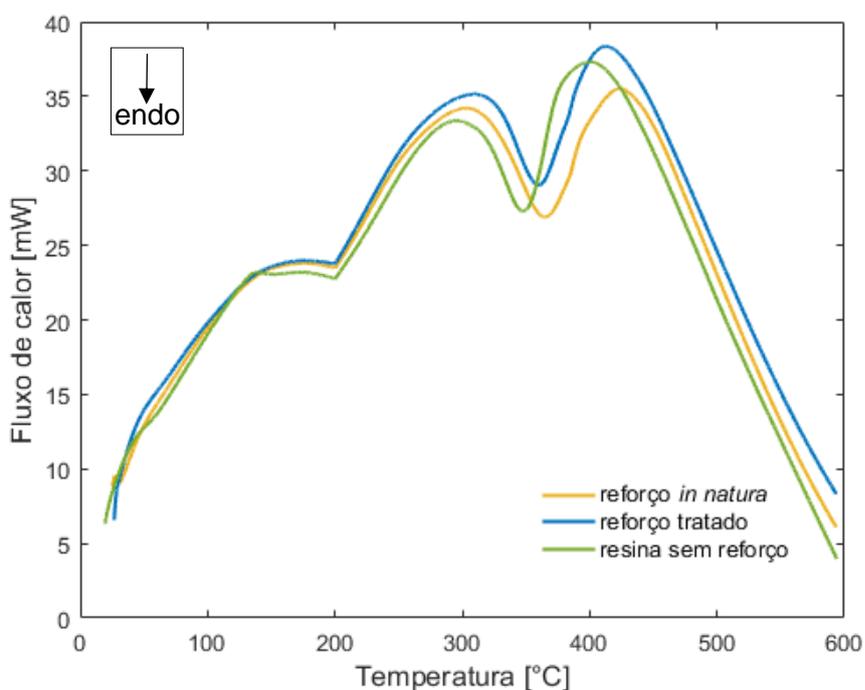


Figura 30. Curva DSC para a resina poliéster Arazyn 14.0 sem reforço e reforçada com fibras de curauá *in natura* e tratadas

É possível observar uma leve variação na curva de DSC da resina sem reforço na faixa dos 55°C devido à perda de umidade da amostra. Um grande pico endotérmico pode ser observado a 346°C, que coincide com o terceiro estágio de degradação da resina. Também é possível observar que não houve nenhuma degradação de material após os 400°C, deixando resíduos. O desvio da linha base (porção horizontal da curva) se deve à relaxação, resultante das oscilações moleculares, que acontece na região de transição vítrea (ALMEIDA, ANGRIZANI, *et al.*, 2012).

Os compósitos reforçados com fibras tratadas apresentaram um evento endotérmico em 360°C e os reforçados com fibras *in natura* em 365°C. O encerramento da degradação do compósito reforçado com fibra *in natura* ocorreu aos 424°C, e ao 413°C para os reforçados com fibras tratadas.

4.2.2 Caracterização morfológica

As micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura para a superfície de fratura dos compósitos estão apresentadas na Figura 31 e na Figura 32, com aumentos de 100, 300 e 2000x.

Na Figura 31, os vazios indicativos do destacamento das fibras na fratura, “*pull out*”, são indicados com setas vermelhas, as fibras fraturadas são indicadas com setas amarelas e bolhas nas superfícies foram indicadas com setas azuis. A partir desta figura, pode-se observar que o mecanismo de falha predominante nos compósitos *in natura* foi o *pull out*, evidenciando uma baixa adesão fibra/matriz. No material com reforço tratado, observa-se que o mecanismo de *pull out* ainda é recorrente, entretanto, a incidência de fibras rompidas próximo ao plano de fratura é mais predominante.

Na Figura 31a, observa-se o destacamento de fibras dispostas transversalmente à direção do carregamento, que acabam atuando como um propagador de defeitos e contribuindo para a fratura naquele ponto. Este fenômeno é inerente de reforços fibrosos orientados aleatoriamente. Já na Figura 31b, dois vazios condizentes com a presença de bolhas são observados.

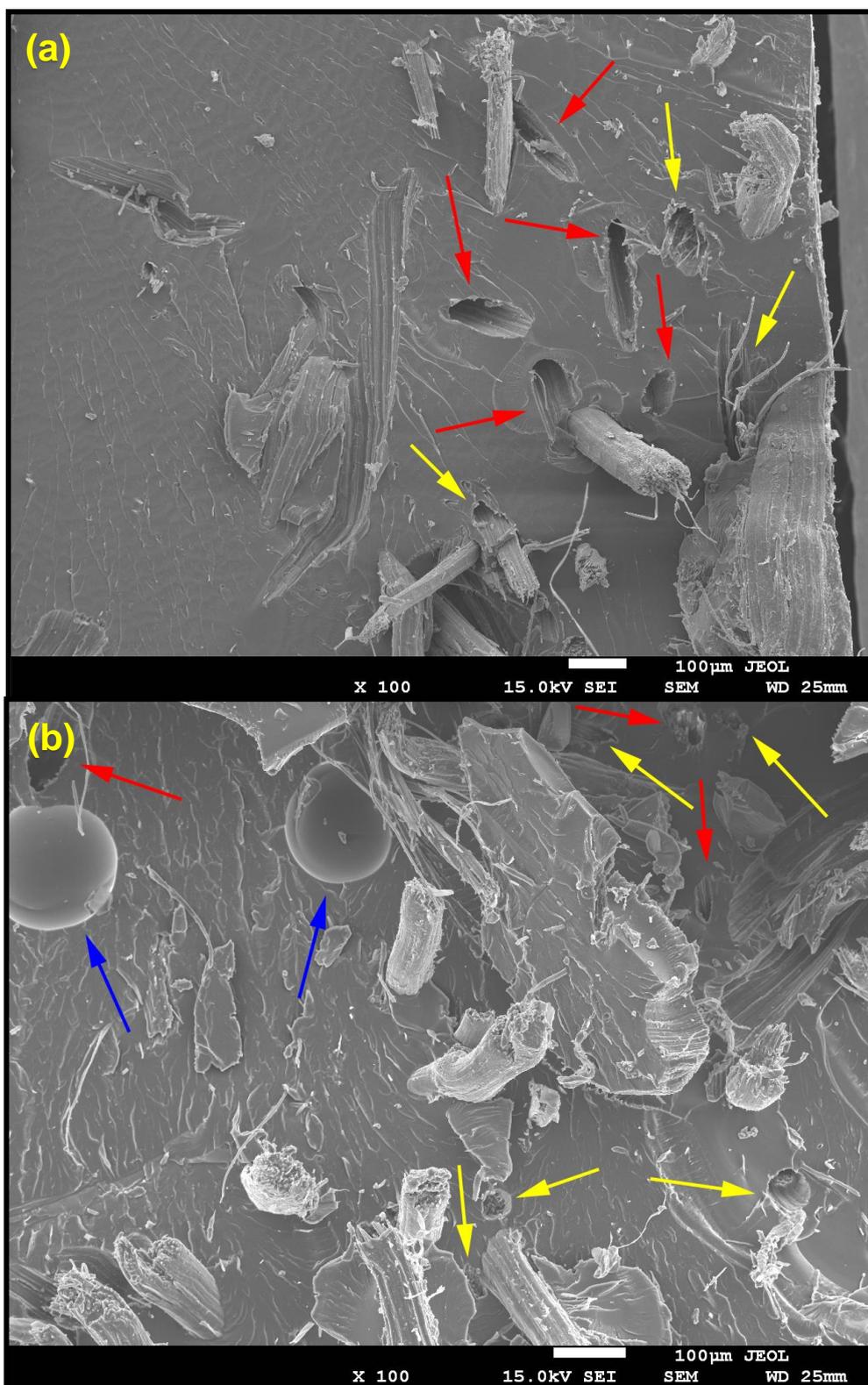


Figura 31. Micrografias com aumento de 100x dos compósitos reforçados com fibras de curauá *in natura* (a) e tratadas (b). Setas vermelhas indicam fibras destacadas, amarelas indicam fibras fraturadas e azuis indicam bolhas na superfície.

O mecanismo de adesão fibra/matriz pode ser melhor visualizado na Figura 32, na qual pode-se observar claramente que as fibras tratadas se aderiram muito melhor à matriz, devido à sua maior rugosidade, causada pela remoção da camada superficial durante o tratamento. Na Figura 32b também se observa a propagação de uma trinca na interface fibra/matriz.

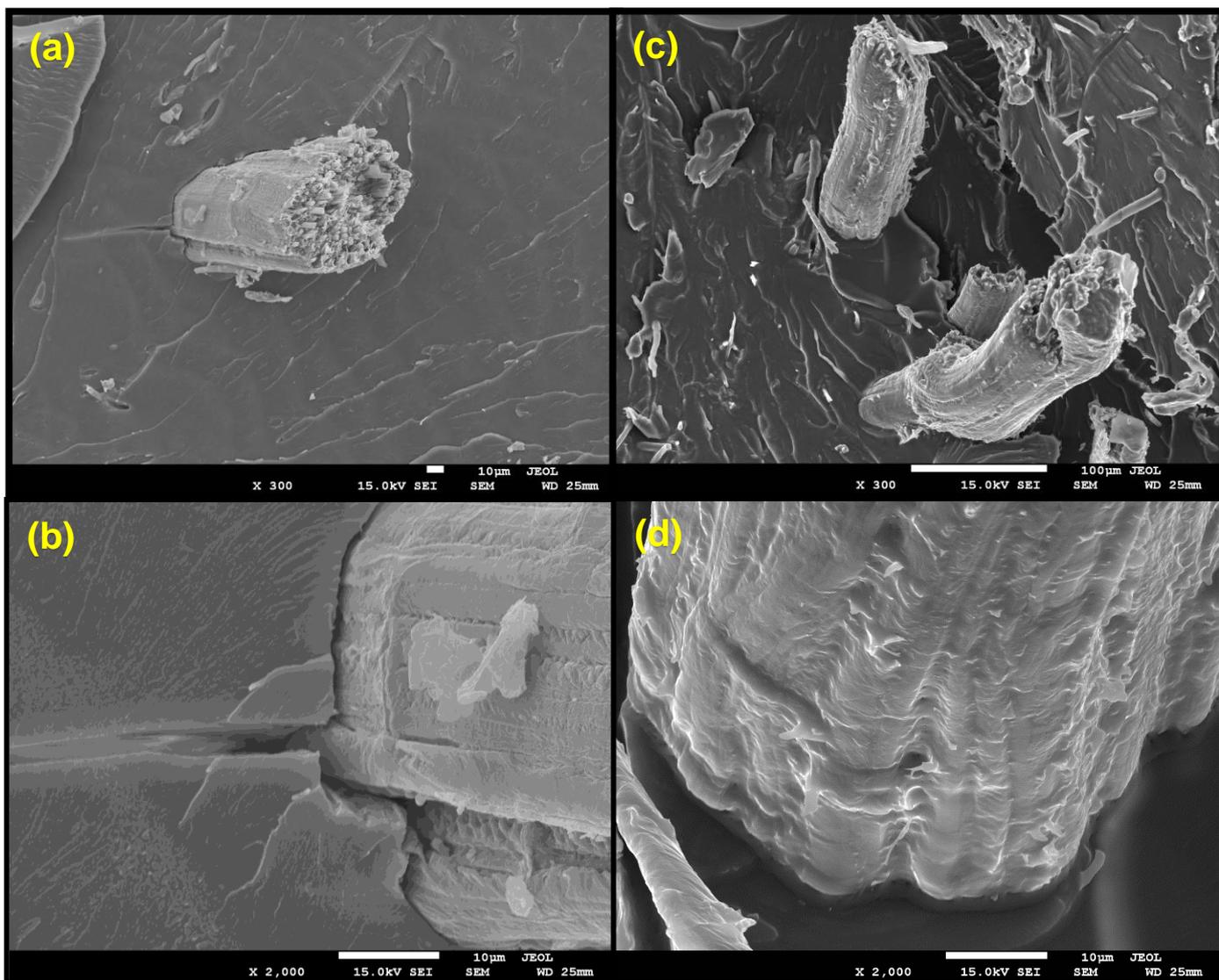


Figura 32. Micrografias dos compósitos reforçados com fibras de curauá *in natura* com aumento de 300x (a), *in natura*: 2000x (b), tratadas: 300x (c) e tratadas: 2000x (d)

4.2.3 Caracterização mecânica

O comportamento dos compósitos nos testes de tração e flexão é apresentado nas curvas tensão *versus* deformação ilustradas, respectivamente, na Figura 33 e na Figura 35, para o polímero reforçado com fibras *in natura*, e na Figura 34 e na Figura 36, para o polímero reforçado com fibras tratadas.

A Tabela 10 apresenta alguns dos principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão/deformação: os valores das tensões e deformações no momento da ruptura e o módulo de elasticidade. Segundo Canevarolo, 2002, o módulo de elasticidade está diretamente relacionado com a rigidez do polímero e seu valor é obtido pela inclinação da curva tensão *versus* deformação a baixas deformações, de até 0,2%. Este método foi empregado no cálculo dos valores dos módulos de elasticidade apresentados.

Tabela 10. Principais parâmetros obtidos com os ensaios de tração e flexão dos compósitos

Reforço:	Fibras <i>in natura</i>	Fibras tratadas	Sem reforço
<i>Módulo de elasticidade na tração</i>	1,15 ± 0,51 GPa	1,12 ± 0,20 GPa	2,8 GPa *
<i>Alongamento na tração</i>	2,27 ± 0,59 %	2,23 ± 0,45 %	2% *
<i>Resistência à tração</i>	21,91 ± 0,79 MPa	19,57 ± 1,58 MPa	56 MPa *
<i>Módulo de elasticidade na flexão</i>	3,67 ± 0,34 GPa	3,77 ± 0,22 GPa	5,4 GPa *
<i>Alongamento na flexão</i>	1,16 ± 0,18 %	1,08 ± 0,75 %	2% *
<i>Resistência à flexão</i>	40,82 ± 3,39 MPa	40,57 ± 1,33 MPa	108 MPa *

* Fonte: Boletim técnico (ARAASHLAND, 2007)

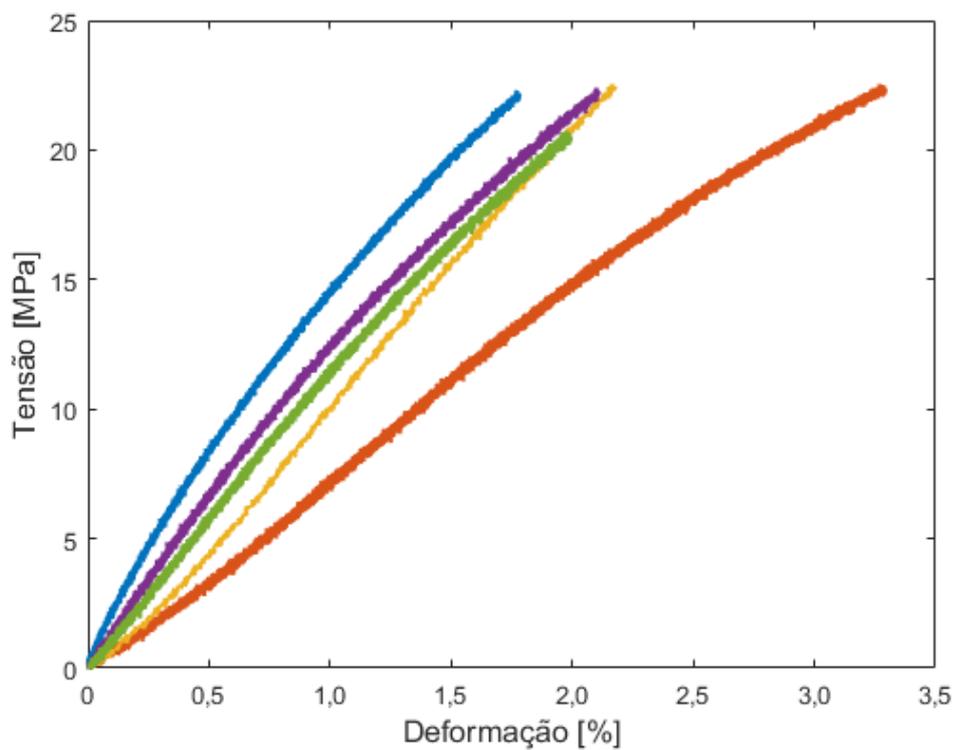


Figura 33. Curvas do teste de tração para os compósitos reforçados com fibras *in natura*

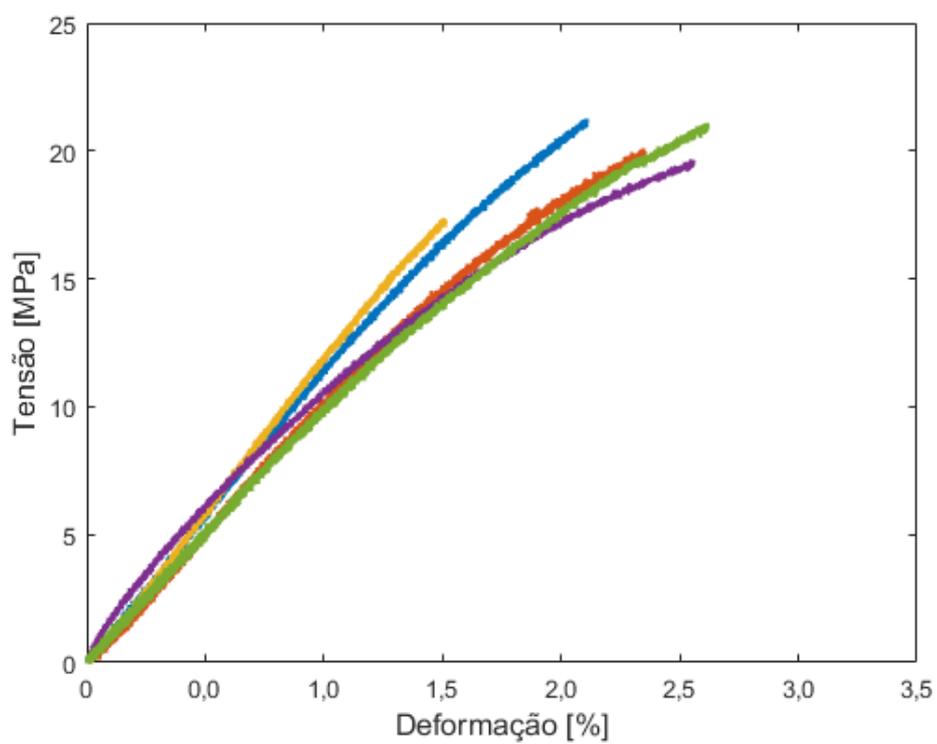


Figura 34. Curvas do teste de tração para os compósitos reforçados com fibras tratadas

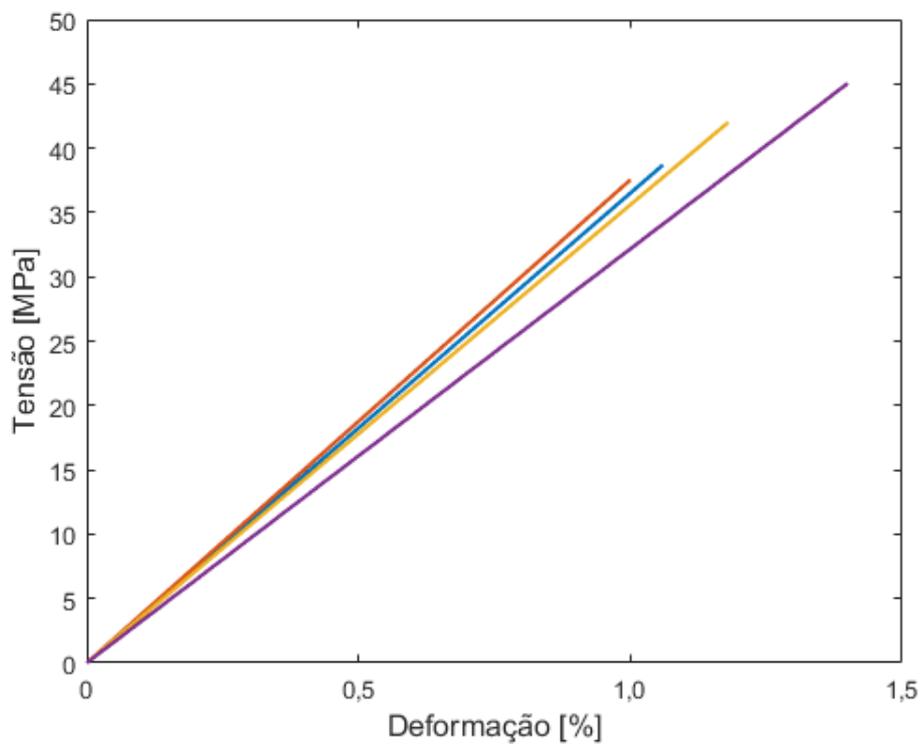


Figura 35. Curvas do teste de flexão para os compósitos reforçados com fibras *in natura*

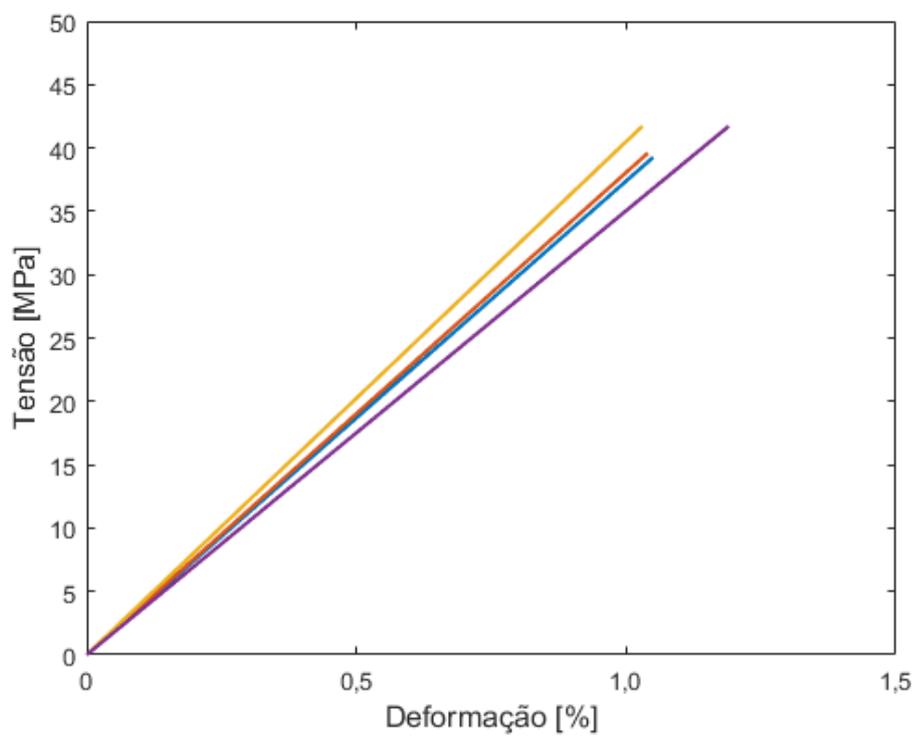


Figura 36. Curvas do teste de flexão para os compósitos reforçados com fibras tratadas

Todos os materiais testados apresentaram comportamento tipicamente frágil, inerente da matriz termofixa. Embora não se tenha observado diferenças significativas nas tensões máximas para os dois tipos de materiais, pode-se perceber que os compósitos reforçados com fibras tratadas apresentaram comportamento mais homogêneo do que os reforçados com fibras *in natura*.

Considerando os dados da resina sem reforço, Tabela 10, esperava-se que os valores dos parâmetros para o compósito reforçado fossem maiores, entretanto, segundo aviso da própria fabricante da resina, os valores apresentados no boletim técnico são:

Baseados em materiais testados em nossos laboratórios [da AraAshland], mas com variação de amostra para amostra. Valores típicos não devem ser considerados como uma garantia de análise de algum lote específico ou como item de especificação (ARAASHLAND, 2007).

Desta forma, o valor fornecido pelo fabricante não foi considerado como valor de referência confiável, visto que não se pode afirmar sua reprodução em todos os lotes da resina, e que foram obtidos por processo de moldagem diferente.

A partir dos dados apresentados na Tabela 10, pode-se perceber que não houve alterações significativas nos valores do módulo de elasticidade na tração e no alongamento na tração, sendo estes apenas 2,4% e 1,8% menores, respectivamente, para os compósitos reforçados com fibras tratadas. A resistência à tração, entretanto, foi 10,7% menor para o mesmo grupo, com valor ainda dentro do desvio padrão.

Assim como para nos resultados dos ensaios de tração, não se observou alterações significativas nos parâmetros obtidos com os ensaios de flexão. O compósitos reforçados com fibras tratadas apresentaram módulo de elasticidade na flexão 2,6% maior e resistência à flexão 0,6% menor do que os reforçados com fibras *in natura*, demonstrando que o tratamento não afetou as propriedades mecânicas do material na flexão.

Ainda segundo Canevarolo, 2002, o reforço em uma matriz polimérica também sentirá a solicitação aplicada no conjunto, assim os esforços ou tensões são distribuídos uniformemente. Quando o módulo de elasticidade do reforço é mais alto do que o da matriz, as propriedades mecânicas do compósito (principalmente o

módulo de elasticidade e a resistência à ruptura) devem aumentar. Desta forma, tomando que os parâmetros encontrados para os dois tipos de compósitos não apresentaram alterações significativas, pode-se dizer que o tratamento aplicado às fibras não impactou de forma positiva ou negativa o comportamento mecânico dos compósitos obtidos.

A Tabela 11 apresenta alguns valores encontrados na literatura para compósitos de resina poliéster insaturada reforçada com fibras naturais curtas orientadas aleatoriamente e demonstra que os resultados aqui obtidos para os ensaios de tração e flexão estão dentro de uma faixa aceitável.

Tabela 11. Propriedades mecânicas de compósitos de resina poliéster insaturado reforçados com fibras curtas in natura orientadas aleatoriamente

	Resistência à tração (MPa)	Módulo na tração (GPa)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo na flexão (GPa)
Poliéster (sem reforço) (RODRIGUES, 2008)	32,02~36,74			
Poliéster/curauá (10% m/m) (este trabalho)	20,52~22,45	0,71~1,21	37,54~45,04	3,21~4,25
Poliéster/Sisal (3,9~5,41% m/m) (RODRIGUES, 2008)	15,27~26,16			
Poliéster/Sisal (28% m/m) (ANGRIZANI, et al., 2006)	24,6~34,6	0,95~1,39	45,6~87,0	2,85~4,78
Poliéster/Sisal (30% m/m) (JOSEPH, et al., 1999)	26,68~44,49	1,94~2,20		

Vários fatores podem ter contribuído para o baixo desempenho do material, como limitação da matriz devido ao processamento utilizado, distribuição aleatória das fibras, uma possível alteração da estrutura interna da fibra devido ao tratamento alcalino e uma fração reforço/matriz que talvez não fosse a mais ideal (visto que este

trabalho foi focado apenas no efeito do tratamento das fibras, não se analisou outras frações reforço/matriz).

Em compósitos de fibras curtas, observa-se um maior número de extremidades das fibras, local de maior concentração de tensão ao longo da interface fibra/matriz, o que pode depreciar as propriedades mecânicas do compósito. Com a distribuição aleatória das fibras, as fibras posicionadas transversalmente à direção da solicitação atuam de forma negativa na resistência do compósito, atuando como um ponto de propagação de trincas. Pontos em que as fibras se entrelaçam também podem dificultar a transferência de carga entre a fibra e matriz (SILVA, 2003).

5. CONCLUSÕES

Avaliou-se, neste trabalho, os efeitos do tratamento alcalino com KOH nas propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras de curauá *in natura* e tratadas. O KOH foi altamente seletiva com a hemicelulose (proporcionando sua completa extração), entretanto, se evidenciou que cerca de 30% da lignina também foi solubilizada.

Percebeu-se que as fibras foram significativamente atacadas, o que causou a existência de celulose cristalina degradada e uma diminuição de 30°C na estabilidade térmica. Também foram evidenciadas desfibrilação, a remoção da camada superficial de resinas, ceras e ácidos graxos e a exposição das fibrilas.

Embora uma grande parte dos componentes amorfos das fibras tenham sido extraídos, não se observou alterações significativas em no índice de cristalinidade das fibras, evidenciando mais uma vez sua degradação com o tratamento.

Apesar da desagregação das fibras e do isolamento da celulose contribuírem para uma queda da estabilidade térmica, também se observou que o aumento da rugosidade e da superfície de contato das fibras promoveu melhor aderência fibra/matriz por ancoramento mecânico. A melhora no ancoramento, entretanto, não foi suficiente para melhorar as propriedades mecânicas do material frente aos efeitos da degradação das fibras e limitações da matriz devido ao processamento.

Desta forma, o tratamento aplicado às fibras foi bem sucedido no melhoramento da ancoragem mecânica no material, mas também gerou uma severa degradação das fibras e, ao final, não influenciou significativamente as propriedades mecânicas do material compósito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBINATE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n.1, p. 114-122, 2013.
- ALMEIDA, J. H. S. et al. Comportamento mecânico e térmico de compósitos de fibra de vidro sob diferentes temperaturas de cura. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 13, n. 1, p. 20-28, 2012.
- ALMEIDA, M. Boletim Técnico Demelox 14.0 - Peróxido Para Infusão, São Paulo.
- ALMEIDA, N. M. B. G. D. Estudo estrutural de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de juta. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade do Porto**, 2012.
- ANGRIZANI, C. A. et al. Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos com poliéster. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, 2006.
- ARAASHLAND. Boletim Técnico Arazyn 14.0, Araçariguama, Novembro 2007.
- BAHCEGUL, E. et al. Evaluation of alkaline pretreatment temperature on a multi-product basis for the co-production of glucose and hemicellulose based films from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 440-445, 2011.
- BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros**, v. 24, n.3, p. 388-394, 2014.
- BENINI, K. C. C. D. C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/FIBRA da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais), Universidade Estadual Paulista**, 2011.
- BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin: a review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n.9, p. 353-363, 2010.

- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Nova Iorque: Grupo Gen-LTC, 2002.
- CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- CAVALCANTI, W. S. **Compósitos Poliéster/Tecidos Tramados Vegetal-Vidro: Caracterização Mecânica e Simulação da Sorção de água. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, 2006.**
- COELHO, T. C. **Avaliação das condições de imobilização de células de Candida guilliermondii FTI 20037 em bucha vegetal (Luffa cylindrica) visando à produção de xilitol. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial), Universidade de São Paulo, 2007.**
- CORRÊA, A. C. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, 2010.**
- COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. **Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi. Polímeros: Ciência e Tecnologia - Abr/Jun, p. 37-44, 1999.**
- DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA. **Microscopia Eletrônica**. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>.
- EGÜÉS, I.; ECEIZA, A.; LABIDI, J. **Effect of different hemicelluloses characteristics on film. Industrial Crops and Products, v.47, p. 331-338, 2013.**
- ERENO, D. **Fibra para toda obra. Pesquisa FAPESP, n. 104, p. 70-75, 2004.**
- GLÓRIA, B. A. D.; GUERREIRO, S. M. C. **Anatomia Vegetal**. Viçosa: UFV, 2006. Editora UFV p.
- GOLDSTEIN, I. S. **Wood Structure and Composition**. Nova Iorque: Menachem Lewin and Irving S. Goldstein, 1991.

- HOLANDA, E. B. D. N. Morfologia e propriedades mecânicas da fibra de sisal unidirecional e em sobreposição de compósito com resina epóxi. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, 2013.
- IZQUIERDO, I. S. Uso de fibra natural de sisal em blocos de concreto para alvenaria estrutural. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas), Universidade de São Paulo**, 2011.
- JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros**, v. 9, n. 4, p. 136-141, 1999.
- JUNIOR, M. G. et al. Caracterização de polpas de bambu modificadas quimicamente visando melhorias em suas interações interfaciais para aplicações em compósitos. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 13, n. 3, p. 89-102, 2012.
- KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 7, p. 1253-1272, 2009.
- KUMAR, R.; OBRAI, S.; SHARMA, A. Chemical modifications of natural fiber for composite material. **Der Chemica Sinica**, v. 2, n. 4, p. 219-228, 2011.
- LO, J.; HOA, S. V. **Design, manufacturing and applications of composites: proceedings of the sixth joint canada-japan workshop on composites**. [S.l.]: DEStech Publications, Inc, 2006.
- LOPES, F. F. D. M. Desempenho e durabilidade de fibras vegetais modificadas superficialmente e submetidas a meios ácido e alcalino. **Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande**, 2009.
- MANRICH, S.; FRATTINI, G.; ROSALINI, A. **Identificação de Polímeros: Uma Ferramenta para a Reciclagem**. São Carlos: EDUFSCar, 1997.

- MARQUES, M. D. F. V. et al. Improvement of mechanical properties of natural fiber–polypropylene composites using successive alkaline treatments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 12, 2015.
- MATTOSO, L. H. C. et al. **Nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá**. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, PR: [s.n.]. 2009.
- MERLINI, C. et al. Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. **Polímeros**, v. 22, n.4, p. 339-344, 2012.
- MILANI, C. Influência da incorporação de resíduos de policarbonato em compósitos fibra de vidro/poliéster. **Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2015.
- MONTE, J. R. D. Sacarificação da polpa celulósica do bagaço da cana-de-açúcar com celulasas e xilanasas de *Thermoascus aurantiacus*. **Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial), Universidade de São Paulo**, 2009.
- MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
- MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. D. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimento para análise lignocelulósica. **Embrapa**, 2010.
- MOTA, J. M. et al. **Caracterização térmica de compósitos de fibras de bagaço de cana-de-açúcar / polipropileno reciclados**. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia: [s.n.]. 2005. p. 478-480.
- MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p. 274-278, 2004.
- NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N. M.; HORA, A. B. D. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade? **BNDES Setorial**, n. 43, p. 257-294, Março 2016.
- NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Blucher, 2006.

- ODIAN, G. G. **Principles of Polymerization**. New York: John Wiley, 1991.
- OLIVEIRA, J. M. D. Obtenção e caracterização de compósitos biodegradáveis de Poliacido Láctico (PLA) reforçados com fibras de curauá. **Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais de Engenharia), Universidade de Brasília**, 2016.
- OTA, W. N. Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional. **Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Materiais), Universidade Federal do Paraná**, 2004.
- PEREIRA, T. G. T. **Compósitos Produzidos com Resina Poliéster e Fibras de Eucalipto Tratadas Termicamente**. Lavras: [s.n.], 2016.
- RAMIRES, E. C. Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçadas com fibras naturais. **Tese (Doutorado em Ciência Físico-Química), Universidade de São Paulo**, 2010.
- RODRIGUES, J. D. S. Comportamento mecânico de material compósito de matriz poliéster reforçado por sistema híbrido fibras naturais e resíduos da indústria madeireira. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Pará**, 2008.
- ROLDI-OLIVEIRA, M. Hemicelulose de fibras de curauá (Ananás Erectifolius): obtenção e caracterização de películas poliméricas. **Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia), Universidade de Brasília**, 2017.
- ROSSA, L. V. Avaliação das propriedades de compósitos de Poli(Hidroxibutirato-co-valerato) reforçado com fibras de curauá. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias), Universidade de Caxias do Sul**, 2012.
- SANTOS, A. M. D. Efeitos de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná**, 2006.

- SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova v. 35 n. 5**, p. 1004-1010, 2012.
- SANTOS, I. D. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. **Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), Universidade de Brasília**, 2008.
- SANTOS, J. M. C. F. D. Avaliação da biomassa de plantas bioenergéticas. **Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais), Universidade Técnica de Lisboa**, 2009.
- SANTOS, N. S. S. Análise experimental e teórica do comportamento mecânico sob carregamentos quase-estáticos de compósitos reforçados com fibras vegetais. **Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas**, 2010.
- SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.
- SILVA, E. C. D.; PAOLA, M. V. R. V. D.; MATOS, J. D. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 3, p. 347-356, 2007.
- SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- SILVA, R. V. D. Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. **Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade de São Paulo**, 2003.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. [S.I.]: LTC, 2000.
- SOUSA, V. M. Z. D. Caracterização mecânica, térmica e morfológica de compósitos de Polihidroxibutirato (PHB) reforçados com fibras de curauá. **Dissertação**

(Mestrado em Integridade de Materiais de Engenharia), Universidade de Brasília, 2016.

SOUTO, F.; CALADO, V.; JUNIOR, N. P. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. **Revista Matéria**, v. 20, n. 1, p. 100-114, 2015.

SOUZA, S. N. M. D.; SORDI, A.; OLIVA, C. A. **Potencial de Energia Primária de Resíduos Vegetais no Paraná**. 4º Encontro de Energia no Meio Rural. Campinas: SciELO Proceedings. 2002.

STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry an Introduction**. Nova Iorque: Oxford University Press, 1999.

TEIXEIRA, R. S. Efeito das fibras de curauá e de polipropileno no desempenho de compósitos cimentícios produzidos por extrusão. **Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, 2015.**

TOMCZAK, F. Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil. **Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, 2010.**

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007.