CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

EFEITO DO TRATAMENTO QUÍMICO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS NATURAIS

Jorge de Souza e Silva Neto

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: DSc.Ricardo Alexandre Amar de Aguiar
Orientadora:PhD. Doina Mariana Banea

Rio de Janeiro
Agosto 2018

EFEITO DO TRATAMENTO QUÍMICO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS NATURAIS

Dissertação apresentada ao Programa/Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais.

Jorge de Souza e Silva Neto

Banca Examinadora:

_____

Presidente, Prof. DSc. Ricardo Alexandre Amar de Aguiar (CEFET/RJ) (orientador)

_____

Profª PhD. Doina Mariana Banea (CEFET/RJ) (orientadora)

_____

Profª DSc. Juliana Primo Basílio de Souza (CEFET/RJ)

_____

Prof. DSc. Carlos Eduardo Reuther de Siqueira (Petrobras)

Rio de Janeiro
Agosto 2018

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

CEFET/RJ – Sistema de Bibliotecas / Biblioteca Central

S729 Souza e Silva Neto, Jorge de
Efeito do tratamento químico nas propriedades térmicas dos compósitos híbridos naturais / Jorge de Souza e Silva Neto.—2018.
86f. + anexos : il. (algumas color.) , grafs. , tabs. ; enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2018.
Bibliografia : f. 81-86
Orientador : Ricardo Alexandre Amar de Aguiar
Orientadora : Doina Mariana Banea

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Análise térmica. 3. Fibras naturais. 4. Tecnologia de materiais. 5. Engenharia mecânica. I. Aguiar, Ricardo Alexandre Amar de (Orient.). II. Banea, Doina Mariana (Orient.). III. Título.

CDD 688.9

Elaborada pela bibliotecária Mariana Oliveira CRB-7/5929

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho
Primeiramente a Deus por me guiar por essa trajetória e
aos meus pais, minha referência de vida,
a minha esposa, Priscyla, por todo carinho e paciência
aos meus Orientadores: Ricardo Aguiar e Doina Mariana pelo apoio e incentivo
e a todos os meus amigos, por estarem sempre ao meu lado, principalmente nos
momentos mais difíceis dessa jornada.

AGRADECIMENTO

À Deus por ter me guiado.

À Professora Doina Mariana pela orientação, apoio, carinho e conselhos para vida.

Ao Professor Ricardo Aguiar por todo o apoio, orientação, carinho nesses anos de trabalho conjunto e por ter me acolhido nos momentos difíceis.

À Professora Juliana Basílio por todo o apoio, conselhos e ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao meu amigo Brenno pela ajuda nos ensaios e conversas descontraídas.

Ao aluno de Iniciação Científica Carlos Eduardo pela ajuda nos ensaios.

Ao Cefet-rj, por ter me concedido esta Bolsa de Mestrado, sem esse investimento seria difícil.

Aos meus pais Jorge e Rosimere por acreditar na minha capacidade e dar apoio nos momentos críticos.

À minha esposa Priscyla pelo apoio e carinho nesta jornada.

Aos meus amigos e padrinhos de casamento Daniel e Rose, pela amizade nesses anos todos que temos trabalhado juntos.

Aos meus amigos Felipe Ayres, Yuri Salles, Guilherme Fiuza, Victor Bonan, Ruy Findlay, pelo apoio nesta jornada.

RESUMO

A Efeito do Tratamento Químico nas Propriedades Térmicas dos Compósitos Híbridos Naturais

Nos últimos anos, a indústria tem aumentado o interesse e investimento em processos sustentáveis que não prejudiquem o meio ambiente, visando diminuir ou substituir as fibras sintéticas por compósitos reforçados por fibras naturais (NFRC). As fibras vegetais mostram capacidade de cultivo e processo, além de ser um material renovável. Este trabalho investiga configurações alternativas de compósitos epoxídicos híbridos: juta+rami, juta+curauá, juta+sisal e compósito de juta. A hibridização entre esses materiais contribui para o aumento das propriedades mecânicas. O objetivo da pesquisa é avaliar o tratamento químico nas propriedades mecânicas e térmicas dos materiais compósitos. As fibras naturais foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) analisando a morfologia da fibra antes e após o tratamento, e os compósitos foram caracterizados pelos ensaios térmicos de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise mecânica dinâmica (DMA). Os resultados pela imagem de MEV mostram que os tratamentos modificaram a morfologia das fibras naturais, e essa mudança impactou a estabilidade térmica de suas propriedades mecânicas como foi observado através dos ensaios de TG, DSC e DMA.

Palavras-chave: Compósitos Híbridos, Fibras Naturais; Análise Térmica e Juta.

ABSTRACT

Effect of Chemical Treatment on the Thermal Properties of Hybrid Natural Fibre-Reinforced Composites

In recent years, industry has increased interest in and investment in environmentally friendly sustainable processes aimed at reducing or replacing synthetic fibers with natural fiber reinforced composites (NFRCs) as synthetic fibers. The plant fibers show ability to cultivate and process, besides being a renewable material. This work investigates the alternative alternatives of hybrid epoxy composites: jute + ramie, jute + curauá + jute + sisal and jute composite. A hybridization between the contributory materials to increase the mechanical properties. The objective of this research is to evaluate the effects of chemical treatments,on mechanical and thermal properties of composites. The natural fibres were characterized by scanning electron microscope (SEM), analyzing fibre morphology before and after treatment, and the composites were characterized by thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The results obtained through SEM show that the treatments modified the natural fibres morphology, this change had an impact on their thermal stability and mechanical properties obtained through the TG, DSC and DMA tests.

Keywords: Hybrid Composites, Natural Fibers; Thermal Analysis and Jute

Índice de Figuras

Figura 1:Classificação dos Compósitos.....21
Figura 2: Grupo Epóxi..... 23
Figura 3: Resina Epóxi à base de bisfenol A.....24
Figura 4: Resina Epóxi à base de bisfenol F.....24
Figura 5: Resina Epóxi à base de tetrabromobisfenol.....25
Figura 6: Resina Epóxi à base de tetrabromobisfenol 25
Figura 7: Tipos de Processo de Fabricação 26
Figura 8: Classificação das Fibras.....27
Figura 9: Esquema representativo da microfibrila.....28
Figura 10:Planta de juta.....29
Figura 11:Plantação de curauá 30
Figura 12: Plantação de rami.....31
Figura 13: Plantação de sisal.....33
Figura 14: Curva esquemática das técnicas térmicas em função da temperatura ou do tempo.....34
Figura 15: Curva de decomposição térmica representativa 35
Figura 16: Curva de decomposição térmica de um material: (—) decomposição térmica (TG); (...)derivada da curva de decomposição térmica (DTG).....36
Figura 17: - Desenho do instrumento.....36
Figura 18 - Curva representativa da análise térmica diferencial.....38
Figura 19 - Diferença entre os blocos de DTA e DSC.....39
Figura 20 - Curva de DSC da amostra de poli (tereftalato de etileno) (PET), registrada a 20°C/min 40
Figura 21 - Ilustração dos módulos.....41
Figura 22 - Desenho detalhado NETZSCH DMA 242.....42
Figura 23 - Evolução de E', E'' e tanδ, em função da temperatura, num teste DMA.....43
Figura 24:Etapas da Pesquisa.....44
Figura 25- Materiais.....45
Figura 26- Secagem das Mantas Híbridas.....45
Figura 27- Resina Epóxi.....46

Figura 28- Procedimento de fabricação dos compósitos.....47
Figura 29- Prensa hidráulica.....47
Figura 30- Compósito de Juta + Rami sem tratamento.....50
Figura 31 – Compósito de Juta + Sisal sem tratamento.....50
Figura 32 – Máquina de TGA.....52
Figura 33 - Máquina de DSC.....53
Figura 34 - Máquina de DMA.....54
Figura 35 – Curvas TGA e DTG para o compósito de juta.....57
Figura 36- . Curvas TGA e DTG para o compósito de juta + sisal.....58
Figura 37 - Curvas TGA e DTG para o compósito de juta + curauá.....59
Figura 38 – Curvas TGA e DTg para o compósito de juta + rami.....60
Figura 39- . Curvas do ensaio de DSC para os compósitos de juta em função do tratamento.....62
Figura 40- . Curvas do ensaio de DSC para os compósitos de juta + sisal em função do tratamento.....63
Figura 41- . Curvas do ensaio de DSC para os compósitos de juta + rami em função do tratamento.....63
Figura 42- . Curvas do ensaio de DSC para os compósitos de juta + curauá em função do tratamento.....64
Figura 43 – Curvas E’ dos compósitos híbridos: (a) Juta + sisal; (b) Juta + Curauá e (c) Juta + Rami.....65
Figura 44- . Curvas do E’’ dos compósitos híbridos- (a) Juta + sisal; (b) Juta + Curauá e (c) Juta + Rami.....68
Figura 45: Curvas da Tan δ dos compósitos híbridos - (a) Juta + sisal; (b) Juta + Curauá e (c) Juta + Rami.....71
Figura 46 – Imagens de MEV em função do tratamento: (a) Não tratada; (b) Mercerizada e (c) Misto.....74
Figura 47 – As imagens de MEV das fibras de sisal - (a): Não Tratada, (b): Mercerizada e (c): Misto.....76
Figura 48 – As imagens de MEV das fibras de rami - (a): Não Tratada, (b): Mercerizada e (c): Misto.....77
Figura 49 – As imagens de MEV das fibras de curauá - (a): Não Tratada, (b): Mercerizada

e (c):Misto.....78

Índice de Tabelas e Gráficos

Tabela 1 –Propriedades Termoplásticas e Termorrígidas.....24
Tabela 2 – Propriedades das Fibras Naturais.....29
Tabela 3 – Algumas Propriedades da Resina Epóxi (AR-260/AH260) 48
Tabela 4 – Propriedades térmicas de compósitos híbridos não tratados e tratados 56
Tabela 5 – Pico endotérmico e exotérmico para cada tratamento térmico.....61
Tabela 6 – Resultados do Módulo de Armazenamento para compósitos híbridos.....67
Tabela 7- Resultados do Módulo de Perda para compósitos reforçados com fibras naturais.....70
Tabela 8 – Tabela 8. Resultados δ Tan.....73

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

NFRC- Compósitos reforçados por fibras naturais

Nt – Não tratada

DSC - Calorimetria diferencial de varredura

DMA - Análise Dinâmico – Mecânica

E’ - Módulo de armazenamento

E’’ - Módulo de perda

T_g - Temperatura de Transição vítrea

TGA - Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1	Introdução	17
1.2	Motivação	18
1.3	Objetivo Geral	19
1.3.1	Objetivo Específico	19
1.4	Metodologia	19
1.5	Organização do Trabalho	21
2	Revisão Bibliográfica	22
2.1	Compósitos	22
2.1.1	Compósitos Poliméricos	23
2.1.2	Resina Epóxi	24
2.1.3	Processo de Fabricação dos Compósitos	26
2.2	Fibras Naturais	27
2.2.1	Fibra de Juta	30
2.2.2	Fibra de Curauá	31
2.2.3	Fibra de Rami	32
2.2.4	Fibra de Sisal	33
2.3	Análise Térmica	35
2.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivativa (DTG)	36
2.3.2	Análise térmica diferencial (DTA) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	39
2.3.3	Análise Dinâmico - Mecânica (DMA) ou Análise Termodinâmico - Mecânica (DMTA)	42
2.3.3.1	Temperatura de Transição vítrea (Tg)	44
3	Materiais e Métodos	45
3.1	Materiais Utilizados	45
3.1.2	Produção dos Compósitos	47
3.2	Caracterização dos Corpos de Prova	49
3.2.1	Preparação dos corpos de Prova	49
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
3.3	Ensaios Realizados	51
3.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	51
3.3.2	Calorimetria Diferencial de Temperatura (DSC)	52
3.3.3	Análise termodinâmico-mecânica (DMA)	53
4	Resultados e Discussões	54
4.1	Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA)	54
4.2	Resultados da Calorimetria Diferencial de Temperatura (DSC)	60
4.3	Resultados da Análise termodinâmico-mecânica (DMA)	64
4.4	Resultados da Avaliação da Morfologia pelo MEV	73
5	Conclusões	79
	Sugestões para Trabalhos Futuros	80
	Referência	81
6	Anexos	87

1- INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se investido em produtos e processos sustentáveis para aplicações em diversos segmentos tais como: automobilística, têxtil, naval e aeroespacial. Em princípio o uso dos compósitos reforçados por fibras naturais (NFRC), que são materiais de fontes renováveis e de grande exuberância na natureza, é uma grande alternativa para substituição das fibras sintéticas, especialmente fibra de vidro por causa das questões ambientais envolvidas durante o processo de sua fabricação como: emissão de CO_2 para produzir a fibra e gasto elevado de energia (BECKER *et al.*, 2011). Por exemplo, a União Europeia forçou o setor automobilístico a implementar políticas sustentáveis em sua linha de produção como a *End of Life Vehicles* (ELV), que é o investimento em materiais naturais para substituir os materiais sintéticos diminuindo o impacto ambiental ao fim do ciclo (OLIVEIRA, 2015).

Atualmente o Brasil dispõe de diversas fontes renováveis em todo território brasileiro desenvolvendo áreas carentes destas regiões, por exemplo, as regiões do Pará e Bahia com as produções de fibras de curauá e sisal, respectivamente, gera-se empregos diretos e indiretos na cadeia de serviços das fibras vegetais que começa com a manutenção das lavouras e termina com a industrialização dos produtos (PIRES *et al.*, 2012) . As fibras vegetais de origem lignocelulósicas (fibras de juta, sisal, banana, coco, curauá etc.) são as mais utilizadas em matrizes termoplásticas ou termofixas, e sem dúvida tem atraído muitos pesquisadores por sua versatilidade e além de apresentar o conceito sustentável (SATYANARAYANA *et al.*, 2009).

Além disso, as principais vantagens das fibras vegetais estão relacionadas ao baixo custo de produção, densidade menor que as fibras sintéticas, não são abrasivas e biodegradáveis, mas as principais desvantagens são: absorção de água, fraca resistência ao fogo, variação das propriedades mecânicas e problemas de adesão entre a fibra-matriz (MEDINA *et al.*, 2009; AZWA E YOUSIF, 2013; PICKERING *et al.*, 2016).

Dessa maneira, para melhorar adesão fibra / matriz, tratamentos químicos de superfície são aplicados às fibras naturais para aumentar a rugosidade das fibras e a ligação covalente. Entre os tratamentos mais utilizados estão: alcalinização, acetilação e silanização. O tratamento alcalino remove as impurezas, gorduras, hemicelulose e lignina

das fibras, expondo a celulose e, consequentemente, aumentando a rugosidade. O processo de acetilação modifica a superfície da fibra natural, reduzindo a absorção de umidade e transformando-a em fibras mais hidrofóbicas, e o processo de silanização envolve o uso de um agente de acoplamento (silano) que melhora a adesão interfacial fibra / matriz(JOHN e ANANDJIWALA, 2008; KALIA *et al.*, 2009; XIE *et al.*, 2010; ALBINANTE *et al.*, 2013).

Vários pesquisadores investigaram o efeito dos tratamentos químicos nas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras naturais. Os autores concluíram que as concentrações de 2 e 5% proporcionaram uma melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos estudados, além disso, o tratamento alcalino melhora a eficiência de outros tratamentos e altera a adesão da superfície da fibra(XIE *et al.*, 2010; OWEN *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2017)

Assim, o objetivo deste trabalho é investigar as propriedades térmicas dos compósitos híbridos (Juta + Sisal, Juta + Rami, Juta + Curauá) e Juta, nas condições: sem tratamento, alcalinizado e alcalinizado + silanizado (tratamento misto), utilizando os ensaios térmicos de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise mecânica dinâmica (DMA) para estudar as propriedades térmicas dos compósitos híbridos naturais (NFRC). Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para correlacionar as mudanças na morfologia da fibra com os resultados da caracterização térmica.

1.2 – Motivação

Atualmente as fibras naturais tem ganhado mercado com a preocupação das empresas em utilizar materiais e processos sustentáveis, e ganhou força com o acordo de Paris que visa diminuir a emissão de CO_2 no planeta. Além disso, estima-se que foram investidos 3,8 Bilhões de dólares em 2016 no implemento dessas fibras pela indústria (HODZIC e SHANKS, 2014). E com esse aumento de produção gerou-se fonte de renda e desenvolvimento nas regiões carentes em diversos países emergentes como Brasil, Índia entre outros. Nesse contexto, a pesquisa busca desenvolver produtos NFRC de baixo custo e boa resistência mecânica para competir com produtos convencionais e garantindo

através dos tratamentos químicos adesão na confecção dos compósitos.

1.3 – Objetivo Geral

O objetivo principal do trabalho é utilizar as análises térmicas em compósitos poliméricos de matrizes epoxídicas que apresentam fibras de reforços naturais: juta + rami, juta + curauá, juta + sisal comparando com o compósito de juta. Além disso, analisar o potencial das fibras naturais na substituição das fibras sintéticas utilizando materiais alternativos de baixo custo.

1.3.1 – Objetivos Específicos

- Analisar o efeito do tratamento químico, no intuito de melhorar a adesão da fibra com a matriz polimérica;
- Analisar o efeito químico pelos ensaios TGA e DSC;
- Avaliar os tratamentos químicos através da microscopia de varredura;
- Comparar os tratamentos químicos pelo ensaio de DMA.

1.4 Metodologia

A fim de alcançar as metas proposta pela pesquisa, foi feito um estudo sobre os principais tratamentos químicos que melhoram a adesão da fibra-matriz, e assim avaliar sua resistência mecânica pelos ensaios térmicos.

A primeira etapa foi feita a escolha do tratamento químicos, seleção das fibras naturais e da resina para pesquisa. As fibras escolhidas foram a fibra de juta, rami, sisal e curauá na matriz epoxídica (AR-260/AH-260).

A segunda etapa foi escolher o modo de fabricação do compósito e sua

configuração. Os compósitos híbridos apresentam em sua estrutura 60% de juta bidirecional e 40% das demais fibras, e cada tecido produzido passou por três tipos de tratamento: natural, alcalinizado e misto. Os tecidos híbridos foram fabricados utilizando um molde metálico e curados na prensa hidráulica.

Na terceira etapa da pesquisa foi a avaliar a morfologia das fibras utilizadas pela técnica de microscopia de varredura (MEV) para analisar o efeito do tratamento químico nas fibras naturais.

Na última etapa os compósitos produzidos foram cortados nas medidas de cada ensaio térmico (TGA, DSC, DMA) proposto para analisar sua capacidade térmica.

1.5 – Organização do Trabalho

No Capítulo 1, aborda-se brevemente os conceitos dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais mostrando suas vantagens e desvantagens em relação aos compósitos e sua influência econômica no cenário brasileiro. Discuta-se também maneiras de melhorar a adesão entre a fibra-matriz através de tratamentos químicos, além de mencionar os objetivos da pesquisa.

No Capítulo 2, realiza-se a revisão bibliográfica abordando os temas significantes para produção dos compósitos, e descrevendo os conceitos dos polímeros, das fibras naturais seguindo das definições das análises térmicas e seus métodos.

No Capítulo 3, detalha-se os materiais e métodos utilizados na pesquisa, como também descreve: o procedimento de manufatura, geometria dos corpos de prova e procedimentos utilizada nos ensaios térmicos.

No Capítulo 4, discuta-se os resultados obtidos na pesquisa.

No Capítulo 5, mostra-se a conclusão da dissertação e sugestões de trabalhos futuros.

No Capítulo 6, mostra-se os anexos.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. – Compósitos

A definição na literatura para compósito, menciona que é um material fabricado por dois ou mais materiais com morfologia ou características diferentes, que analisados macroscopicamente apresenta uma homogeneidade em sua fisionomia e estrutura, pode ser formado por: fibras curtas ou longas (GAY, 1991). Os compósitos são classificados por três tipos de matrizes: polimérica, cerâmica e metálica. A matriz funciona como aglomerado que envolve os outros componentes, e assegura a ductilidade do espécime e a distribuição dos esforços mecânicos ao material, (SMITH,1998).

PARDINI e LEVY NETO (2006), propuseram uma classificação hierárquica dos materiais compósitos, podendo o elemento de reforço ser formado por: partícula, fibra ou manta, como descrito na Figura 1.

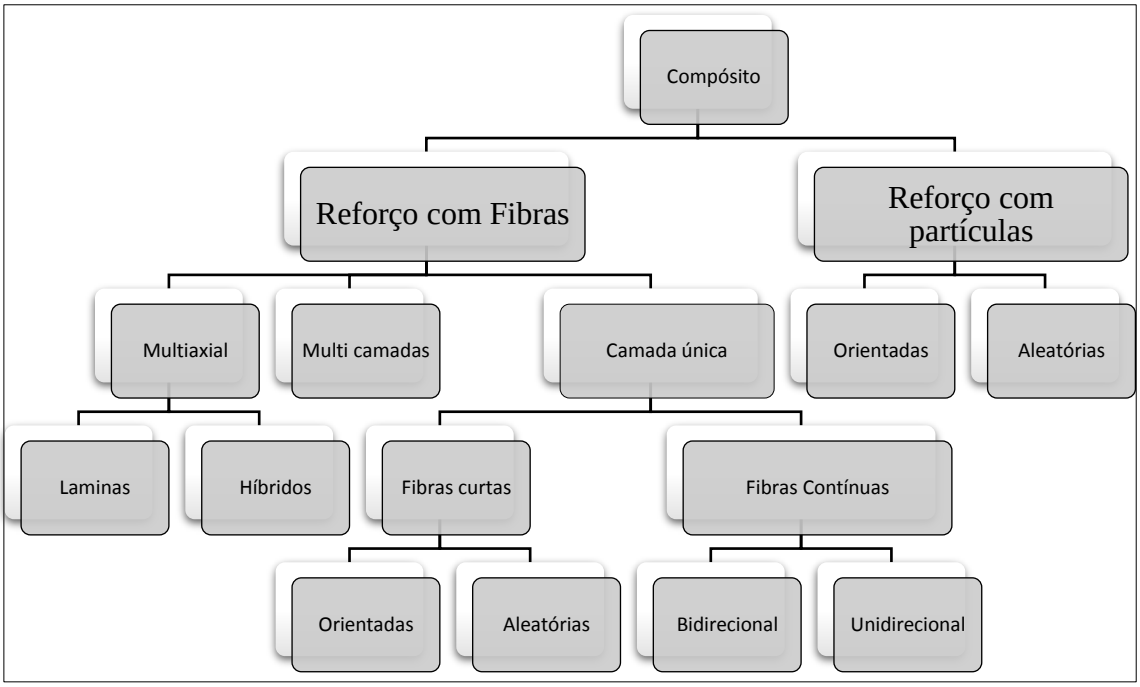


Figura 1: Classificação dos Compósitos adaptado.

fonte: (PARDINI e LEVY NETO, 2006)

A escolha da matriz e da fibra é importante para que haja uma afinidade entre os materiais unidos, por causa das propriedades interfaciais entre elas, (Neto *et al.*, 2007). Além disso, a adesão interfacial entre fibra-matriz está relacionada aos tipos de ligações que exerce entre elas, como as forças de van der Walls, interações eletrostáticas, ligações covalentes e de hidrogênio. Essa interação está relacionada a afinidade química, já que a matriz polimérica apresenta natureza hidrofóbica e a fibra natureza hidrofílica. Além disso a alteração química da superfície das fibras, faz com que haja uma compatibilidade maior entre os elementos de ligação. Os tratamentos utilizados para aumentar a adesão entre os materiais são: a mercerização (Tratamento NaOH), agente silano, acetilação e enxerto por plasma (ALBINANTE *et al.*, 2013; SHANMUGASUNDARAM e RAJENDRAN, 2016).

Por isso, FERREIRA (2015), menciona os fatores que influenciam nas propriedades mecânicas dos compósitos são:

- Direção das fibras;
- Adesão interfacial entre fibra-matriz;
- Fração volumétrica da mistura;

2.1.1 – Compósitos Poliméricos

Os compósitos poliméricos podem ser classificados em dois grupos: termoplásticos ou termorrígidos. Visto que, a principal diferença entre eles está no comportamento de cura, ou seja, os polímeros termoplásticos são moldados várias vezes tornando-se fluida pela característica de sua estrutura molecular linear, que quando estão sob ação da temperatura amolece repetidamente em direção ao seu ponto de fusão, por exemplo, as resinas termoplásticas de polipropileno (PP), polietileno (PE), poliéster (PES), entre outras. Já o polímero termorrígido não apresenta esse comportamento de fluidez, por causa das ligações cruzadas (ligações covalentes) entre suas macromoléculas, pois o processo de cura é exotérmico, tornando-se rígida e insolúvel, como por exemplo as resinas epoxídicas (MOHANTY *et al.*, 2000; SATYANARAYANA *et al.*, 2009; DA SILVA, 2014). Na Tabela 1, mostra as principais características dos polímeros

Termoplásticos e termofixos.

Tabela 1 –Propriedades Termoplásticas e Termorrígidas. Adaptado

Termoplásticos	Termorrígidos
Reciclável mecanicamente	Não reciclável mecanicamente
Tempo ilimitado de armazenamento	Tempo limitado de armazenamento
Alta viscosidade quando fundido	Baixa Viscosidade durante o Processamento
Baixa resistência à Fluência	Alta resistência à fluência
Baixa estabilidade térmica e dimensional	Alta resistência térmica e dimensional

fonte: (DA SILVA, 2014)

2.1.2 – Resina Epóxi

As resinas epóxi são polímeros termorrígidos de alto desempenho que contêm em sua estrutura mais de um anel de três membros conhecidos como epóxi, e também conhecidos como grupos oxirano ou etoxilina (PIRES *et al.*, 2012; SOUZA, 2012), descrito na figura 2.

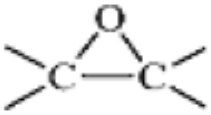


Figura 2: Grupo Epóxi.
fonte:(PIRES *et al.*, 2012)

Esse polímero apresenta bom desempenho e as principais vantagens são: o alto modulo de elasticidade, baixa fluência e razoável desempenho em alta temperatura, e é amplamente utilizada como revestimentos, adesivos e encapsulantes de semicondutores, mas as principais desvantagens são: material não reciclável e o tempo de cura na condição ambiente(SOUZA, 2012; DA SILVA, 2014). Atualmente são comercializados quatro

tipos de resinas epóxi:

- Resinas Epóxi à base de Bisfenol A: É o tipo mais utilizado pela sua versalidade e baixo custo, proveniente da reação da Epicloridrina e Bisfenol A, também podem ser líquidas, semi-sólidas ou sólidas, dependendo do seu peso molecular (Silaex), conforme figura 3.

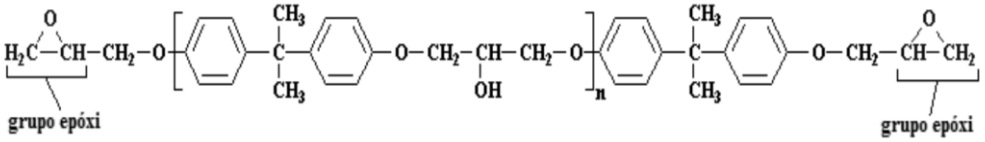


Figura 3: Resina Epóxi à base de bisfenol A.

fonte:(Silaex)

- Resinas Epóxi à base de Bisfenol F e/ou Novolaca: Trocando-se o bisfenol A pelo bisfenol F proporciona maior quantidade de ligações cruzadas durante a reação química e melhor desempenho mecânico, químico e térmico(Silaex) , conforme Figura 4.

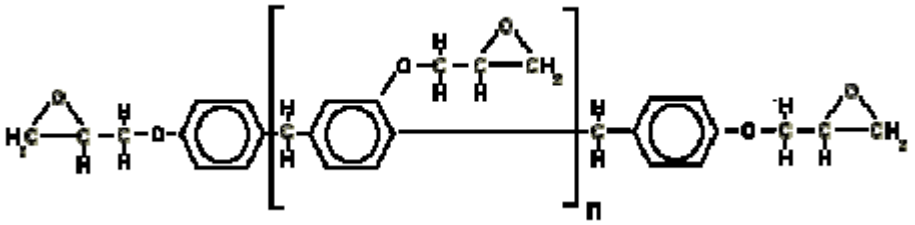


Figura 4: Resina Epóxi à base de bisfenol F.

fonte:(Silaex)

- Resinas Epóxi Bromadas: São resinas à base de epicloridrina, bisfenol A e tetrabromobisfenol A, e com essas quatro moléculas adicionais de bromo, confere às resinas a característica de auto-extinguível;(Silaex), conforme Figura 5.

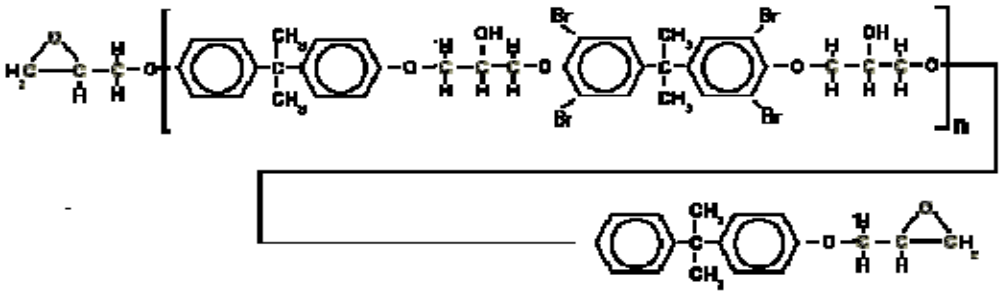


Figura 5: Resina Epóxi à base de tetrabromobisfenol.

fonte:(Silaex)

- Resinas Epóxi Flexível: são resinas que possuem longas cadeias lineares substituindo os bisfenóis por poliglicóis pouco ramificados, são resinas de baixa reatividade que normalmente são utilizados como flexibilizantes reativos em outras resinas melhorando a resistência a impacto com acréscimo da flexibilidade(Silaex), conforme Figura 6;

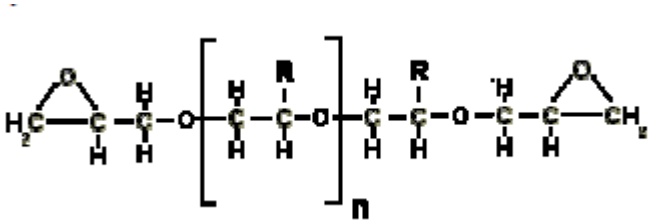


Figura 6: Resina Epóxi à base de tetrabromobisfenol.

fonte:(Silaex)

2.1.3 – Processo de Fabricação dos Compósitos

FRANCO (2008), cita que os processos de fabricação dos compósitos poliméricos são divididos em dois grupos: fabricação por molde aberto e fechado, conforme Figura 7. A classificação do molde aberto tem como característica possuir uma face exposta ao ambiente, e o processo de polimerização é feito a temperatura ambiente, como por exemplo: moldagem manual (*hand layup*), moldagem à pistola (*spray up*), moldagem por

enrolamento (*filament winding*) e moldagem por centrifugação.

Já o processo por molde fechado é descrito na presença do molde com contra-molde sem que a face fique exposta ao ambiente, e o processo de polimerização é realizada por aquecimento, por exemplo: moldagem por compressão (SMC- Sheet Molding compound e HMC – High Sheet Molding Compound, etc) e moldagem por injeção (Resin Transfer Molding- RTM, Resin Injection Molding-RIM, etc) e pultrução, (FERREIRA, 2015).

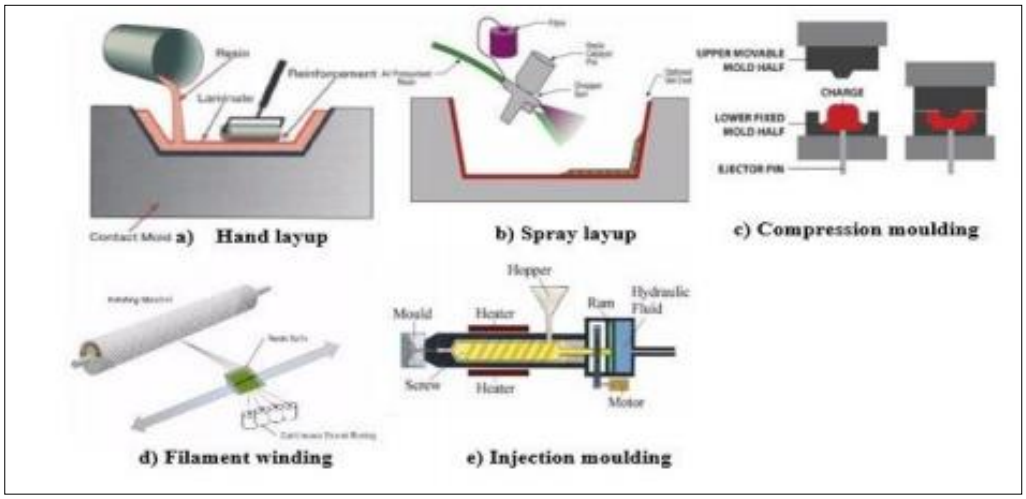


Figura 7 – Tipos de Processo de Fabricação

fonte: (SRINIVAS *et al.*, 2017)

2.2 – Fibras Naturais

Atualmente as fibras naturais (lignocelulósica) tem ganhado grande destaque pelo conceito sustentável que o processo de fabricação pode conceber, como por exemplo: a diminuição de resíduos que beneficia o meio ambiente, também como a absorção e captura de CO_2 na natureza. Essas fibras apresentam em sua estrutura: Celulose de 40-50%, Hemicelulose de 20-30% e Lignina de 20-28%, e além de outros compostos orgânicos e inorgânicos,(JOHN e THOMAS, 2008). As principais vantagens das fibras lignocelulósicas são: biodegradáveis, não-toxicas, baixa densidade e baixa condutividade térmica. PARDINI e LEVY NETO (2006), citam que existe algumas desvantagens como:

baixa estabilidade dimensional, variação das propriedades mecânicas e baixa resistência a micro-organismo.

As fibras vegetais podem ser classificadas de acordo com sua origem anatômica, como mostrado na Figura 8:

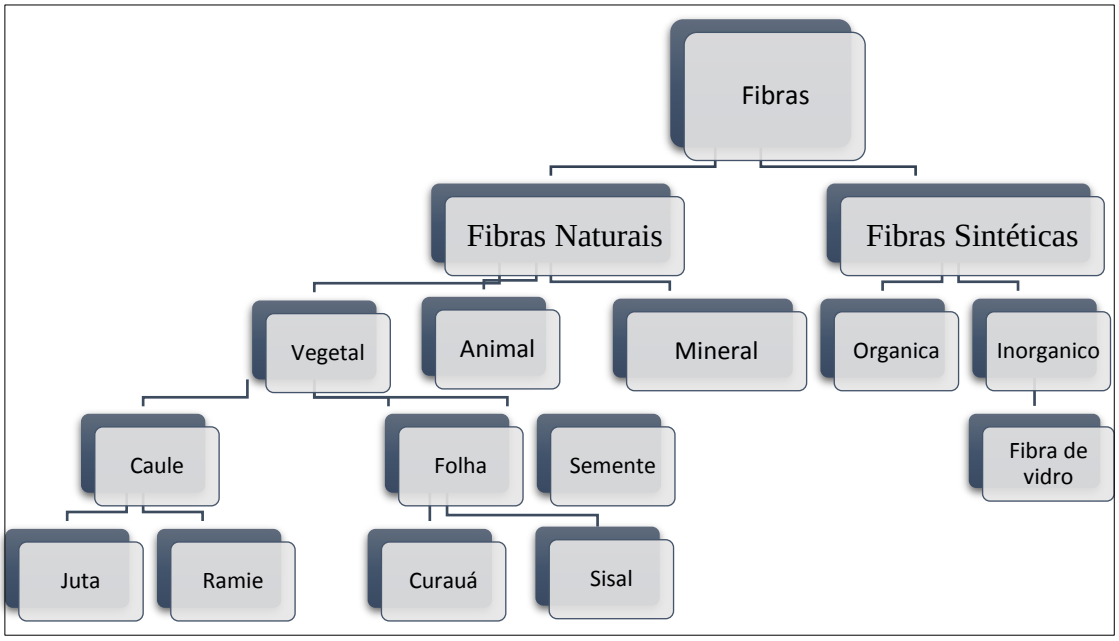


Figura 8: Classificação das Fibras
fonte: (PARDINI e LEVY NETO, 2006)

As estruturas das fibras naturais são formadas por microfibrilas de celulose, hemicelulose e lignina. Essas microfibrilas têm diâmetro de 10-30 μm e são responsáveis pela resistência mecânica do material. A estrutura hemicelulose apresenta ligações de hidrogênio com as microfibrilas de celulose criando uma rede tridimensional e a lignina apresenta forma intercalada entre as redes da hemicelulose e microfibrilas que ajuda na rigidez da parede da célula (SILVA, 2003; PIRES *et al.*, 2012). A Figura 9 ilustra a estrutura da microfibrila das fibras naturais.

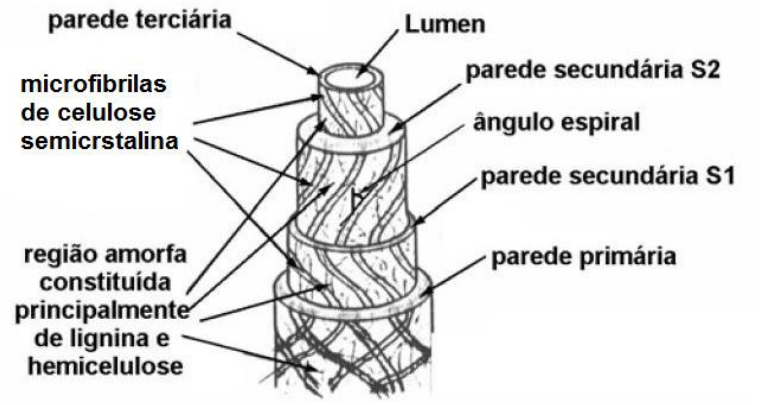


Figura 9: Esquema representativo da microfibrila.
fonte: (SILVA, 2003; PIRES *et al.*, 2012)

A tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas e químicas das fibras naturais(JAWAID *et al.*, 2012; JAWAID *et al.*, 2013; FERREIRA, 2015).

Tabela 2 – Propriedades Químicas e Mecânicas.

Propriedades	Juta	Sisal	Rami	Curauá
Densidade (g/cm³)	1.3	1.33-1.45	1.5	1.4
Tensão de ruptura (MPa)	393-773	468-700	400-968	500-1150
Módulo de Young (GPa)	26.5	9.4-38	44-128	11.8
Alongamneto (%)	1.5-1.8	2-7	1.2-3.8	3.7-4.3
Celuloset (%)	58-63	60.5	76	58.8
Hemicelulose (%)	12	25.7	17	23.8
Lignina (%)	12-14	12.1	1	14.7

2.2.1 – Fibra de Juta

A fibra de juta (Corchoruscapsularis), mostrada na Figura 10, é uma planta da família das tiliáceas originária da Índia e Bangladesh, e é a segunda fibra natural mais produzida no mundo perdendo só para o algodão. O seu ciclo de plantio leva seis meses e muitas vezes coincide com os períodos de cheias dos rios e sua forma de plantio não provoca desmatamento, já que a produção é feita nas calhas dos rios. No Brasil, sua produção se concentra na região Norte, por causa das condições climáticas como abundância de água e elevada temperatura, (PORTELA, 2016).



Figura 10 – Planta de Juta.
fonte: (DA SILVA, 2014)

Essas fibras naturais são utilizadas como elementos de reforços em compósitos epoxídicos, PIRES *et al.*, (2012) , investigaram o efeito do tratamento alcalino nas fibras de juta, e o resultado mostra que o tratamento químico aumentou as propriedades mecânica em relação ao compósito sem tratamento. PINTO *et al.*, (2014), estudaram o efeito alcalino e silanizado nas fibras de juta com matriz epoxídica, e o resultado mostra que o efeito de silanização aumento o módulo de elasticidade em 300% comparado com o tecido sem tratamento.

Já JAWAID *et al.*, (2013), investigaram o efeito do carregamento no compósito polimérico de juta e no compósito hibrido juta+fibra de vidro, e concluíram que o compósito hibrido apresentou propriedades mecânicas superiores ao compósito de juta.

CHAUDHARY *et al.*, (2018), analisaram as propriedades do compósito hibrido: juta+ cânhamo+linho comparado com os compósitos poliméricos naturais para aplicação estrutural, e os resultados mostram que os compósitos híbridos obtiveram valores superiores aos outros compósitos nos ensaios de impacto e tração, mas os ensaio de flexão revelou que os compósitos poliméricos com apenas uma fibra obtiveram valores superiores, por causa da adesão interfacial do compósito híbrido. RAMESH *et al.*, (2016), analisaram o efeito da orientação e proporção de compósitos híbridos contendo fibra de vidro, sisal e juta na matriz de poliéster, e os resultados mostraram que a orientação e a proporção influenciam as propriedades mecânicas e a absorção de água.

2.2.2 – Fibra de Curauá

A fibra de curauá (Ananás erectifolius), é uma planta da família das bromeliáceas, cultivada nos Estados da Amazônia e Pará, porém, só começou a apresentar importância comercial com o investimento da indústria automobilística, (ZAH *et al.*, 2007). Além disso, a fibra de curauá, mostrada na Figura 11, apresenta propriedades mecânicas superiores que as fibras de sisal, rami e juta, conforme Tabela 2, como também é a fibra mais utilizada para substituir a fibra de vidro por causa de suas propriedades mecânicas,(ORNAGHI JR *et al.*, 2012).



Figura 11–Plantação de curauá.
fonte: (OLIVEIRA, 2015).

SPINACE *et al.*, (2009), fizeram estudos para comparar as propriedades mecânicas entre as fibras de curauá e sisal, e os resultados mostraram que a resistência à tração da fibra de curauá foi superior. ANGRIZANI *et al.*, (2017), estudou a combinação de fibras sintéticas e fibras naturais na matriz de poliéster, e o resultados obtidos mostra que o compósito híbrido apresenta valores intermediários no ensaio de impacto em relação as fibras naturais e sintéticas. DA SILVA *et al.*, (2013), investigaram a resistência pelo ensaio de short-beam em compósitos com orientação randômica, e os resultados mostram que o compósito híbrido com percentual de 75% de curauá e 25% de fibra de vidro obteve valor próximo ao compósito de fibra de vidro.

2.2.3 – Fibra de Rami

A fibra de rami (Boehmeria nívea) é uma planta da mesma família das fibras de juta, sisal e cânhamo e apresenta fibras longas em sua estrutura, como mostrado na Figura 12. Essa fibra natural apresenta resistência superior ao cânhamo, linho e algodão, mostrando uma excelente alternativa para o desenvolvimento de tecidos ou entremeados, já que apresenta resistência ao mofo e boa impregnação de corantes,(MILANEZI, 2015).



Figura 12- Plantação de Rami
fonte: (MILANEZI, 2015)

No Brasil essa fibra foi produzida por muitos anos no sudeste de São Paulo e

regiões do Paraná, mas recentemente a produção de rami espalhou-se por algumas regiões do Nordeste. Atualmente, a produção de rami encontra-se em declínio por causa da substituição de outras fibras mais rentáveis para o produtor rural (BEVITORI, 2014; VANDERLEI, 2016). Ma *et al.*, (2016), estudaram o efeito da densidade da estrutura do fio de rami através dos ensaios mecânicos e dinâmicos, e o resultado mostra que com o aumento da densidade à uma queda das propriedades mecânicas. BEVITORI, (2014), estudou o comportamento mecânicos e térmicos dos compósitos poliméricos reforçados com rami com teores percentuais de reforço de 0% à 30%, e os resultados mostram que houve uma melhora significativa nas propriedades mecânicas com a incorporação das fibras nas matrizes poliméricas e que as fibras de rami diminuíram a condutividade térmica do material comparado com os compósitos puros.

2.2.3 – Fibra de Sisal

A fibra de sisal (Agave sisalana) como mostrado na figura 13, é uma planta da família Agavaceae que tem origem na península de Yucatan, no México, e seu cultivo é feita nas regiões semi-áridas por ser resistente á aridez e sol intenso (HOLANDA, 2013). O Brasil é o maior produtor de sisal do mundo e exportador de fibras e produtos manufaturados, ainda mais que a produção de sisal se concentra na região do Nordeste. A Bahia detém 80 % da produção nacional que são exportados para mais de 50 países.

Além disso, o sisal tem sido estudado por apresentar alta tenacidade, resistência à abrasão e boas propriedades mecânicas que são aplicáveis em projetos de engenharia, e apresentam bom isolamento térmico e acústico (HOLANDA, 2013; FERREIRA, 2017).



Figura 13- Planta de Sisal comum

Fonte: (HOLANDA, 2013)

MARTIN *et al.*, (2009) estudaram o desempenho químico e estrutural da fibra de sisal, e os resultados mostram que a fibra obteve boa estabilidade térmica até 250°C e as propriedades mecânicas do material tirado da base apresentou melhores resultados que a região apical da fibra. SAHU *et al.*, (2015) investigaram as propriedades mecânicas dos compósitos: sisal (100%), sisal (70%) + abacaxi (30%), sisal (50%) + abacaxi (50%), sisal (30%) + abacaxi (70%) e abacaxi (100%) em matrizes epoxídicas, e os resultados indicam que o compósito sisal (100 %) obteve melhor resultado para os ensaios de tração e flexão, e para o ensaio de Impacto o compósito sisal (50%) + abacaxi (50%) obteve o melhor resultado, também os resultados mostraram que os compósitos híbridos apresentaram boa relação entre resistência e peso em comparação aos compósitos individuais. SATHISHKUMAR *et al.*, (2017) analisaram as propriedades mecânicas e o comportamento de vibração dos compósitos híbridos de sisal / algodão em diversas porcentagens nas matrizes de poliéster, e os resultados indicam que os compósitos de sisal e algodão com porcentagem de 40% de fibra tiveram melhores resultados nos ensaios de tração, flexão e impacto.

2.3. Análise Térmica

As análises térmicas é um grupo de técnicas na qual uma propriedade física ou química de uma substância é medida em função da temperatura T (aquecimento, resfriamento ou no modo isotérmico (constante)) ou em função do tempo t, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada. As técnicas térmicas mais utilizadas são: Análise Termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória diferencial (DSC), Detecção de gás desprendido (EGA), Análise dínamo-mecânica (DMA) ou Análise termodinâmico-mecânico (DMTA). A Figura 14 mostra as curvas representativa dos ensaios térmicos , também essas técnicas permitem obter informações sobre o material estudado como: variação de massa, estabilidade térmica, pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, diagrama de fase, corrosão e transições vítreas, e pode ser aplicadas nas áreas de matérias eletrônicos, cerâmicos, metais, polímeros entre outras áreas (Lucas *et al.*, 2001; Souza, 2012; Pereira, 2013).

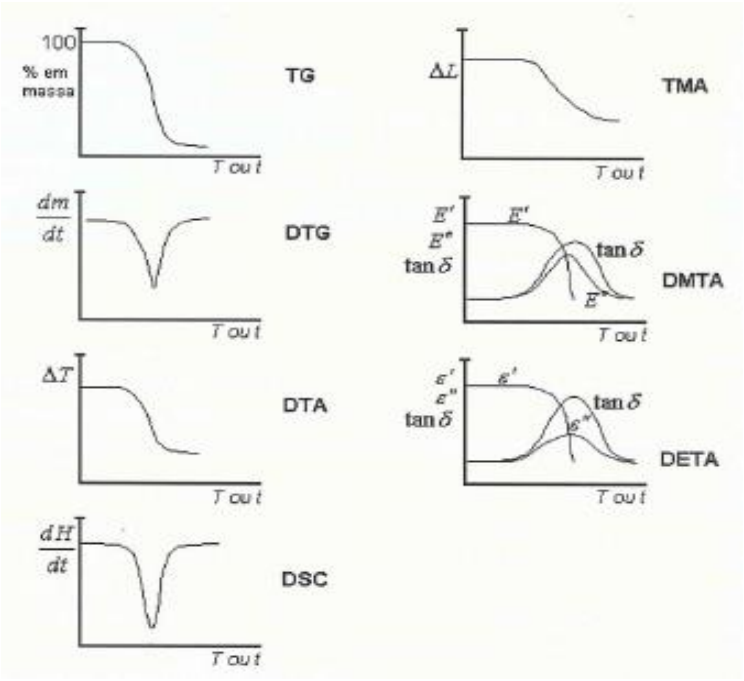


Figura 14:Curva esquemática das técnicas térmicas em função da temperatura ou do tempo.

Fonte:(LUCAS *et al.*, 2001)

2.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivativa (DTG)

O ensaio termogravimétrico é definido como um processo contínuo que envolve a medição da variação da massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). O resultado de uma TG, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico, cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual de massa perdido ou ganho, a Figura 15 mostra a curva de decomposição térmica (LUCAS *et al.*, 2001).

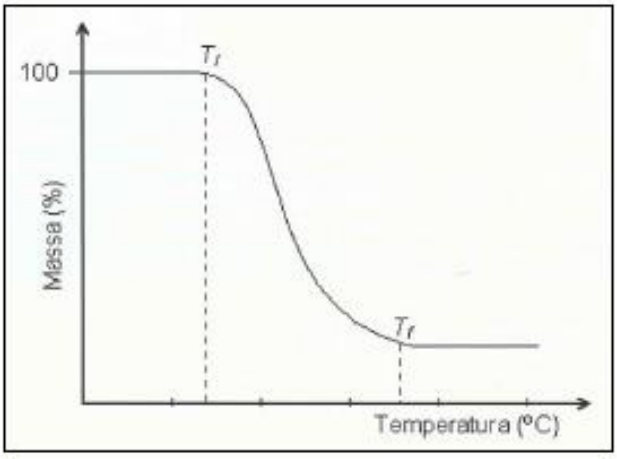


Figura 15: Curva de decomposição térmica representativa.
Fonte: (LUCAS *et al.*, 2001)

Os termos T_i e T_f são considerada importante, pois ponto (T_i), é definida como a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa, para um determinado conjunto de condições experimentais (“onset”), Segundo Matos *et al.*, (2009) o T_i é o ponto onde a amostra deixa de der estável termicamente e libera substâncias voláteis. A outra, T_f, é a menor temperatura que indica que o processo responsável pela variação de massa foi concluído, (LUCAS *et al.*, 2001).

Neste equipamento a velocidade de variação da massa em função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt) é denominada DTG (Termogravimetria derivativa). As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são facilmente comparáveis à outras medidas, e elas são úteis nos casos em que o registro de TG apresenta sobreposições decorrentes do

tipo de amostra ou mesmo das condições experimentais.

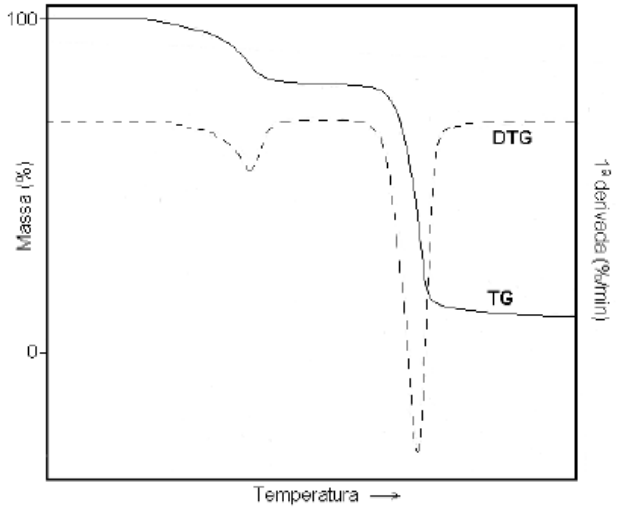


Figura 16: Curva de decomposição térmica de um material: (—) decomposição térmica (TG); (...)derivada da curva de decomposição térmica (DTG).

Fonte:(LUCAS *et al.*, 2001)

A Figura 17, mostra o instrumento de temogravimetria detalhado.

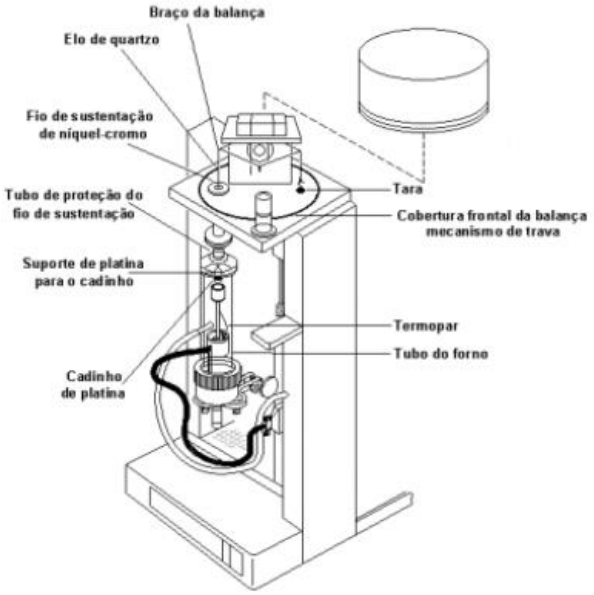


Figura 17: Desenho do instrumento.

Fonte:(LUCAS *et al.*, 2001)

Na análise térmica existem alguns fatores que podem afetar os resultados obtidos pelas curvas de TG. Dentre os fatores que afetam as curvas de degradação são (LUCAS *et al.*, 2001; SOUZA, 2012):

- Amostra: a análise é afetada pela massa, volume e forma física da amostra;
- Atmosfera da câmara: tipo, natureza e pressão do gás, tanto o de arraste como aquele ao redor da amostra, constituem fatores que afetam o resultado da análise;
- Condições operacionais: velocidade de variação de temperatura (aquecimento ou resfriamento), tamanho e geometria do cadinho e posicionamento do termopar produzem efeitos que têm influência no processo ou detecção da decomposição

Desta maneira os ensaios termogravimetria é utilizada em diversas áreas, como química, petróleo, geologia e na indústria farmacêutica, e as principais aplicações são,(LUCAS *et al.*, 2001).

- Calcinação e torrefação de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e desadsorção;
- Decomposição de materiais explosivos;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Determinação da umidade, volatilidade e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos conhecidos e intermediários;
- Propriedades magnéticas;
- Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis;
- Taxas de evaporação e sublimação.

2.3.2 Análise térmica diferencial (DTA) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura, (LUCAS *et al.*, 2001; SOUZA, 2012).

Essa diferença de temperatura, ΔT, é registrada em um gráfico como mostra a figura 18, no caso da variação ser endotérmica em função da temperatura (T), e a mudanças nas amostras como T_m são registradas na forma de pico de fusão, se a variação for exotérmica irá liberar calor a T_c (Temperatura de cristalização) e T_d (Temperatura de vulcanização). Um terceiro tipo de variação pode ser detectado: uma vez que as capacidades caloríficas da amostra e da referência são diferentes, então ΔT nunca será realmente igual a zero, e uma variação na capacidade calorífica causará o deslocamento na linha-base que está associado com a transição vítrea nas amostras poliméricas(LUCAS *et al.*, 2001; SOUZA, 2012; PEREIRA, 2013).

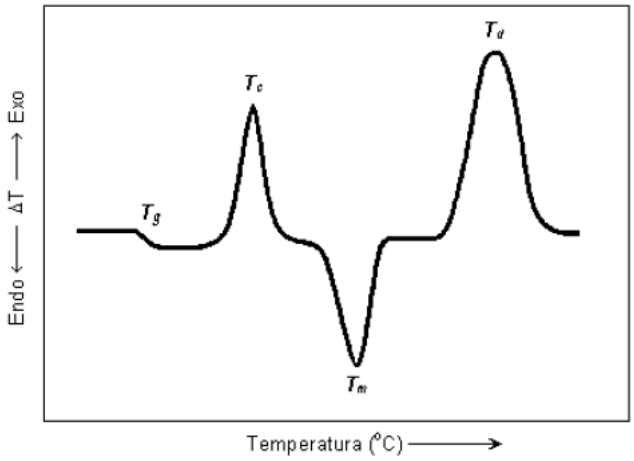


Figura 18: Curva representativa da análise térmica diferencial.

Fonte:(Lucas *et al.*, 2001)

Existem vários fatores que influenciam o gráfico da DTA, inviabilizando a área

de calor (Lucas *et al.*, 2001):

- Variação de entalpia;
- Capacidade calorífica;
- Resistência térmica total ao fluxo de calor, R.

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, termicamente inerte em função do tempo e o material são submetidos a programação controlada pela temperatura. Essa técnica é derivada da DTA, sendo consideradas complementares, que permite analisar variação da entalpia que ocorre durante o processo (IONASHIRO, 2004), na figura 19 mostra as principais diferenças entre os dois equipamentos.

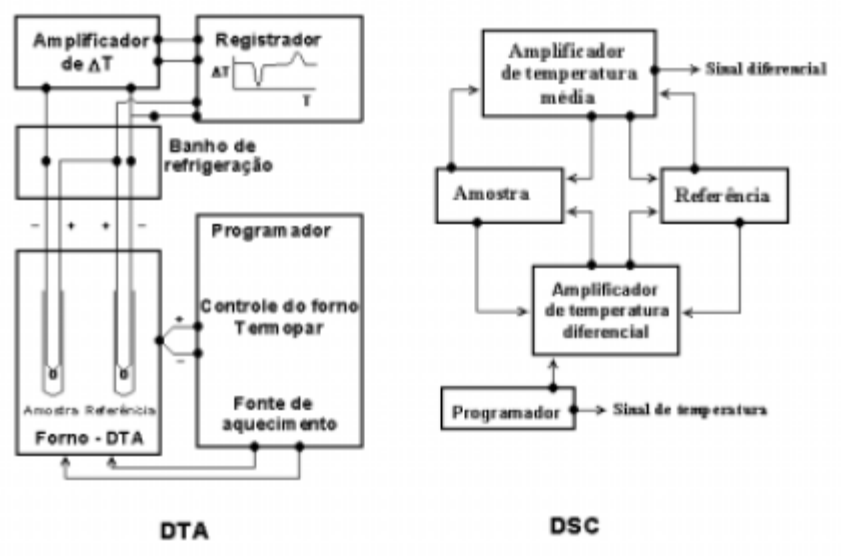


Figura 19: Diferença entre os blocos de DTA e DSC.
Fonte: (LUCAS *et al.*, 2001)

A curva de DSC mostra três tipos básicos de transformações: endotérmicas, exotérmicas e de segunda ordem, como visto na Figura 20, e o principal exemplo e a temperatura de transição vítrea, T*g*, na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina(SOUZA, 2012).

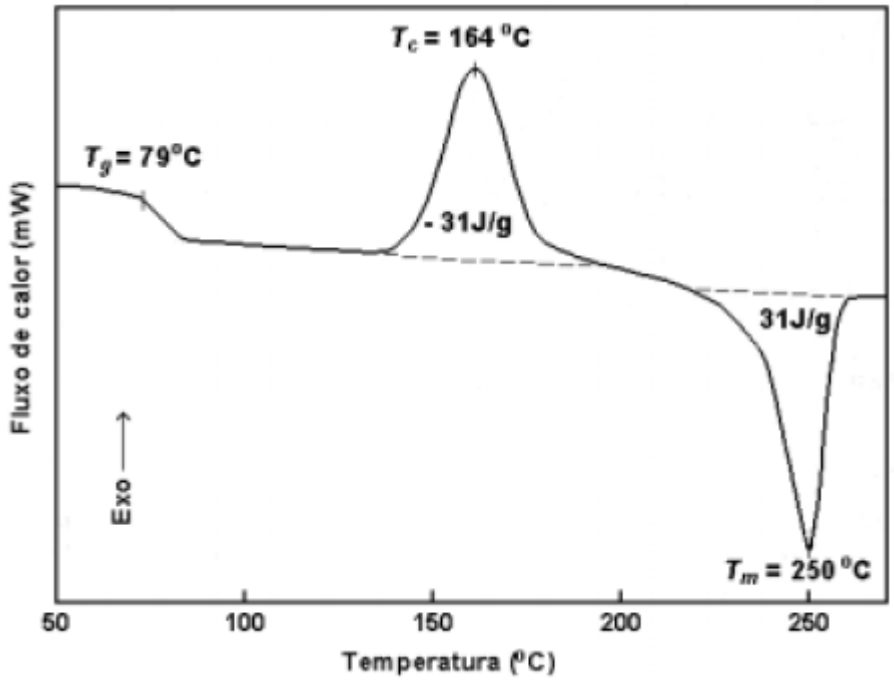


Figura 20: Curva de DSC da amostra de poli (tereftalato de etileno) (PET), registrada a 20°C/min

Fonte: (LUCAS *et al.*, 2001)

As principais aplicações do ensaio de DSC são a determinação das temperaturas de transição em polímeros e Medidas quantitativas:

- Transição vítrea, T_g;
- Temperatura de cristalização, T_c;
- Temperatura de fusão, T_m;
- Calor espacífico (C_p);
- Calor de fusão (ΔH_f);
- Calor de cristalização (ΔH_c);
- Calor de reação (ΔH_r)

2.3.3 Análise Dinâmico - Mecânica (DMA) ou Análise Termodinâmico -Mecânica (DMTA)

O ensaio de DMA (análise dinâmico-mecânica) consiste em avaliar as propriedades viscoelástica do material, transição vítrea, e os módulos de armazenamento(E') ou perda (E''), elástico de compressão ou de cisalhamento em função da temperatura quando o corpo de prova é submetida a um programa de temperatura variável ou isotérmica. Além disso, pode-se observar as propriedades mecânicas quando são aplicadas variações de temperatura medindo a queda do módulo, resistência mecânica, tensão de ruptura etc (TANAKA, 1994; LUCAS *et al.*, 2001; SOUZA, 2012).

A técnica é utilizada na caracterização de adesivos e compósitos, e esse ensaio consiste na medição de dois diferentes módulos dinâmicos definidos como: módulo de Young de armazenamento e módulo de Young de perda. O módulo de armazenamento está relacionado com a capacidade do material armazenar energia (Elástica) e o módulo de perda está associado à energia viscosa dissipada, como mostrado na Figura 21.

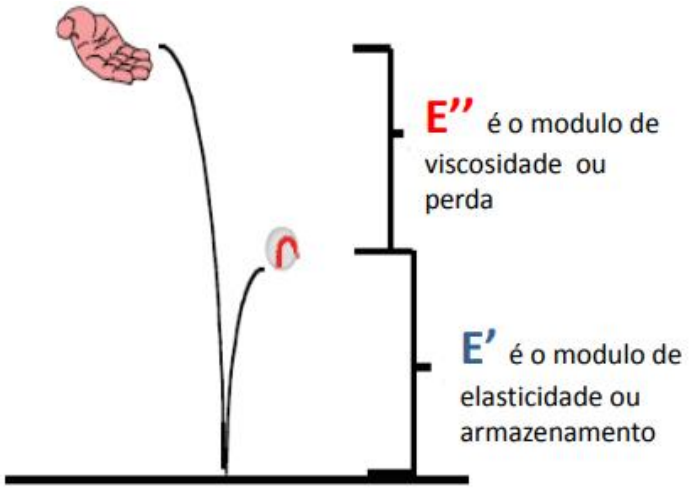


Figura 21: Ilustração dos módulos.
Fonte:(SABA *et al.*, 2016) Adaptado.

As componentes elástica e viscosa são relacionadas na equação (1) abaixo:

$$E^* = E' + iE'' \quad (1)$$

Onde E* é designado por módulo complexo (tração, corte, ou flexão etc.), E’ é o módulo de armazenamento e E’’ é o módulo de perda.

A razão entre os módulos, como descrito na equação (2), define a grandeza denominada tangente de perda ou fator de damping (tan δ), também conhecida como fricção interna ou amortecimento, que corresponde à quantidade de energia mecânica dissipada através da energia calorifica durante a fase de carga e descarga do ciclo. A tangente de perda é muito importante na caracterização de sistemas poliméricos por causa da obtenção da temperatura de transição vítrea do material. (SOUZA, 2012; MABAYA, 2015).

$$\tan \delta = E''/E' \qquad (2)$$

O equipamento de DMA apresenta cerca de 15 frequências de operação, com faixa de aquecimento e resfriamento entre 1 a 15°C/min e temperatura de -150 °C a 500°C, na Figura 22 é apresentado o desenho detalhado do equipamento(SOUZA, 2012).

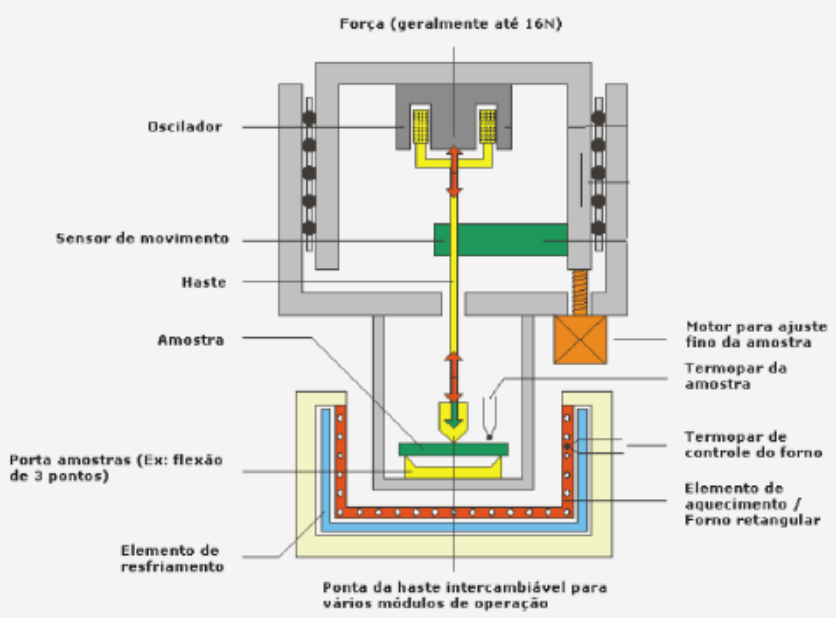


Figura 22: Desenho detalhado NETZSCH DMA 242.

Fonte: (SOUZA, 2012)

As principais aplicações do ensaio DMA para caracterizar o comportamento e o desempenho dos seguintes materiais:

- Polímeros monofásicos
- Polímeros polifásicos;
- Copolímeros;
- Blendas poliméricas;
- Compósitos

2.3.3.1 Temperatura de Transição vítrea (T_g)

A transição vítrea é definida quando os materiais em temperaturas baixas como o caso de todos os polímeros amorfos e semicristalinos são rígidos e resistente, do mesmo modo aquecendo esses materiais se tornam macios a determinada temperatura. Esse parâmetro tem grande importância porque os polímeros a certa temperatura mudam sua estrutura física com o movimento das cadeias moleculares, por exemplo, a rigidez, capacidade calorifica e o coeficiente de expansão. Além disso, na região borrachoso os polímeros ficam mais dúcteis e afeta as propriedades mecânicas com o decaimento da força,(LUCAS *et al.*, 2001; SOUZA, 2012), a Figura 23 mostra o comportamento de uma amostra no teste de DMA.

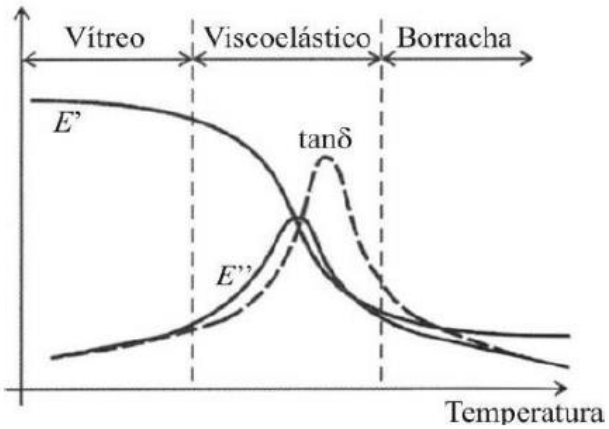


Figura 23: Evolução de E', E'' e tanδ, em função da temperatura, num teste DMA.

Fonte: (MABAYA, 2015)

3- MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida em 6 etapas, que consistem em: Seleção das fibras utilizadas na pesquisa, Fabricação dos compósitos híbridos, Tratamento químico das fibras naturais, Análise Microscópica das fibras, Ensaio Térmico dos corpos de prova e Avaliação dos Resultados. A sequência de trabalho está descrita na Figura 24.

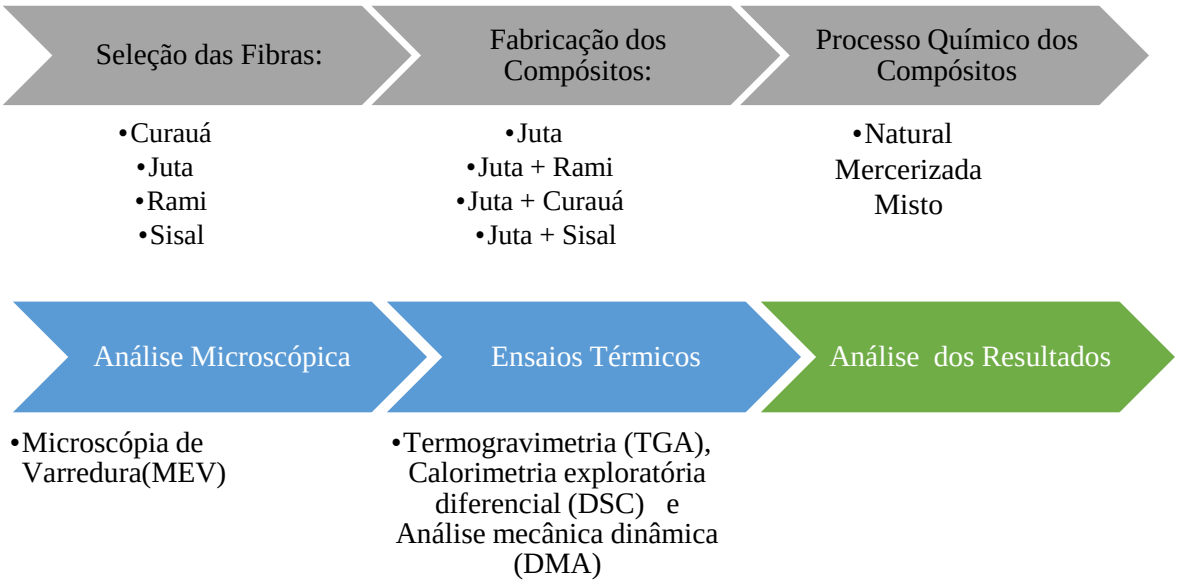


Figura 24 – Etapas da Pesquisa

3.1. – Materiais Utilizados

Os materiais empregados no desenvolvimento dos compósitos poliméricos foram:

- Fibras de Curauá: Obtidas diretamente do produtor rural da região do Pará (Figura 25 (a));
- Mantas de Juta e as Fibras de Rami e Sisal: Adquiridas junto a Empresa SISALSUL situada em São Paulo (Figura 25 (b));

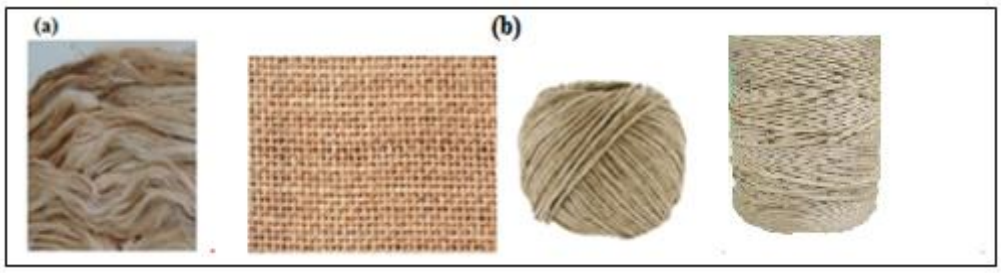


Figura 25- Materiais

Os compósitos híbridos foram produzidos contendo 60% de juta e 40% das demais fibras e sofreram três tipos de processos, sendo dois químicos: mercerização (NaOh) com 2% de concentração imersa por 1h e o tratamento misto: mercerização e a silanização (2% Xiameter OFS 6040 – pH = 5.0) imersas por 1hs para cada processo. A solução de silano foi fornecida pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)- Nova Friburgo, após os tratamentos químicos as mantas foram ao forno por 100°C durante 1h30 minutos para secagem, seguido de secagem a temperatura ambiente, e o último processo (natural), sendo que as fibras foram lavadas para retirada de resíduos, escovadas e posta para secagem também a temperatura ambiente. A Figura 26 mostra o forno utilizado na pesquisa para a retirada da umidade.



Figura 26- Secagem das Mantas Híbridas

As matrizes poliméricas epoxídicas utilizada na pesquisa é a AR-260/AH260 (Figura 27) adquirida junto a Empresa BARRACUDA, que apresenta em sua formula o éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA) e o catalisador trietileno tetramina (TETA) na proporção estequiométrica de: 26 partes de catalisador por 100 partes de resina, conforme Tabela 3.



Figura 27- Resina Epóxi

Tabela 3 – Algumas Propriedades da Resina Epóxi (AR-260/AH260)

Propriedades da Resina Epóxi	Valor	Unidade
Resistência Mecânica	73	MPa
Resistência à Flexão	119	MPa
Resistencia Compressão	89	MPa
Razão de mistura	A:B=100:26 por peso	
Tempo de Cura	7 dias 6h	25°C 80°C

fonte: Empresa Barracuda

3.1.2 – Produção dos Compósitos

Para a produção dos compósitos utilizou-se a técnica *hand lay-up* para impregnar a resina na manta híbrida. A fibra usada como base foi a fibra de juta biaxial e utilizou-se como reforço as fibras de rami, curauá e sisal, preenchendo os vazios na direção 0°. Cada tecido foi fabricado em média com área de 300 x 300 mm por questões de espaço entre a prensa hidráulica e as dimensões dos corpos de prova sem ter desperdício de material. A fração volumétrica total de reforço utilizada na fabricação dos compósitos híbridos foi de 30% de fibra e 70 % de resina epóxi. A Figura 28, apresenta-se a manta de fibra de juta

reforçada com as fibras de curauá.



Figura 28- Procedimento de fabricação dos compósitos.

Após a impregnação da resina colocou-se na prensa hidráulica da marca Solab (Figura 29) com aquecimento e controle digital para cura do compósito por 6 h à 80°C.



Figura 29- Prensa hidráulica

Os compósitos produzidos nesta pesquisa foram: juta: natural, mercerizada e misto, juta+rami: natural, mercerizada e misto, juta+curauá: natural, mercerizada e misto, e juta + sisal: natural, mercerizada e misto. Na Figura 30 mostra o compósito natural de juta + rami sem tratamento após o processo de fabricação.



Figura 30- Compósito de Juta + Rami sem tratamento

3.2 – Caracterização dos Corpos de Prova

3.2.1 – Preparação dos Corpos de Prova

Das placas produzidas foram extraídas os corpos de prova (CPs) para a realização dos ensaios térmicos como mostrado na figura 31, e para realizar um corte com precisão dimensional utilizou-se uma retífica manual. Todos os CPs foram cortados em direções de reforços a 0° para cada condição proposto na pesquisa que são: sem tratamento, tratamento de mercerização e tratamento de misto.

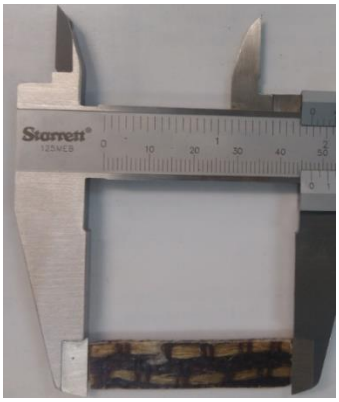


Figura 31- Compósito de Juta + Sisal sem tratamento.

3.2.2 –Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV foi feita no laboratório NANOFAB da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, utilizou-se o equipamento da marca JEOL do modelo JSM-7100F, sob uma tensão de 15KV e uma fita adesiva de carbono de dupla face foi usada para aumentar a condutividade elétrica das fibras naturais, e isso possibilitou a visualização da morfologia das fibras naturais.

3.3. – Ensaios Realizados

O comportamento térmico dos compósitos reforçados por fibras naturais (NFRC) foi determinado por três tipos de ensaios: Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Temperatura (DSC) e Análise termodinâmico-mecânica (DMA) para analisar o efeito do tratamento químico na hibridização destes compósitos.

3.3.1– Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em uma máquina NETZSCH TG 209 F3 Tarsus, conforme Figura 32 presentes no Laboratório de Materiais Adesivos e Compósitos - Lades do CEFET-RJ, Rio de Janeiro - Brasil. Cada amostra foi colocada num porta amostra de alumina, e utilizou-se a faixa de temperatura entre 30°C a 600°C com taxa constante de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio de 50ml/min. Utilizou-se o programa NETZSCH Proteus Thermal Analysis para registrar as curvas de degradação dos compósitos híbridos em função do tempo e da temperatura e seus respectivos picos.

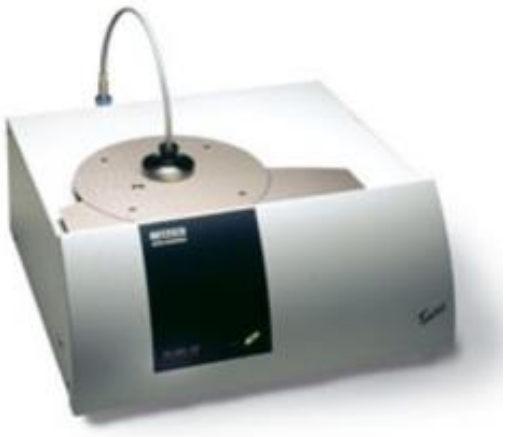


Figura 32:Máquina de TGA.
Fonte: NETZSCH

3.3.2– Calorimetria Diferencial de Temperatura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas pelo equipamento NETZSCH DSC 200 F3 Maia, descrito na figura 33, presente no LADES do CEFET-RJ, Rio de Janeiro - Brasil. O experimento utilizou uma amostra de referência vazia de alumina para comparar com o cadinho fechado de alumina para realização dos ensaios térmicos, e a faixa de temperatura utilizada foi de 30°C a 500°C, com taxa de aquecimento de 20 $K.min^{-1}$ e fluxo de nitrogênio de 50 $ml.min^{-1}$. Utilizou-se o programa NETZSCH Proteus Thermal Analysis para registrar as curvas do fluxo de calor em função do tempo e da temperatura.



Figura 33:Máquina de DSC.
Fonte: NETZSCH

3.3.3– Análise termodinâmico-mecânica (DMA)

O comportamento termomecânico dos compósitos foi obtido pelo equipamento NETZSCH DMA 242 E no Laboratório de Mecânica Teórica Aplicada / (LMTA-UFF), mostrado na Figura 34. As dimensões das amostras foram de 2 x 10 x 50 mm. As análises foram realizadas, de acordo com a norma ASTMD-5023, em um modo de flexão com uma frequência de 1 Hz, a uma taxa de aquecimento de 3°C/min em um intervalo de temperatura de 30 °C a 230 °C, sob uma atmosfera de nitrogênio 50 ml.min-¹. Os gráficos registrados foram gerados pelo programa Prometeus para analisar o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e a tangente de perda (Tan δ) em função do tempo e da temperatura.



Figura 34:Máquina de DMA.

Fonte: NETZSCH

4- Resultados e Discussões

4.1– Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise TGA foi usada para medir a perda de peso dos compósitos em função do aumento da temperatura. Temperaturas de decomposição mais altas proporcionam maior estabilidade térmica (MONTEIRO *et al.*, 2012). As Figuras 35-38 mostram a degradação térmica dos compósitos em função do tratamento químico. Todos os compósitos apresentaram dois estágios: o primeiro estágio teve uma leve perda de peso na faixa de 30 °C a 180 °C devido à liberação de umidade retida no componente das fibras destes compósitos, e o segundo estágio ocorre entre 215 °C - 450 °C devido ao processo de pirólise (AZWA e YOUSIF, 2013), essa segunda etapa também ocorre a degradação da hemicelulose e lignina (220 °C a 380 °C), enquanto que outra perda de massa a 380 °C-450 °C está relacionada à degradação da celulose. O processo final produziu um resíduo de carvão reativo entre os intervalos de 480 °C - 600 °C.

A Tabela 4 indica os estágios de degradação (perda de água, processo de pirólise e porcentagem final de degradação) nos compósitos de Juta, Juta + Sisal, Juta + Curauá e Juta + de Rami.

Tabela 4 . Propriedades térmicas de compósitos híbridos não tratados e tratados.

Compósitos	Perda de peso (%)		Resíduo (%)
	30 - 180°C	210 - 450°C	480 - 600 °C
	Água	Pirólise	Degradação
Juta não Tratada	2,19	73,4	13,8
Juta Mercerizada	1,34	72,7	18,07
Juta Tratamento Misto	1,63	72,27	18,47
Juta + Sisal não Tratada	1,15	76,34	15,69
Juta + Sisal Mercerizada	2,78	69,55	19,35
Juta + Sisal Tratamento Misto	1,64	74,01	17,16
Juta + Curauá não Tratada	1,83	76,01	14,94
Juta + Curauá Mercerizada	1,96	75,19	15,36
Juta + Curauá Tratamento Misto	2,35	74,4	16,16
Juta + Rami não Tratada	2,07	76,95	14,79
Juta + Rami Mercerizada	2,14	70,6	18,34
Juta + Rami Tratamento Misto	1,51	72,78	17,57

A Figura 35 mostra as curvas TGA e DTG para o compósito de juta em função da temperatura. No início do processo o tratamento alcalinizado foi o compósito mais estável com 305,2 °C comparado com as outras condições (misto - 304,5 °C e não tratado 300,8 °C), mas no meio do processo, como visto no gráfico da DTG, o tratamento misto mostrou um comportamento semelhante ou ligeiramente superior ao mercerizado. Assim, a remoção das impurezas e dos materiais com baixa estabilidade pelo processo de mercerização antes da aplicação do silano resultou na melhoria da estabilidade térmica do compósito. Resultados semelhantes foram relatados na literatura (KALIA *et al.*, 2009; FIORE *et al.*, 2015; ZAFAR *et al.*, 2016).

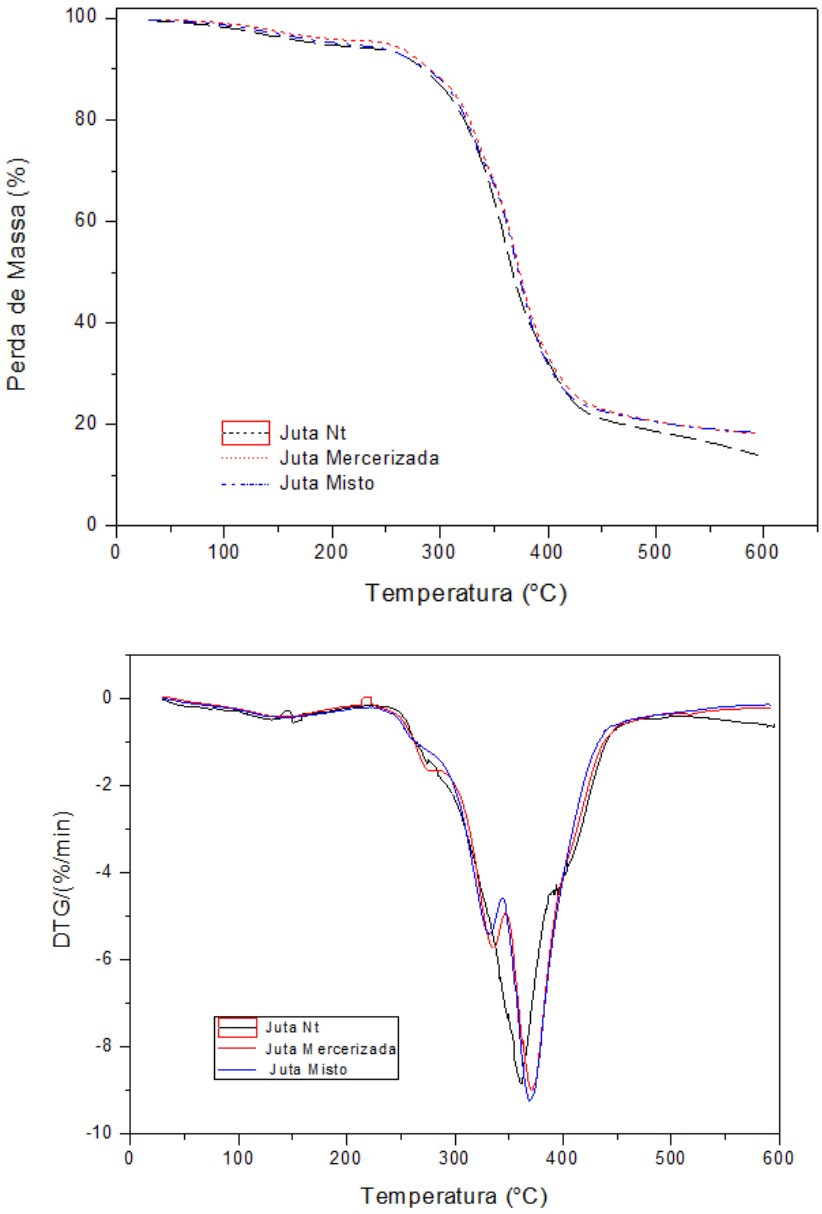


Figura 35: Curvas TGA e DTG para o compósito de juta.

A Figura 36, mostra que a condição não tratada obteve a melhor desempenho, e o tratamento alcalino para compósito de juta + sisal foi o menos estável quando comparado com as outras condições, e isso pode ser explicado pelo tempo de exposição do compósito ao tratamento. John e Anandjiwala, (2008), relataram que, para a fibra de sisal, o tratamento alcalino precisa de um tempo de exposição mais longo do que as outras fibras, porque apresenta um diâmetro maior.

Já o tratamento misto apresentou o comportamento esperado que é a melhoria da estabilidade térmica neste tipo de compósito, já que o agente de acoplamento criou uma barreira ao redor da fibra como relatado por (GORIPARTHI *et al.*, 2012).

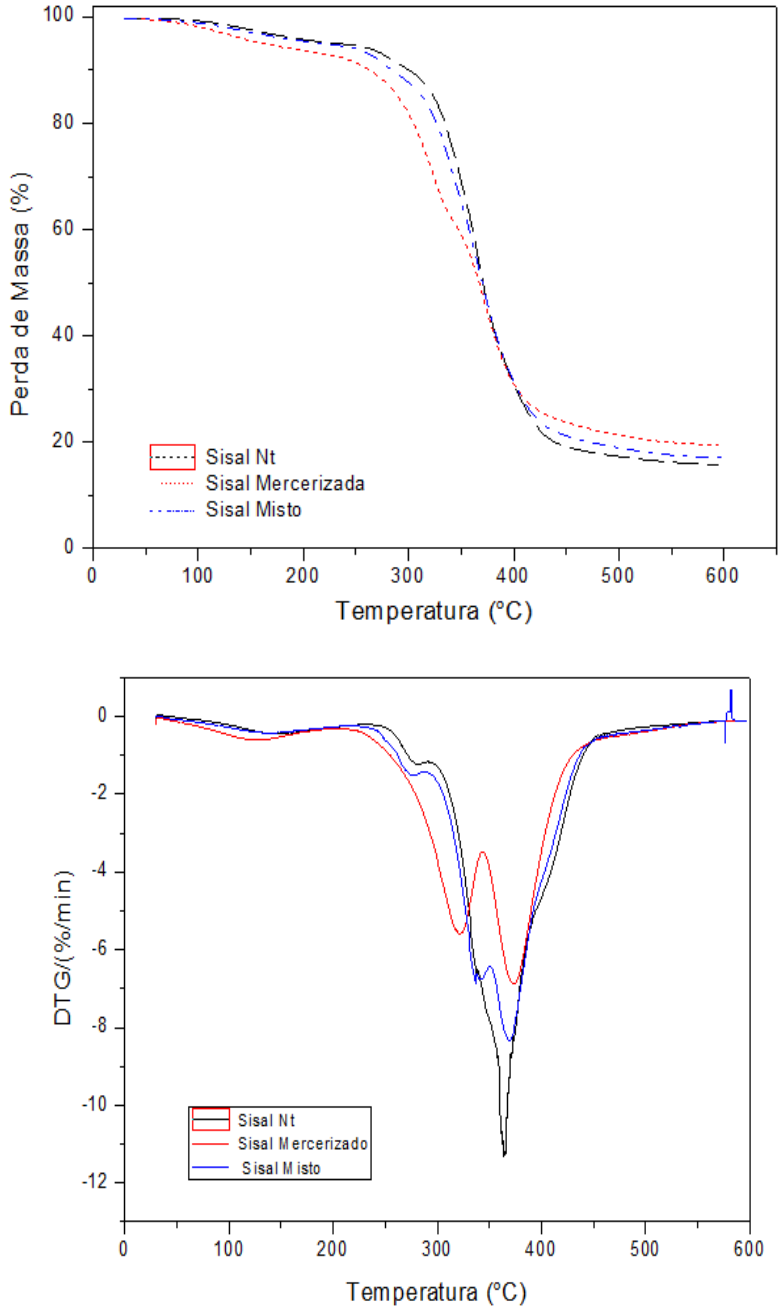


Figura 36: Curvas TGA e DTG para o compósito de juta + sisal.

A partir da Figura 37, pode-se observar que o tratamento misto para o compósito de juta + curauá resultou no compósito termicamente mais estável quando comparado ao compósito alcalino e ao compósito não tratado, com início de degradação em torno de

266,4 ° C, 262,5 ° C e 258 ° C, respectivamente. Este comportamento observado foi o resultado da remoção de substâncias com baixa estabilidade térmica que aumenta o início da degradação do compósito híbrido, como relatado por Fiore *et al.*, (2015); Marques *et al.*, (2015).

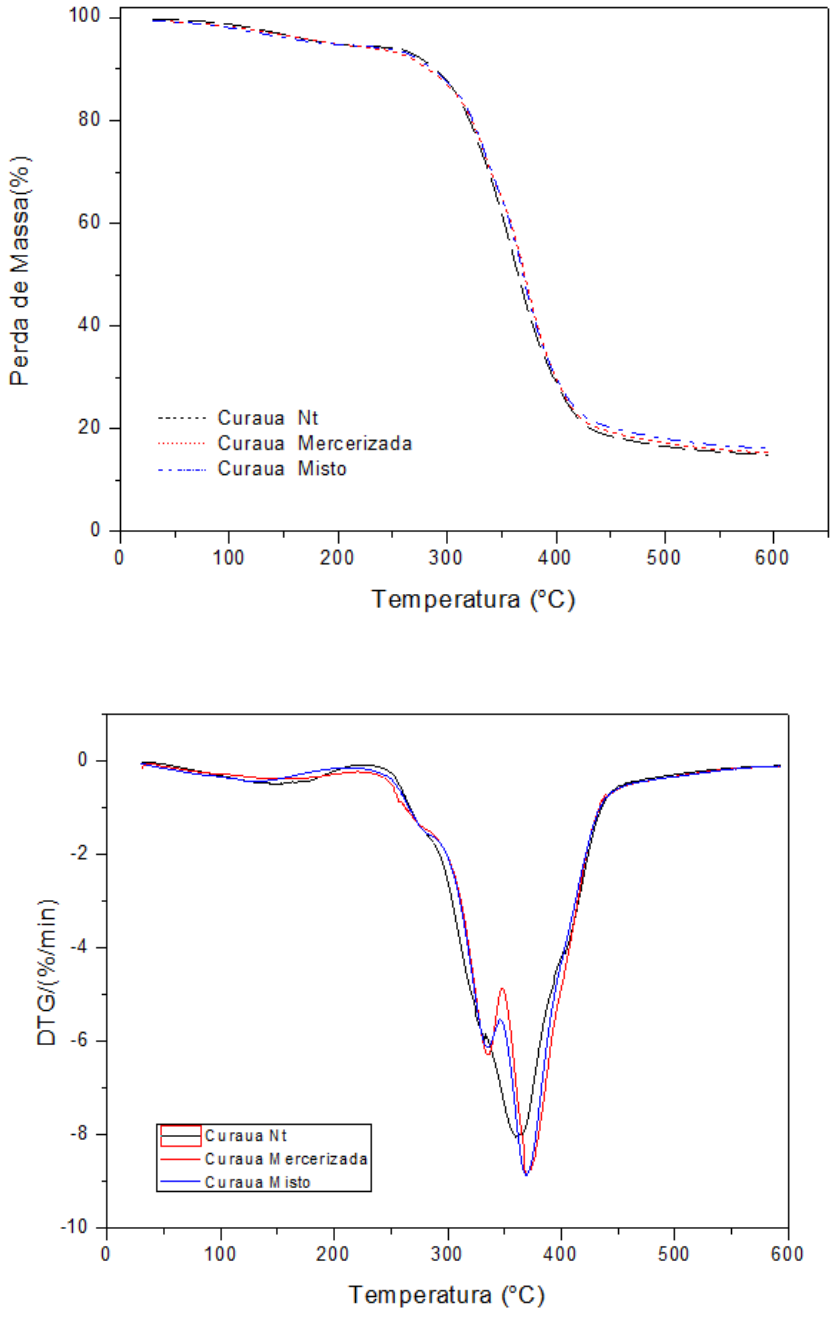


Figura 37: Curvas TGA e DTG para o compósito de juta + curauá.

A partir da Figura 38 pode-se observar que o tratamento misto do compósito de juta + rami apresentou a melhor estabilidade térmica. Isto era esperado para este método devido à limpeza das fibras pelo tratamento alcalino. Este processo apresentou um pico

máximo a 368 °C e o tratamento com NaOH apresentou o pico máximo de degradação a 365,9 ° C, o que demonstra a estabilidade térmica da fibra, (XIE *et al.*, 2010).

Por outro lado, no início do processo, o compósito de juta + rami não tratado apresentou maior início de degradação quando comparado aos demais tratamentos químicos. Este comportamento mostra que o tempo de exposição do rami teve grande influência em onde a degradação térmica começou.

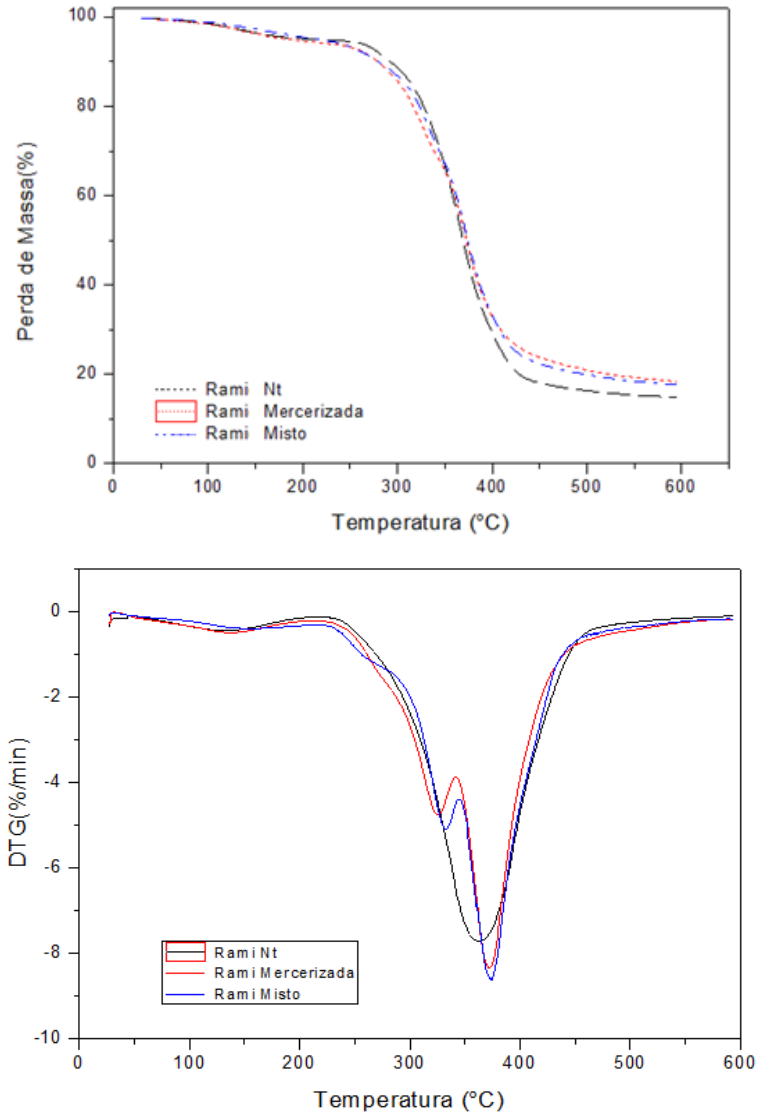


Figura 38: Curvas TGA e DTG para o compósito de juta + rami.

4.2– Resultados da Calorimetria Diferencial de Temperatura (DSC)

Análise DSC é usada para determinar a energia térmica liberada ou absorvida por meio de reações químicas dos constituintes compostos durante o aquecimento. Uma série de reações exotérmicas e endotérmicas ocorre durante a decomposição da amostra em diferentes temperaturas, visto que a localização e magnitude dos picos exotérmicos e endotérmicos indicam a transformação da fase térmica do compósito. As reações endotérmicas fornecem informações sobre fusão de amostras, transições de fase, evaporação, desidratação e pirólise, enquanto reações exotérmicas fornecem informações sobre cristalização, oxidação, combustão, decomposição e reações químicas (RAY *et al.*, 2002; MUTLUR, 2004; MARTIN *et al.*, 2009; SAW E DATTA, 2009). Na Tabela 5, mostra os picos endotérmicos e exotérmicos dos compósitos híbridos naturais.

Tabela 5. Pico endotérmico e exotérmico para cada tratamento térmico:

Amostras	Endo	Exo
Juta não Tratada	172,5 °C	351,6°C
Juta Mercerizada	188,9°C	369 °C
Juta Tratamento Misto	149,9°C	359,9°C
Juta + Sisal não Tratada	208,4°C	374,8°C
Juta + Sisal Mercerizada	163,3°C	357,4°C
Juta + Sisal Tratamento Misto	174,3°C	372,9°C
Juta + Rami não Tratada	169,5°C	353,1°C
Juta + Rami Mercerizada	197,1°C	365,9°C
Juta + Rami Tratamento Misto	208,3°C	368°C
Juta + Curauá não Tratada	196,2°C	358,4°C
Juta + Curauá Mercerizada	207,9°C	372,8°C
Juta + Curauá Tratamento Misto	199,9°C	368,3°C

Pode-se observar que os compósitos apresentam picos endotérmicos entre 130 °C-210 °C, e isto representa a evaporação da umidade presente nos compósitos (SAW e DATTA, 2009). Além disso, os picos exotérmicos para os compósitos não tratados (350 °C-380 °C) exibem a combustão da hemicelulose e outros constituintes encontrados nas fibras naturais. Os picos exotérmicos observados para os compósitos tratados, como já demonstrado pelos resultados do TGA, são derivados da remoção parcial de lignina, hemicelulose e impurezas pelo tratamento alcalino.

Como a fibra de juta apresentou maior contribuição na massa total de todos os compósitos estudados (60%), as curvas DSC do compósito de juta em função do tratamento são apresentadas na Figura 39. Pode-se observar que o compósito alcalino de juta é o mais estável termicamente. Isso ocorre porque o tratamento alcalino remove parcialmente as impurezas e os componentes de baixa estabilidade presentes na superfície do compósito, dando-lhe o maior valor de pico exotérmico equivalente a 369 ° C. O início da degradação térmica é semelhante à literatura (MARTIN *et al.*, 2010). O último pico endotérmico é devido à despolimerização da desidratação da celulose e da fibra (RAY *et al.*, 2002).

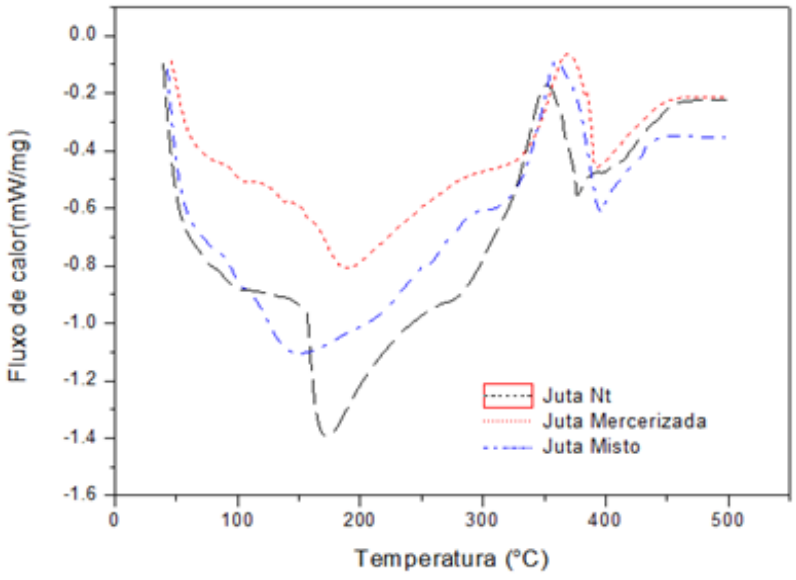


Figura 39: Curvas do ensaio de DSC para os compósitos de juta em função do tratamento.

Além disso, o compósito híbrido juta + sisal obteve maior pico exotérmico para condição não tratada como mostrado na figura 40, e ainda para o compósito juta + rami a condição de tratamento misto obteve maior estabilidade térmica como visto na figura 41, e por fim o compósito juta + curauá obteve na condição de tratamento misto a maior estabilidade térmica como mostrado na figura 42.

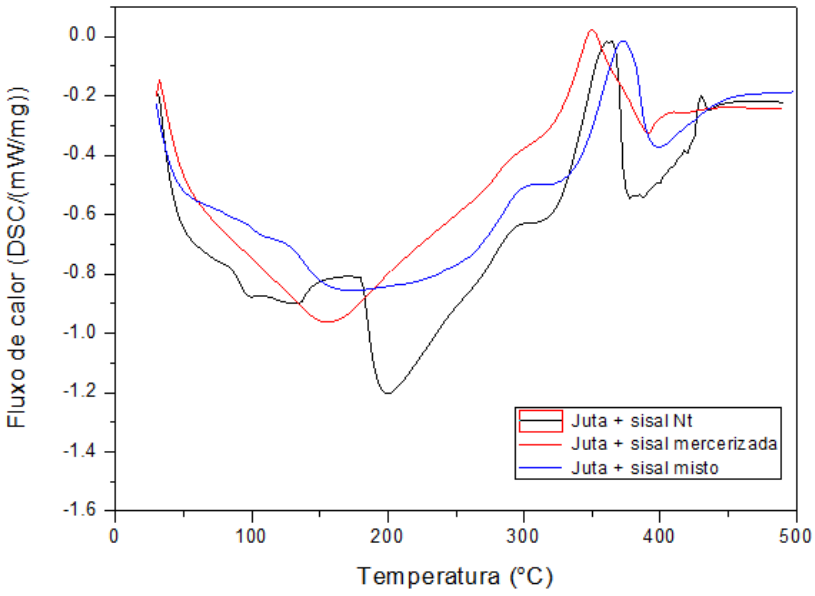


Figura 40: Curvas do ensaio de DSC para os compósitos de juta + sisal em função do tratamento.

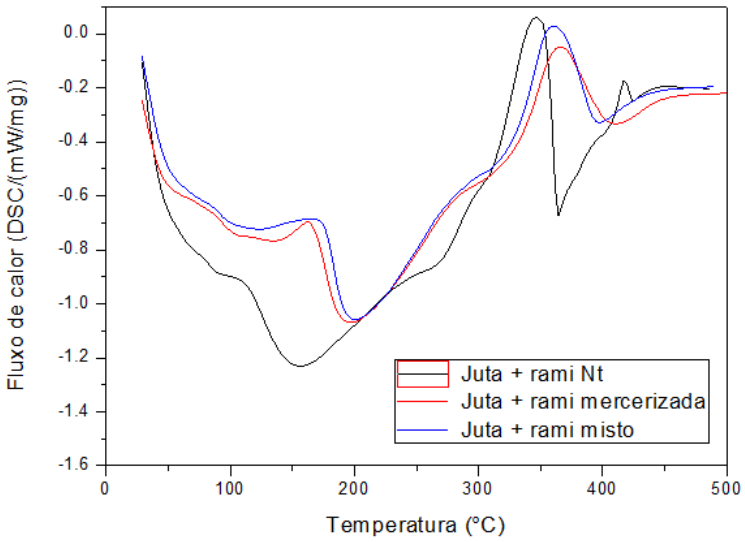


Figura 41: Curvas do ensaio de DSC para os compósitos de juta + rami em função do tratamento.

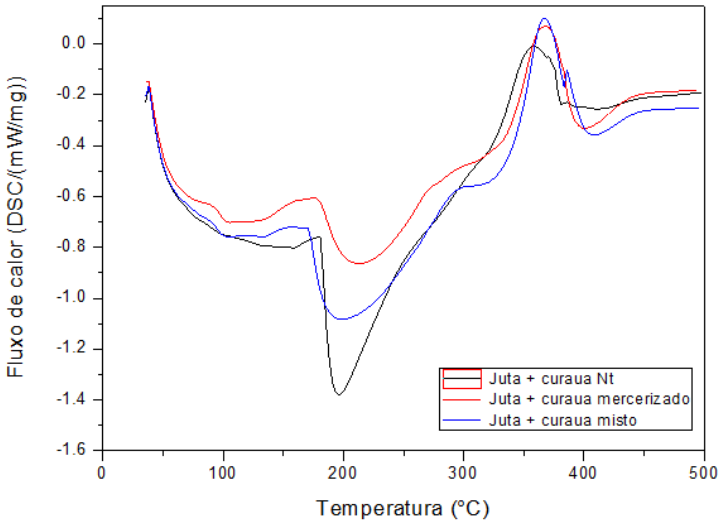


Figura 42: Curvas do ensaio de DSC para os compósitos de juta + curauá em função do tratamento.

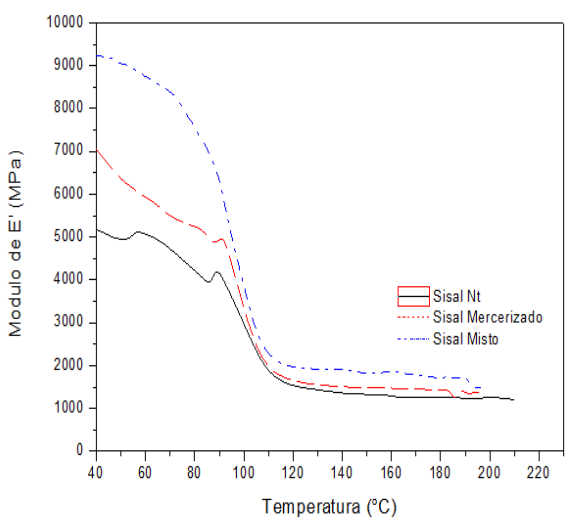
4.3– Resultados da Análise termodinâmico-mecânica (DMA)

Durante o teste de DMA vários parâmetros dinâmicos como: módulo de armazenamento (E’), módulo de perda (E ″) e fator de amortecimento (tan δ) foram obtidos em função da temperatura para cada compósito.

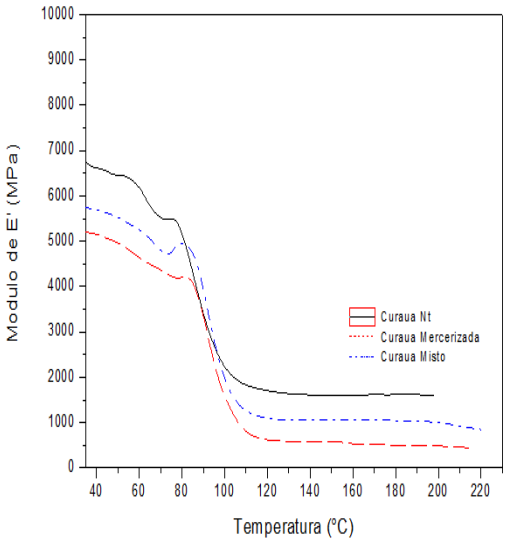
4.3.1 Módulo de Armazenamento (E’)

O valor do módulo de armazenamento (E ') indica que o material tem capacidade para armazenar energia sem sofrer deformações permanentes. A Figura 43 mostra a variação do módulo de armazenamento em função da temperatura dos compósitos de juta + sisal, juta + curauá e juta + rami em função do tratamento químico.

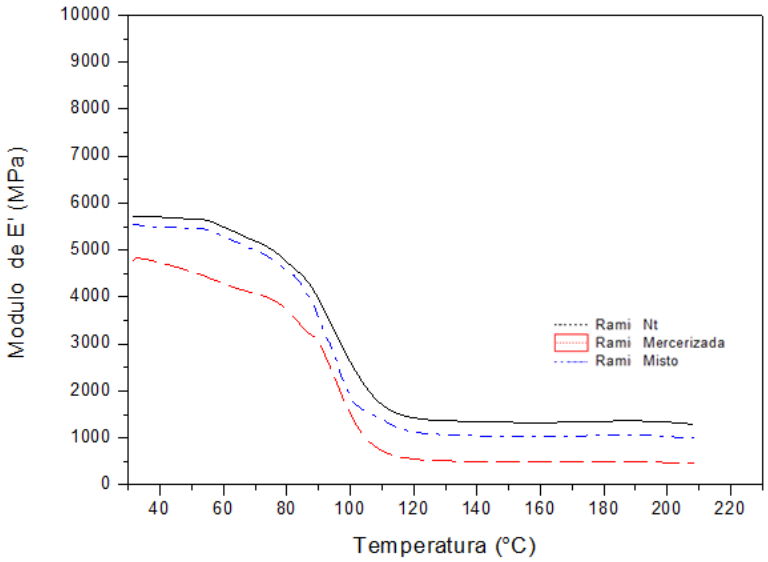
O módulo de armazenamento dos compósitos naturais em comparação com a matriz pura apresentou um aumento na rigidez com a adição das fibras naturais, conforme observado na Tabela 6. A Figura 43 (a) mostrou que a mercerização e o tratamento misto aumentaram a rigidez do material em 34% e 73%, respectivamente, quando comparado ao compósito não tratado, e isso é um resultado da modificação da morfologia da fibra pelo tratamento químico, melhorando a adesão interfacial entre a fibra da matriz.



(a)



(b)



(c)

Figura 43: Curvas E’ dos compósitos híbridos: (a) Juta + sisal; (b) Juta + Curauá e (c) Juta + Rami.

Além disso, o tratamento misto de compósitos naturais apresentou um aumento na rigidez comparado ao tratamento mercerizado como mostrado nas figuras 43 (b) e (c), e isso é relatado por (GAÑAN *et al.*, 2005). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que a alcalinização de fibras com subsequente tratamento de silanização, contribui para o aumento da adesão fibra / matriz. Finalmente, uma redução no módulo de armazenamento foi observada para todos os compósitos devido ao aumento da mobilidade da cadeia com a temperatura, como pode ser visto na Tabela 6.

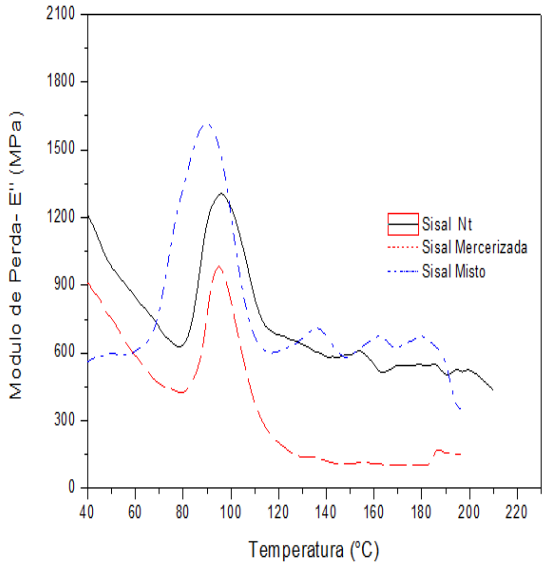
Tabela 6 . Resultados do Módulo de Armazenamento para compósitos híbridos.

Amostras	E' (MPa) - 35°C	E' (MPa)-100°C
Epóxi	2.819	356,56
Juta não Tratada	5.388,21	1.477,02
Juta Mercerizada	4.713,58	1.646,33
Juta Tratamento Misto	4.847,35	974,47
Juta + Sisal não Tratada	5.380,86	2.971,89
Juta + Sisal Mercerizada	7.210,88	3.342,56
Juta + Sisal Tratamento Misto	9.289,07	3.867,23
Juta + Rami não Tratada	5.717,08	2.571,46
Juta + Rami Mercerizada	4.818,19	1.597,93
Juta + Rami Tratamento Misto	5.540,91	1.837,61
Juta + Curauá não Tratada	6.778,54	2.393,50
Juta + Curauá Mercerizada	5.269,57	2.331,11
Juta + Curauá Tratamento Misto	5.773,20	1.976,15

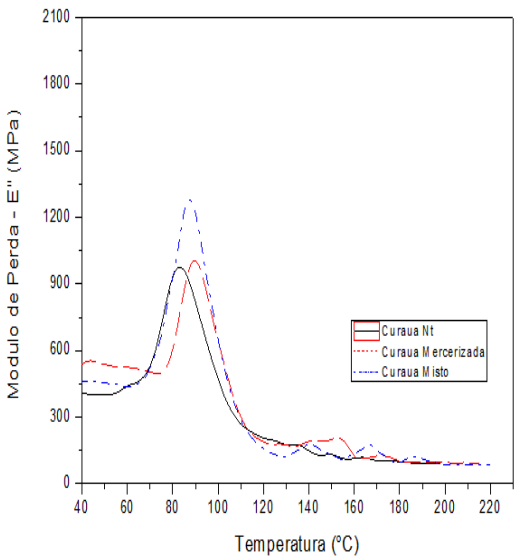
4.3.2 Módulo de Perda (E'')

A variação do módulo de perda (E) em função da temperatura mostra o comportamento viscoelástico de compósitos naturais tratados e não tratados (JAWAID *et al.*, 2015).

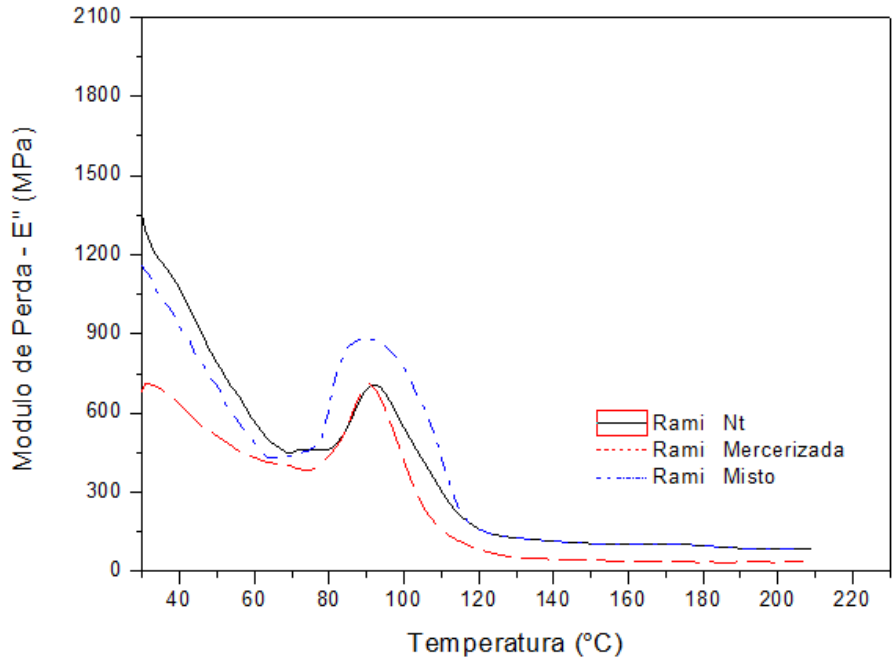
A Figura 44 mostra o comportamento dos compósitos híbridos juta + sisal, juta + curauá e juta + rami, respectivamente, e os resultados indicam que o pico do módulo de perda aumenta com o tratamento da fibra demonstrando alta dissipação de energia na interface do material.



(a)



(b)



(c)

Figura 44: Curvas do E'' dos compósitos híbridos- (a) Juta + sisal; (b) Juta + Curauá e (c) Juta + Rami.

A transição vítrea encontrado nos módulos de E'' são menores que os valores de tan δ, e essas temperaturas obtidas a partir do módulo de perda são mais realistas do que a Tg de tan δ, além disso o pico de Tg por E'' indica precisamente a temperatura na qual a rigidez (E') sofre deterioração, (AKAY, 1993), como visto na tabela 7.

Tabela 7. Resultados do Módulo de Perda para compósitos reforçados com fibras naturais.

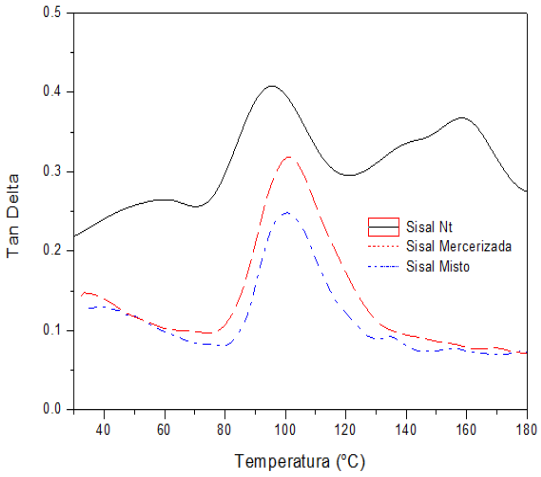
Amostras	Pico - E"(MPa)	Tg para E" max (°C)	*Tg* para tan δ max(°C)
Epóxi	256	98,5	110,4
Juta não Tratada	1051	81,3	94,6
Juta Mercerizada	771,6	94,4	107,7
Juta Tratamento Misto	1.090	85	96,6
Juta + Sisal não Tratada	1.306	95	97,3
Juta + Sisal Mercerizada	982,05	95,8	99,3
Juta + Sisal Tratamento Misto	1.617	89,7	100,6
Juta + Rami não Tratada	707,4	92,2	99,6
Juta + Rami Mercerizada	708,9	93,1	101,4
Juta + Rami Tratamento Misto	881,12	88,44	98,35
Juta + Curauá não Tratada	978,3	85,2	94,6
Juta + Curauá Mercerizada	1.018	94,2	108,1
Juta + Curauá Tratamento Misto	1.279	87,3	96,6

4.3 Fator de Amortecimento (tan δ)

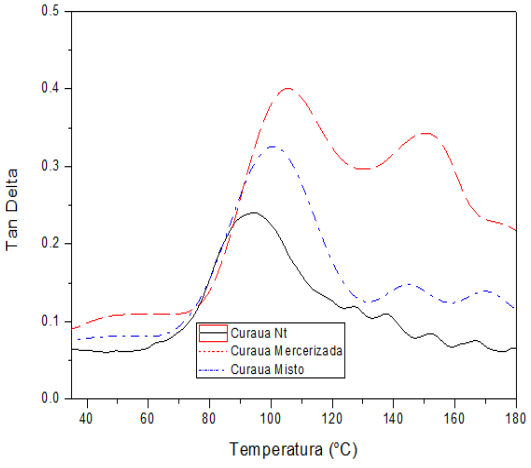
Já que o fator de amortecimento (tan δ) é a razão entre o módulo de perda e de armazenamento, essa tan (δ) indica as interações entre matriz / fibra dos compósitos e mostra fraca adesão se os valores forem altos. Considerando que para apresentar boa adesão estes valores devem ser menores, pois limita a mobilidade das cadeias poliméricas promovendo um material com maior rigidez, diminuindo assim o amortecimento do material(PIRES *et al.*, 2012; FIORE *et al.*, 2015).

A Figura 45 mostra os picos característicos dos compósitos de juta + sisal, juta + curauá e juta + rami para cada condição. A partir da Figura 45 (a), pode-se observar que, para compósitos de juta + sisal com tratamento misto, esta condição tem a melhor capacidade de amortecimento apresentando a menor amplitude em comparação com as outras condições. Entretanto, na Figura 45 (b) e (c), para compósitos de juta + curauá e juta + rami, verificou-se que a condição não tratada apresentou a melhor capacidade de amortecimento em comparação aos compósitos tratados quimicamente.

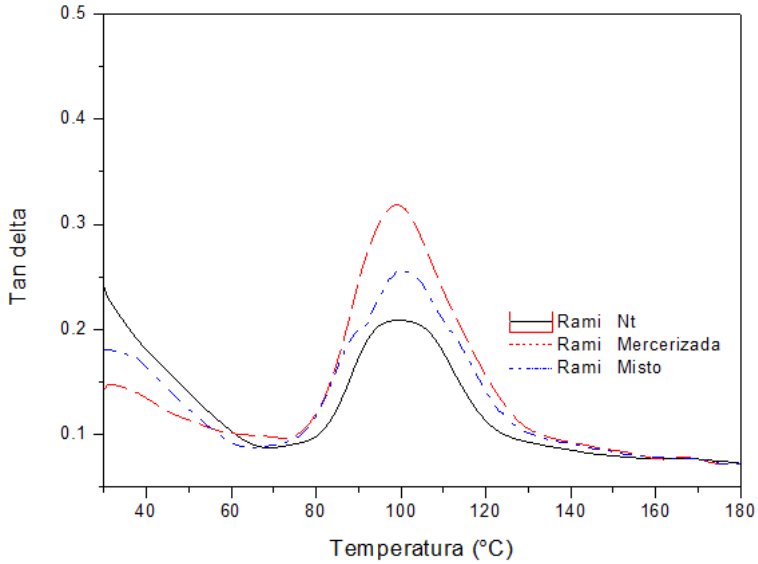
Resultados semelhantes foram relatados na literatura por Li *et al.*, (2011), e mostram que o tratamento alcalino diminuiu a força e o módulo do compósito devido à redução da energia superficial entre a matriz/fibra que está diretamente relacionada à existência de impurezas nas fibras naturais.



(a)



(b)



(c)

Figura 45: Curvas da tan δ dos compósitos híbridos - (a) Juta + sisal; (b) Juta + Curauá e (c) Juta + Rami.

Além disso, os compósitos tratados com tratamento misto apresentaram desempenho superior quando comparado com o tratamento alcalino, e esse resultado era esperado devido ao aumento da rugosidade superficial e à adição do acoplamento, como relatado por (GAÑAN *et al.*, 2005). Por fim, todos os compósitos apresentaram valores de amortecimento inferiores ao encontrado para o polímero como relatado na literatura (LU e OZA, 2013; MARQUES *et al.*, 2015; PALUVAI *et al.*, 2017), e esses resultados podem ser vistos na Tabela 8.

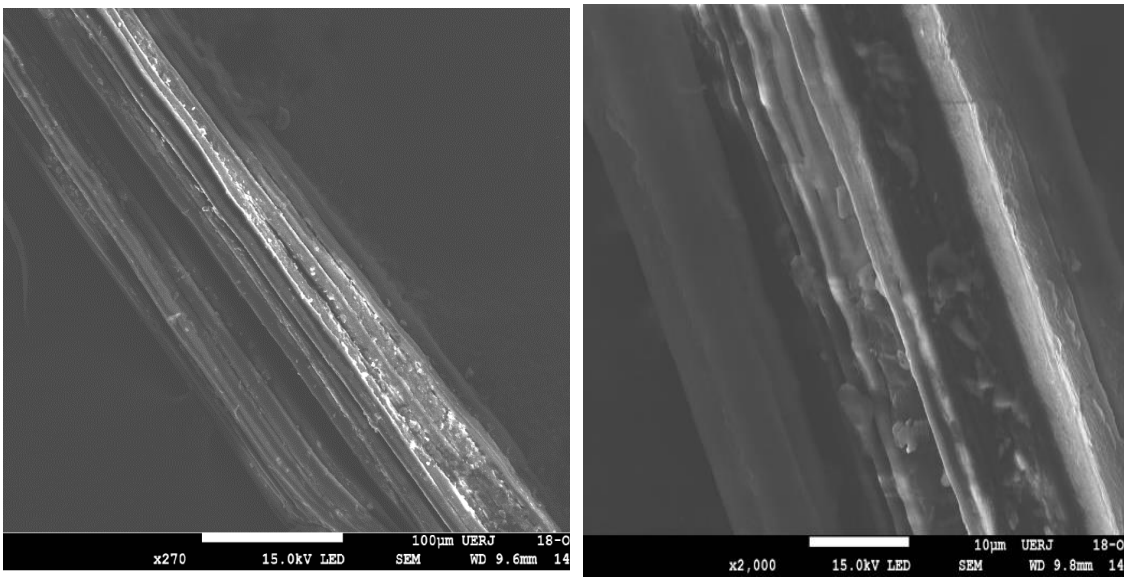
Tabela 8. Resultados δ Tan.

Amostras	Tg máx da tan δ (°C)	Pico Máximo da tan δ
Epóxi	110,4	0,817
Juta não Tratada	94,6	0,350
Juta Mercerizada	107,7	0,432
Juta Tratamento Misto	96,6	0,341
Juta + Sisal não Tratada	95,6	0,408
Juta + Sisal Mercerizada	101,8	0,314
Juta + Sisal Tratamento Misto	100,6	0,248
Juta + Rami não Tratada	99,6	0,209
Juta + Rami Mercerizada	101,4	0,319
Juta + Rami Tratamento Misto	98,35	0,255
Juta + Curauá não Tratada	94,6	0,240
Juta + Curauá Mercerizada	108,1	0,401
Juta + Curauá Tratamento Misto	96,6	0,326

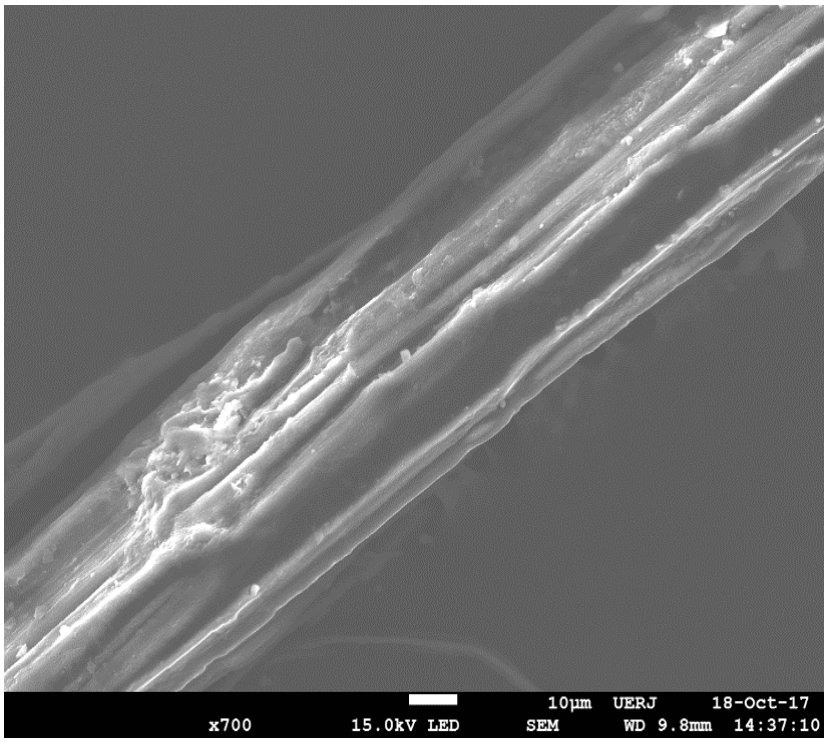
4.4– Resultados da Avaliação da Morfologia pelo MEV

Análise de MEV foi usada para examinar a morfologia das fibras naturais modificadas pelos tratamentos misto e mercerização comparando com fibras não tratadas.

A Figura 46 mostra as imagens da fibra de juta nas três condições estudadas. A Figura 46 (a) mostra impurezas ao longo da superfície longitudinal da fibra, enquanto a morfologia após o tratamento alcalino pode ser vista na figura 46 (b). Pode ser observado que a superfície está livre de ceras e impurezas. A Figura 46 (c) mostra que o tratamento misto de fibras de juta é adequado para a remoção da hemicelulose e da lignina. Como pode ser visto na figura.46, os tratamentos químicos de superfície na fibra de juta melhoraram a rugosidade das fibras, mas não mostraram uma morfologia uniforme, ou seja, algumas áreas apresentaram maior degradação superficial em comparação com a fibra sem tratamento. Pode ser correlacionado com as variações das propriedades mecânicas mostradas nos testes de DMA.



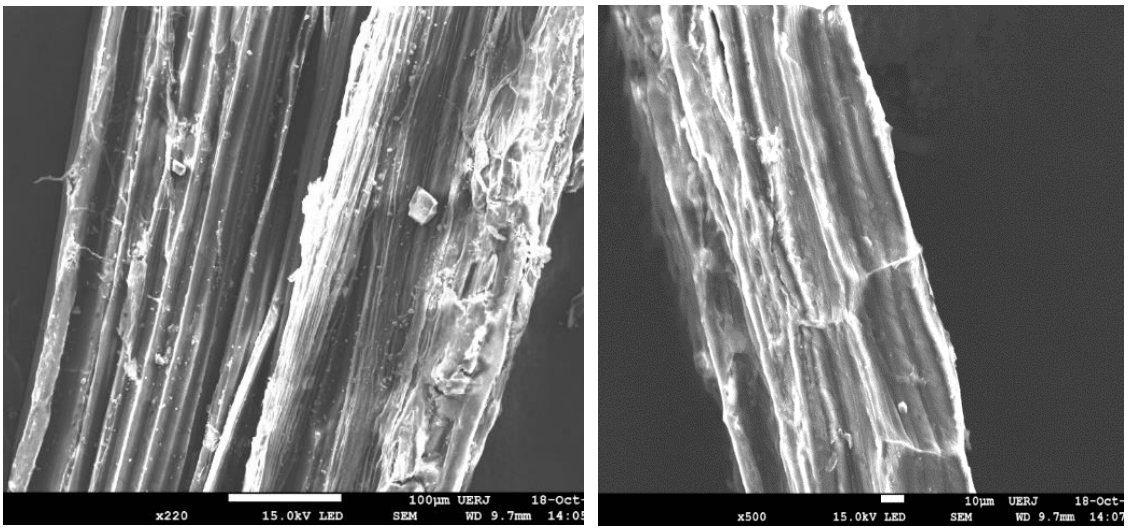
(a) (b)



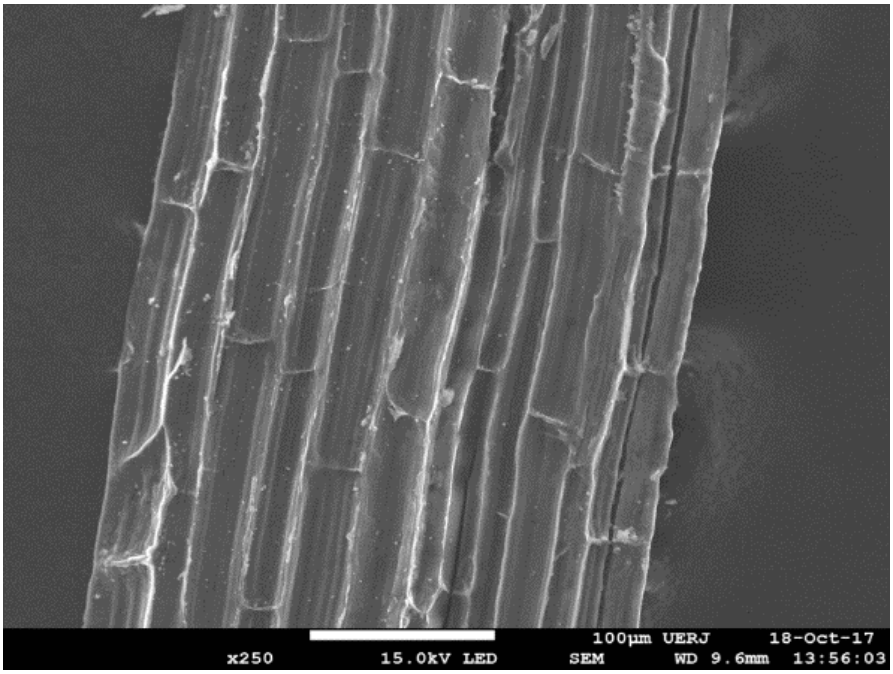
(c)

Figura 46: Imagens de MEV em função do tratamento: (a) Não tratada; (b) Mercerizada e (c) Misto.

A Figura 47 mostra as imagens das fibras de sisal nas três condições estudadas. A superfície da fibra de sisal na condição não tratada, como mostrado na Figura 47 (a) apresenta ceras e impurezas, em vista disso é possível observar uma deposição das impurezas ao longo da fibra. Após o tratamento alcalino (Figura 47 (b)), uma superfície transparente pode ser vista e a modificação morfológica da fibra criou uma superfície áspera com a remoção parcial da hemicelulose I e da lignina. A Figura 47 (c) mostra o efeito do tratamento misto que resultou na remoção de ceras, hemicelulose II entre outras impurezas, expondo a fibrilação das fibras. Para o sisal, os tratamentos químicos apresentaram impacto positivo na morfologia da fibra, mostrando uma superfície uniforme e sem impurezas. Este efeito foi observado com o aprimoramento das propriedades mecânicas apresentadas nos testes de DMA.



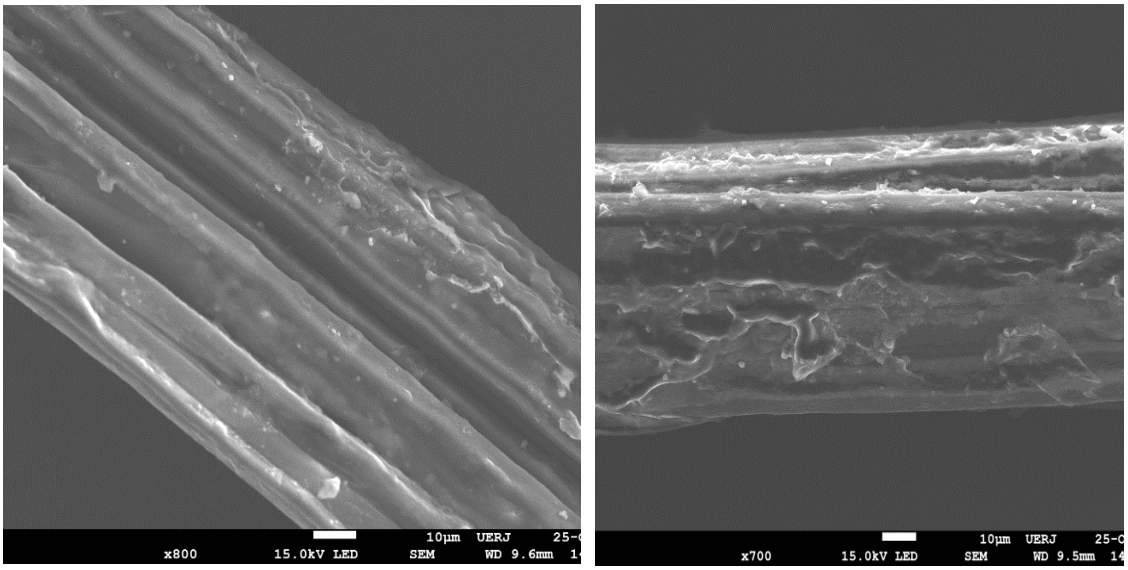
(a) (b)



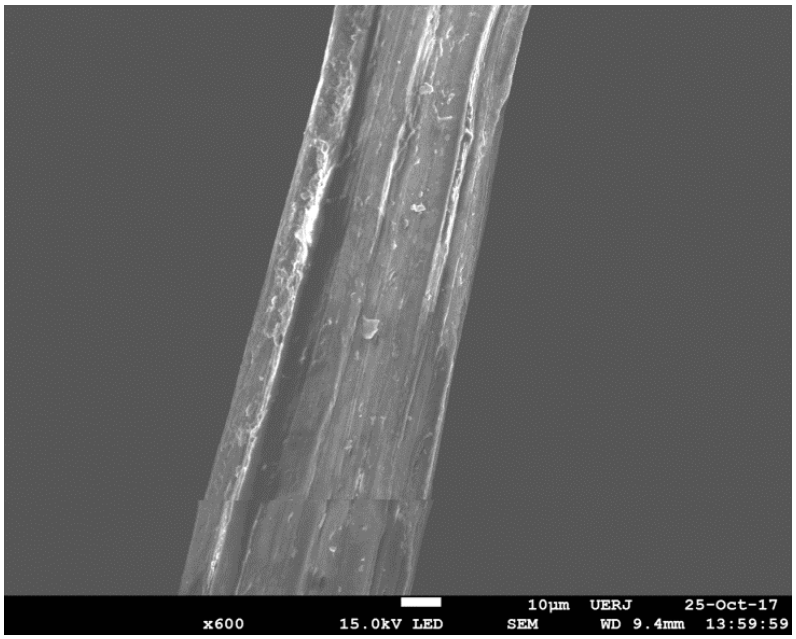
(c)

Figura 47: As imagens de MEV das fibras de sisal - (a): Não Tratada, (b): Mercerizada e (c): Misto.

A Figura 48 mostra as imagens das fibras de rami nas três condições estudadas. Como pode ser visto, o tratamento alcalino foi o processo mais agressivo e melhora a rugosidade da superfície da fibra. Esta exposição parcial da celulose II, no tratamento alcalino da fibra de rami, reduz sua resistência como mostrado nos resultados de DMA.



(a) (b)

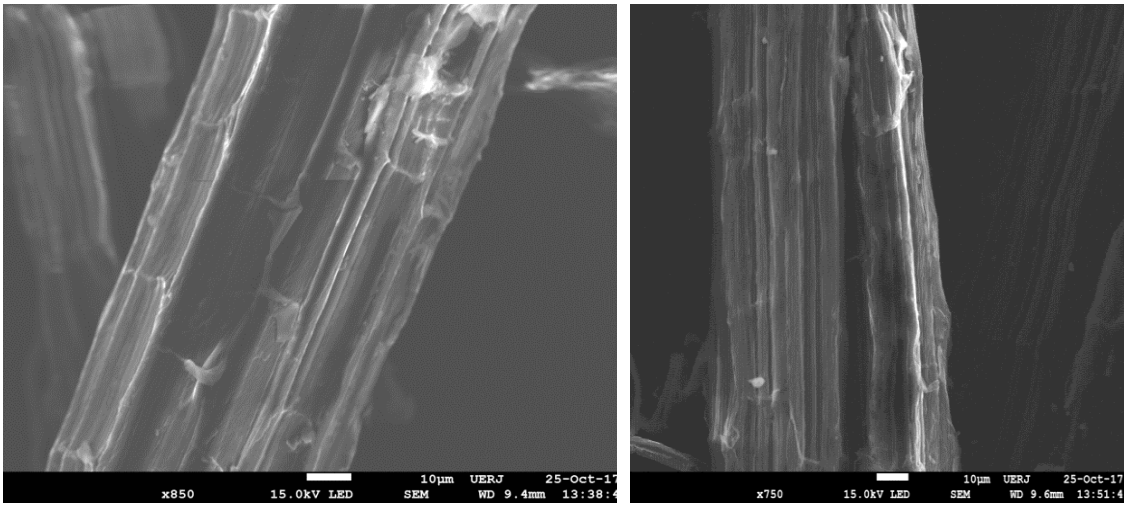


(c)

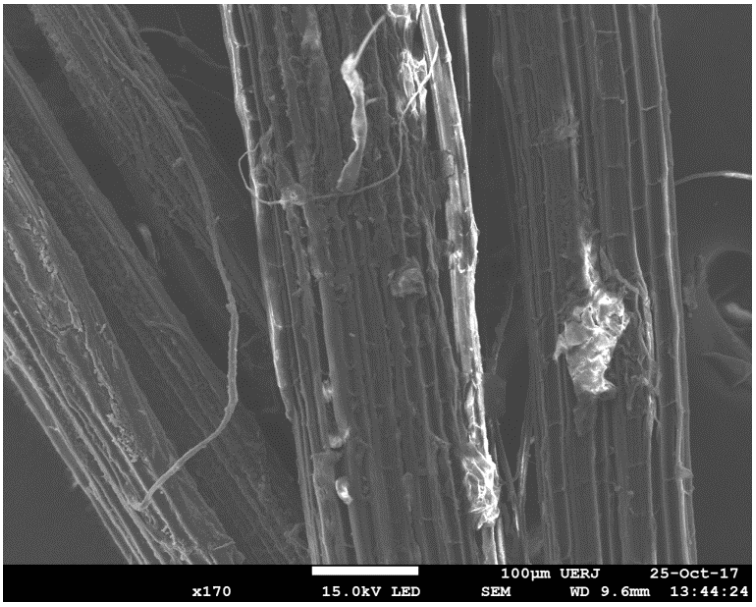
Figura 48: As imagens de MEV das fibras de rami - (a): Não Tratada, (b): Mercerizada e (c): Misto.

A Figura 49 mostra as imagens das fibras de curauá nas três condições estudadas. A particularidade das imagens de MEV da fibra de curauá foi a presença de vazios e

rupturas na estrutura da fibra, indicando fragilidade na resistência da fibra após os tratamentos químicos, como pode ser visto nos resultados do DMA.



(a) (b)



(c)

Figura 49: As imagens de MEV das fibras de curauá - (a): Não Tratada, (b): Mercerizada e (c): Misto.

As imagens MEV estão de acordo com os resultados obtidos a partir da análise térmica. A morfologia das fibras teve influência relevante nos resultados do DMA, e os tratamentos de superfície apresentaram grande impacto na morfologia das fibras. Como

já foi demonstrado, a juta e o curauá sem tratamento, o sisal com tratamento misto e o rami nas duas condições apresentaram melhores resultados na caracterização termomecânica através dos testes de DMA.

5- CONCLUSÕES

Analisando os resultados apresentados no capítulo 4 podemos concluir que:

- O estudo da estabilidade térmica mostrado pelas curvas de tg indicam que os dois tratamentos químicos melhoraram a estabilidade dos compósitos: juta + rami, juta + curauá e juta, e para o compósito juta + sisal os tratamentos afetaram sua estabilidade térmica.
- O ensaio de DSC mostram que os picos exotérmicos dos compósitos tratados: juta + ramie, juta + curauá e juta apresentaram valores superiores quando comparados com a condição não tratada, e para o compósito de juta + sisal o pico exotérmico da condição não tratado teve valor superior quando comparado com os tratamentos químicos, e isso condiz com a análise de TG.
- As imagens de MEV mostraram que os tratamentos químicos tem grande impacto na morfologia das fibras. O tratamento alcalino melhorou a aspereza da superfície das fibras, enquanto o tratamento misto adicionou um revestimento à superfície da fibra. No entanto, para algumas fibras o tratamento químico tem um impacto positivo nas propriedades dos compósitos no caso da juta + sisal e juta +rami como observado nos ensaios de DMA, enquanto para outras como o compósito de juta e juta + curauá, o tratamento químico pode danificar a superfície da fibra em algumas áreas e consequentemente degradar as propriedades dos compósitos. Assim, para compósitos de juta e juta + curauá, o melhor comportamento foi encontrado para fibras não tratadas, como pode ser visto nos ensaios de DMA.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar as propriedades mecânicas dos compósitos híbridos para analisar possíveis danos ou benefícios promovidos pelos tratamentos químicos.
- Fabricar compósitos poliméricos com diferentes condições de manufatura para analisar o impacto dos tratamentos nas propriedades dos compósitos.
- Caracterizar as propriedades térmicas dos compósitos híbridos utilizando outro tipo de resina, como por exemplo: poliéster e resina biodegradáveis.
- Avaliar a mudança do compósito base (juta) para fibra de sisal, e caracterizar as propriedades mecânicas e térmicas.
- Investigar os impactos ambientais e econômicos gerados pelos compósitos tratamentos para sua aplicação na indústria.

Referências

AKAY, M. Aspects of dynamic mechanical analysis in polymeric composites. **Composites science and technology,** v. 47, n. 4, p. 419-423 ISSN 0266-3538, 1993.

ALBINANTE, S. R., PACHECO, E., VISCONTE, L. L. Y. Review of chemical treatments of natural fiber for blending with polyolefins. **New Chemistry,** v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013. ISSN 0100-4042.

ANGRIZANI,C.C.,ORNAGHI, H. L.,ZATTERA, A. J. .Thermal and Mechanical Investigation of Interlaminate Glass/Curaua Hybrid Polymer Composites. **Journal of Natural Fibers,** v. 14, n. 2, p. 271-277 p1544-0478, 2017.

AZWA, Z., YOUSIF, B. Characteristics of kenaf fibre/epoxy composites subjected to thermal degradation. **Polymer degradation and stability,** v. 98, n. 12, p. 2752-2759, 2013. ISSN 0141-3910.

BECKER, D., KLEINSCHMIDT, A. C.,BALZER, P. S., SOLDI,V. . Influence from the sequence for the mixture of PP-MA on the properties of PP and banana fiber composite. **Polímeros,** v. 21, n. 1, p. 7-12, ISSN 0104-1428, 2011.

BEVITORI, A. B.AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES E ESTRUTURA DE FIBRAS DE RAMI E SEUS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS. p. 120, 2014 .

CHAUDHARY, V., BAJPAI, P. K., MAHESHWARI, S. Studies on mechanical and morphological characterization of developed jute/hemp/flax reinforced hybrid composites for structural applications. **Journal of Natural Fibers,** v. 15, n. 1, p. 80-97 ISSN 1544-0478, 2018.

DA SILVA, I. L. A. Propriedades e estrutura de compósitos poliméricos reforçados com fibras continuas de juta. Universidade Estadual do Norte Fluminense–UENF. Centro de Ciências e Tecnologia. Tese de Doutorado. , 2014.

DA SILVA, L.V.,JÚNIOR,J.H.S.A.,ANGRIZANI,C.C,AMICO,S.C. Short beam strength of curaua, sisal, glass and hybrid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites,** v. 32, n. 3, p. 197-206 %@ 0731-6844, 2013.

FERREIRA, B. T. Compósitos híbridos reforçados com fibras de Sisal/vidro e micropartículas de sílica 2017. 93 Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João Del Rei.

FERREIRA, L. B. M. Análise de critérios de falhas em lâminas reforçadas com tecidos unidirecionais de fibra de curauá. 2015.

FIORE, V.; DI BELLA, G.; VALENZA, A. The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites. **Composites Part B: Engineering,** v. 68, p. 14-21 ISSN 1359-8368, 2015.

FRANCO, R. **Produção de componentes em materiais compósitos por infusão de resina**. 2008. Dissertação de M. Sc., Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa

GAÑAN, P.,GARBIZU,S.,LLANO-PONTE,R.,MONDRAGON,I. Surface modification of sisal fibers: effects on the mechanical and thermal properties of their epoxy composites. **Polymer composites,** v. 26, n. 2, p. 121-127 ISSN 0272-8397, 2005.

GAY, D. **Matériaux composites**. Hermes, 1991.

GORIPARTHI, B. K., SUMAN, K. N. S., RAO, N. M. Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,** v. 43, n. 10, p. 1800-1808 ISSN 1359-835X, 2012.

HODZIC, A., SHANKS, R. Natural fibre composites: materials, processes and properties. **Woodhead Publishing**, 2014.

HOLANDA, E. B. D. N. Morfologia e propriedades mecânicas da fibra de sisal unidirecional e em sobreposição de compósito com resina epóxi. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Norte

IONASHIRO, M. Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria diferencial exploratória diferencial. **Giz editorial**, 2004.

JAWAID, M.,ALTHMAN,OY,SABA,N.,TAHIR,PM. Effect of fibers treatment on dynamic mechanical and thermal properties of epoxy hybrid composites. **Polymer Composites,** v. 36, n. 9, p. 1669-1674, 2015. ISSN 1548-0569.

JAWAID, M.; KHALIL, H. P. S. A.; ALATTAS, O. S. Woven hybrid biocomposites: dynamic mechanical and thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,** v. 43, n. 2, p. 288-293 ISSN 1359-835x, 2012.

JAWAID, M.,KHALIL,H.P.S.A.,HASSAN,A.,DUNGANI,R. Effect of jute fibre loading on tensile and dynamic mechanical properties of oil palm epoxy composites. **Composites Part B: Engineering,** v. 45, n. 1, p. 619-624 ISSN 1359-8368, 2013.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer composites,** v. 29, n. 2, p. 187-207, 2008. ISSN 1548-0569.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate polymers,** v. 71, n. 3, p. 343-364 ISSN 0144-8617, 2008.

KALIA, S., KAITH, B., 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. ISSN 1548-2634.

LI, Z.; ZHOU, X.; PEI, C. Effect of sisal fiber surface treatment on properties of sisal fiber reinforced polylactide composites. **International journal of polymer science,** v.

2011 ISSN 1687-9422, 2011.

LIMA,R.A.A.,CAVALCANTI,D.K.K.,NETO,J.S.S.,COSTA,H.R.M.,AGUIAR,R.A.A., BANEA,D.M., Evaluation of Interfacial Fibre/Matrix Strength in Natural Hybrid Composites, **Cobem**, Curitiba, 2017.

LU, N., OZA, S. Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: effect of two different chemical modifications. **Composites Part B: Engineering,** v. 44, n. 1, p. 484-490 ISSN 1359-8368, 2013.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Editora E-papers, 2001.

MA, H., LI,Y., SHEN,Y., XIE,L., WANG,D. Effect of linear density and yarn structure on the mechanical properties of ramie fiber yarn reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,** v. 87, p. 98-108 ISSN 1359-835X, 2016.

MABAYA, M. Análises Termo Mecânicas de Nano Compósitos Poliméricos Reforçados Com Partículas de Dióxido de Titânio, **Centro Federal de Educação Tecnologica Celso Suckow da Fonseca - Cefet-rj**, 2015.

MARQUES, M.F.V.,MELO,R.P.,ARAUJO,R.S. Improvement of mechanical properties of natural fiber–polypropylene composites using successive alkaline treatments. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 132, n. 12 ISSN 0021-8995, 2015.

MARTIN, A. R.,MARTINS,M.A.,DA SILVA,O.R.R.F.,MATTOSO,L.H.C. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochimica Acta,** v. 506, n. 1-2, p. 14-19 ISSN 0040-6031, 2010.

MARTIN, A. R.,MARTINS,M.A.,MATTOSO,L.H.C. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v. 19, n. 1 ISSN. 0104-1428, 2009.

MATOS, J. D. R.; MERCURI, L.; BARROS, G. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. **STORPIRTIS, S. et al**, p. 32-48, 2009.

MEDINA, L.; SCHLEDJEWSKI, R.; SCHLARB, A. K. Process related mechanical properties of press molded natural fiber reinforced polymers. **Composites Science and Technology,** v. 69, n. 9, p. 1404-1411 ISSN 0266-3538, 2009.

MILANEZI, T. L. Comportamento Balístico da Fibra de Rami em Blindagem Multicamadas. 2015. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia.

MOHANTY, A.; MISRA, M. A.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. **Macromolecular materials and Engineering,** v. 276, n. 1, p. 1-24, 2000. ISSN 1438-7492.

MONTEIRO, S. N.,CALADO,V.,RODRIGUEZ,R.J.S. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. **Materials Science and**

Engineering: A, v. 557, p. 17-28 ISSN 0921-5093, 2012.

MUTLUR, S. Thermal analysis of composites using DSC. **Adv. Top. Charact. Compos**, p. 11-33, 2004.

NETO, J. R. A.; DE CARVALHO, L. H.; ARAÚJO, E. M. Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/fibra de juta. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v. 17, n. 1 ISSN 0104-1428, 2007.

OLIVEIRA, F. H. Avaliação comparativa de compósitos unidirecionais de poliéster com fibras de vidro ou de curauá. 2015.

ORNAGHI JR, H. L., DA SILVA,H.P.S.. Dynamic mechanical properties of curaua composites. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 125, n. S2, p. 110 -116 ISSN 0021-8995, 2012.

OWEN, M. M., OGUNLEYE, C. O., ACHUKWU, E. O. Mechanical properties of sisal fibrereinforced epoxy composites-effect of alkali concentrations. **Adv Polym Sci Technol,** v. 5, p. 26-31, 2015.

PALUVAI, N. R., MOHANTY, S., NAYAK, S. K. Unsaturated polyester-toughened epoxy composites: Effect of sisal fiber on thermal and dynamic mechanical properties. **Journal of Vinyl and Additive Technology,** v. 23, n. 3, p. 188-199 ISSN 1083-5601, 2017.

PARDINI, L. C., LEVY NETO, F. Compósitos estruturais: ciência e tecnologia. **Edição. Ed. Edgard Blucher. São Paulo**, 2006.

PEREIRA, T. M. D. M. **Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de Hormônios bioidênticos (estriol estradiol)**. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Norte

PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,** v. 83, p. 98-112, 2016. ISSN 1359-835X.

PINTO, M.,KIM,Y.K.,LEWIS,A.F.,CHALIVENDRA,V.. Fabrication and Mechanical Characterization of Jute Fiber/Epoxy Laminar Composites. In: (Ed.). **Mechanics of Biological Systems and Materials, Volume 4**: Springer, 2014. p.173-177.

PIRES, E. N.,MERLINI,C.,AL-QURESHI,H.A. Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v. 22, n. 4 ISSN 0104-1428, 2012.

PORTELA, G. O. D. S. Compósito geopolimérico reforçado com tecido de juta. 2016.

RAMESH, M., PALANIKUMAR, K., REDDY, K. H. Influence of fiber orientation and fiber content on properties of sisal-jute-glass fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 133, n. 6, p. 1-7, 2016.

RAY, D., SARKAR,B.K., BASAK,R.K. Study of the thermal behavior of alkali-treated jute fibers. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 85, n. 12, p. 2594-2599 ISSN 0021-8995, 2002.

SABA, N.,JAWAID,M.,ALOTHMAN,O.Y.,PARIDAH,M.T. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction and Building Materials,** v. 106, p. 149-159 ISSN 0950-0618, 2016.

SAHU, V., BISEN, K. S., KRISHNA, M. Mechanical properties of sisal and pineapple fiber hybrid composites reinforced with epoxy resin. **IJMER–2015,** v. 32, p. 2249-6645, 2015.

SATHISHKUMAR, T. P.,NAVEEN,J. Characterization of sisal/cotton fibre woven mat reinforced polymer hybrid composites. **Journal of Industrial Textiles,** v. 47, n. 4, p. 429-452 ISSN 1528-0837, 2017.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. **Progress in polymer science,** v. 34, n. 9, p. 982-1021 ISSN 0079-6700, 2009.

SAW, S. K., DATTA, C. Thermo mechanical properties of jute/bagasse hybrid fibre reinforced epoxy thermoset composites. **BioResources,** v. 4, n. 4, p. 1455-1475 ISSN 1930-2126, 2009.

SHANMUGASUNDARAM, N., RAJENDRAN, I. Characterization of raw and alkali-treated mulberry fibers as potential reinforcement in polymer composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites,** v. 35, n. 7, p. 601-614, 2016. ISSN 0731-6844.

SILAEX. Silaex química ltda,2018. **Disponível em: <http://www.silaex.com.br>.** Acesso em: 28/07/2018.

SILVA, R. V. D. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. Universidade de São Paulo

SOUZA, J. P. B. Análise térmica de polímero dgeba (diglicidil éter de bisfenol a) e sua relação na resistência de juntas coladas. **Universidade Federal Fluminense-UFF. Niterói**, p. 108, 2012.

SPINACE, M.A.S., LAMBERT,C.S., FERMOSELLI,K.K.G. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers,** v. 77, n. 1, p. 47-53 ISSN 0144-8617, 2009.

SRINIVAS, K.; NAIDU, A. L.; RAJU BAHUBALENDRUNI, M. V. A. A Review on Chemical and Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites. **International Journal of Performability Engineering,** v. 13, n. 2 ISSN 0973-1318, 2017.

TANAKA, F. Introduction to Physical Polymer Science. **Shokabo, Tokyo, Japan**, 1994.

VANDERLEI, R. M. **Confecção e caracterização mecânica de compósitos de matriz**

epoxídica reforçada com fibras de rami. 2016. Universidade Tecnológica Federal do Paraná

XIE, Y.,HILL,C.A.S.,MILITZ,H.,MAI,C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,** v. 41, n. 7, p. 806-819, 2010. ISSN 1359-835X.

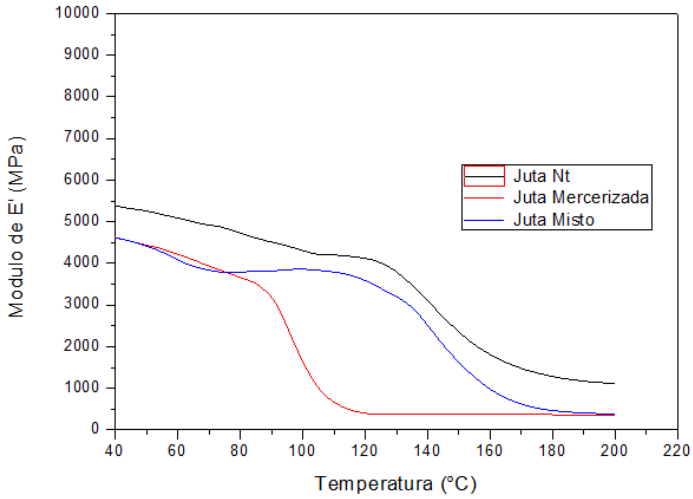
ZAFAR, M. T., MAITI, S. N., GHOSH, A. K. Effect of surface treatment of jute fibers on the interfacial adhesion in poly (lactic acid)/jute fiber biocomposites. **Fibers and Polymers,** v. 17, n. 2, p. 266-274 ISSN 1229-9197, 2016.

ZAH, R.,HISCHIER,R.,LEÃO,A.L.,BRAUN,I. Curauá fibers in the automobile industry–a sustainability assessment. **Journal of cleaner production,** v. 15, n. 11-12, p. 1032-1040 ISSN 0959-6526, 2007.

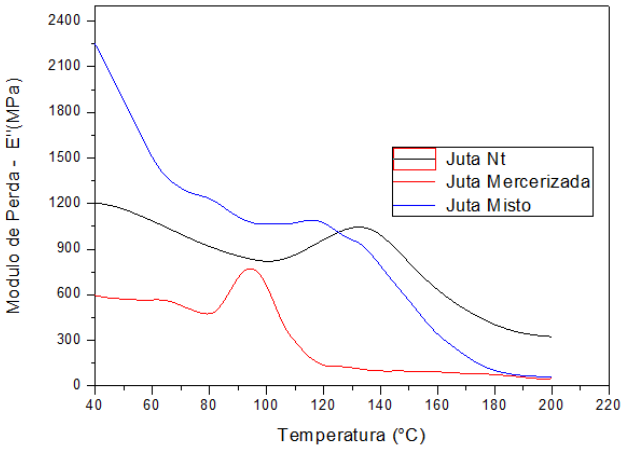
6- Anexos

Ensaio DMA:

Módulo de Armazenamento (E'):



Módulo de Perda (E''):



Tan δ:

