



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA
SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“PROPRIEDADES DO SISTEMA EPOXÍDICO DGEBA/TETA MODIFICADO COM
FIBRAS NATURAIS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR”**

FERNANDO MONTANARE BARBOSA

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia, UNESP –
Campus de Ilha Solteira, para obtenção
do título de Mestre em Ciência dos
Materiais

Ilha Solteira – SP

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

B238p Barbosa, Fernando Montanare.
Propriedades do sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com fibras naturais de bagaço de cana-de-açúcar / Fernando Montanare Barbosa. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2010
74 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2010

Orientador: Newton Luiz Dias Filho

1. Compósitos poliméricos. 2. Fibras de cana-de-açúcar. 3. Resinas epóxi.
4. Propriedades mecânicas.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Propriedades do sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com fibras naturais de bagaço de cana-de-açúcar

AUTOR: FERNANDO MONTANARE BARBOSA
ORIENTADOR: Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. PATRÍCIA ALEXANDRA ANTUNES
Faculdade de Ciências, Letras e Educação de Presidente Prudente / Universidade do Oeste Paulista

Data da realização: 19 de março de 2010.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, pelo incentivo, amizade e pela orientação deste trabalho.

Ao prof. Aldo Eloiso Job, pela disponibilização do laboratório de análise térmica do departamento de Física, Química e Biologia da Unesp – Presidente Prudente.

Aos professores do Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira, pelo conhecimento, atenção e amizade.

A Denise pela atenção e ajuda.

A minha namorada Aline Alcamin pelo amor, força, constante ajuda e companheirismo.

Aos funcionários do Departamento de Física e Química, biblioteca e secretaria de pós-graduação que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

A Usina Santa Adélia, unidade de Pereira Barreto pelo fornecimento das fibras de cana-de-açúcar.

RESUMO

Propriedades do sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com fibras naturais bagaço de cana-de-açúcar

Esse trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades mecânicas e térmicas de compósitos reforçados com bagaço de cana-de-açúcar. Para a preparação das amostras estudadas o bagaço da cana-de-açúcar foi desmedulado e triturado até atingir um comprimento médio entre 106 e 212 μm . Estas fibras foram tratadas quimicamente com uma solução hidróxido de sódio (NaOH) 10% para, posteriormente, ser adicionado ao epóxi DGEBA/TETA em concentrações de 1, 3, 5, 7,5 e 10% em massa. Foi obtido um aumento de 26,12% no limite de resistência à tração (LRT) do compósito com a adição de 3% de fibras, permanecendo constante em porcentagens superiores. Do mesmo modo, o módulo de elasticidade (E) teve um aumento de 12,5%, e o Limite de Resistência à propagação de trincas (K_{IC}) teve um pequeno decréscimo em relação ao polímero não modificado com a adição de 3% de fibra de cana-de-açúcar (5,6%), permanecendo-se constante em porcentagens superiores. Além disso, os dados obtidos mostram que as propriedades térmicas não foram alteradas com a adição de fibras ao sistema DGEBA/TETA.

Palavras-Chaves: compósitos, fibras de cana-de-açúcar, resinas epoxídicas, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Mechanical properties of the epoxy system DGEBA/TETA modified with natural fibers of sugarcane bagasse

This work has as objective to evaluate the mechanical and thermal properties of composites reinforced with sugarcane bagasse. For the studied samples preparation the sugarcane bagasse was triturated until being an average length between 106 and 212 μm . This fibers were going treated chemically with a solution NaOH 10%, for, afterwards, be added to epoxy DGEBA/TETA in concentrations of 1, 3, 5, 7.5, 10% in mass. An increase of 26,12% in Tensile strength (LRT) with addition of 3% of fibers was obtained, remaining constant to the superior percentages. In the same way, the Modulus of elasticity (E) had an increase of 12,5% and Fracture toughness (K_{IC}) had a small decrease regarding the polymeric not modified (5,6%) with the addition of 3% of sugarcane fiber, remaining constant to the superior percentages. Moreover, the obtained values show that the thermal properties were not changed with the fiber addition in the sistem DGEBA/TETA.

Key-words: composites, fiber of sugar cane, epoxy resin, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura de Óxido de etileno | 16 |
| Figura 2: Estrutura de Grupos epóxi..... | 16 |
| Figura 3: Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A..... | 17 |
| Figura 4: Diferentes tipos de compósitos | 23 |
| Figura 5: O aumento do uso de materiais compósitos no período de 1990 a 2000 | 24 |
| Figura 6: Fibras de coco após secagem ao ar livre. | 29 |
| Figura 7: Fibras de sisal | 30 |
| Figura 8: Fibras de curauá. | 31 |
| Figura 9: Estimativa da produção brasileira de cana-de-açúcar no período 2006/07 a 2015/16 | 31 |
| Figura 10: Projeção para produção de cana-de-açúcar, açúcar e etanol no Brasil..... | 32 |
| Figura 11: Gráfico tensão x deformação..... | 35 |
| Figura 12: Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de K_{1C} | 39 |
| Figura 13: Exemplo de uma curva tensão versus deformação obtida através de um ensaio mecânico de tração. | 40 |
| Figura 14: Esquema montado para o tratamento das fibras com água destilada. | 44 |
| Figura 15: Molde utilizado para a preparação do corpo de prova para o ensaio de tração. | 46 |
| Figura 16: Corpo de prova de tração. | 46 |
| Figura 17: Máquina utilizada para o ensaio de tração (Emic DL 200)..... | 47 |
| Figura 18: Formato dos corpos de prova utilizados para o ensaio de tração. | 47 |
| Figura 19: Formato dos corpos de prova utilizados para o ensaio de K_{1C} | 48 |
| Figura 20: Micrografias de varredura eletrônica das superfícies de fratura dos compósitos fibra/epóxi..... | 51 |
| Figura 21: Fotomicrografias das superfícies de fratura dos compósitos fibra/epóxi | 52 |
| Figura 22: Gráfico obtido no ensaio de tração para LRT. | 53 |
| Figura 23: Gráfico obtido no ensaio de tração para E. | 55 |
| Figura 24: Gráfico obtido no ensaio de tração para K_{1C} | 56 |
| Figura 25: Gráficos de força versus deformação para os compósitos analisados..... | 58 |
| Figura 26: Curvas tensão versus deformação do Aço 1020 e compósito epóxi/fibra vidro E. | 61 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 27: Estágios que um polímero termoplástico passa quando submetido a ação de uma tensão axial. | 63 |
| Figura 28: Gráficos de DSC para os compósitos estudados. | 65 |
| Figura 29: Gráficos obtidos através do ensaio de termogravimetria. | 67 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----------|
| Tabela 1: Resinas epóxi comercial..... | 18 |
| Tabela 2: Propriedades da resina DGEBA. | 19 |
| Tabela 3: Comparação entre resina epóxi e demais resinas de grande uso em estruturas compósitas..... | 20 |
| Tabela 4: Aminas utilizadas como agentes de cura comercial. | 21 |
| Tabela 5: Vantagens, desvantagens e algumas aplicações para as resinas epóxi curadas com aminas. | 22 |
| Tabela 6: Custo de produção de lanchas de patrulha do alumínio e fibra de vidro com kevlar. | 25 |
| Tabela 7: Peso estrutural de Lanchas de Patrulha construídas com alumínio e fibra de vidro com kevlar..... | 25 |
| Tabela 8: Propriedades das principais fibras utilizadas em compósitos poliméricos..... | 28 |
| Tabela 9: Resultados obtidos nos ensaios tração. | 52 |
| Tabela 10: Materiais de grande utilização em estruturas de engenharia e epóxi/fibra de cana-de-açúcar..... | 60 |
| Tabela 11: Deformações obtidas através do ensaio de tração. | 62 |
| Tabela 12: Valores da resiliência e Tenacidade para os materiais estudados. | 64 |
| Tabela 13: Valores de Tenacidade para diferentes materiais. | 64 |
| Tabela 14: Tg obtido através de DSC..... | 66 |

LISTA DE ABREVIATURAS

AEP: aminoetil piperazina

ASTM : Sociedade americana para materiais e testes

ATBN : copolímero butadieno-acrilonitrila com amina

BRIX: porcentagem, em massa, de sólidos dissolvidos em uma solução

POL: porcentagem, em massa, de sacarose dissolvidos em uma solução

CTBN : copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo terminal carboxila

DAC: 1,2-diamino ciclohexano

DDM : 4,4 – diaminodifenilmetano

DDS : 4,4 – diaminodifenilsulfona

DETA : dietilenotriamina

DGEBA : diglicidil éter de bisfenol A

DSC: Colorimetria diferencial de varredura

E : módulo de Young ou módulo de elasticidade

EEW: peso equivalente em epóxi

ETBN: Butadieno-acrilonitrila com grupo final epóxido

HTBN: Butadieno-acrilonitrila com grupo final hidroxila

IPDA: isoforona diamina

K_{IC} : resistência à propagação de trincas

LRT : limite de resistência à tração

MEV: microscopia eletrônica de varredura

PEEC: poli(éter-éter cetona)

PES : poli(sulfona éter)

TETA : trietilenotetramina

TGA: Termogravimetria

Tg : temperatura de transição vítrea

TGDDM : tetraglicidil diamino difenil metano

U_R : Resiliência

σ : Tenção

σ_p : Tensão no limite de proporcionalidade

ΔL : Diferença de comprimentos

L_0 : Comprimento inicial

ε : deformação

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 2.1 Resinas epóxi..... | 16 |
| 2.1.1 Caracterização das resinas epóxi..... | 18 |
| 2.1.2 Resinas epoxídicas como matrizes em compósitos..... | 20 |
| 2.2 Agentes de cura..... | 20 |
| 2.3 Materiais Compósitos..... | 22 |
| 2.4 Fibras naturais..... | 26 |
| 2.4.1 Fibras de coco | 28 |
| 2.4.2 Fibra de Sisal | 29 |
| 2.4.3 Fibra de curauá..... | 30 |
| 2.4.4 Cana-de-açúcar | 31 |
| 2.5 Elastômeros | 33 |
| 2.6 Polímeros termoplásticos | 34 |
| 2.7 Propriedades Mecânicas | 34 |
| 2.7.1 Ensaio de tração..... | 34 |
| 2.7.2 Tensão e deformação na tração..... | 36 |
| 2.7.3 Propriedades mecânicas obtidas pelo ensaio de tração | 36 |
| 2.7.4 Resiliência..... | 37 |
| 2.7.5 Tenacidade | 38 |
| 2.7.6 Módulo de elasticidade ou Young (E)..... | 38 |
| 2.7.7 Resistência à propagação de trincas (K_{IC})..... | 38 |
| 2.7.8 Ensaio de tração em polímeros termorrígidos | 40 |
| 2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 41 |
| 2.9 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)..... | 41 |
| 2.10 Termogravimetria (TGA) | 42 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 43 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.1 | Preparação das fibras de cana de açúcar | 43 |
| 3.2 | Resina epoxídica e agente de cura utilizados | 44 |
| 3.3 | Composições dos compósitos | 45 |
| 3.4 | Preparação das composições e corpos de prova | 45 |
| 3.5 | Ensaio mecânicos | 47 |
| 3.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 48 |
| 3.7 | Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)..... | 49 |
| 3.8 | Termogravimetria (TGA) | 49 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 50 |
| 4.1 | Compósitos | 50 |
| 4.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 51 |
| 4.3 | Ensaio de Tração | 52 |
| 4.3.1 | Limite de Resistência à Tração (LRT) | 53 |
| 4.3.2 | Módulo de Elasticidade (E) | 54 |
| 4.3.3 | Resistência à propagação de trincas (K_{IC})..... | 55 |
| 4.3.4 | Ensaio força versus deformação | 57 |
| 4.3.5 | Deformação (ϵ) | 62 |
| 4.3.6 | Resiliência e Tenacidade | 64 |
| 4.4 | Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)..... | 65 |
| 4.5 | Termogravimetria (TGA) | 66 |
| 5 | CONCLUSÕES | 68 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 70 |

1 INTRODUÇÃO

Resinas epoxídicas é uma importante classe de polímeros termorrígidos, que têm como principais características o alto módulo de elasticidade (E), baixa densidade, boa resistência à corrosão, baixa condutividade, elétrica e térmica e boa aderência. Essas resinas são muito utilizadas no setor aeroespacial, automobilístico, naval, entre outras, como revestimentos, isolantes, matrizes de estruturas, podendo em alguns casos reduzir o custo de fabricação de 20 a 30%, e além disso reduzir a massa em até 25%.

Entretanto, quando essa resina é curada, algumas propriedades muito importantes, como limite de resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência à propagação de trincas) não são boas para aquelas aplicações. Mas quando a resina é modificada, ou seja, quando é usada em um compósito, essas características podem ser melhoradas. Desta forma, obtendo-se ainda a vantagem desses compósitos terem baixa condutividade térmica e elétrica e densidade menor que os demais, as quais são propriedades muito importantes para a aplicação em estruturas que requerem baixa densidade. Portanto, fica evidente a necessidade de melhorar suas propriedades mecânicas, pois esta é de grande interesse tecnológico e industrial^{1,2,3}.

A resina epóxi Diglecol Éter de Bisfenol A (DGEBA) é, atualmente, uma das resinas mais usadas, pois é versátil e de baixo custo. Essa pode ser líquida, sólida ou semi-sólida³.

Os materiais compósitos são materiais que apresentam dois ou mais constituintes quimicamente diferentes. Os materiais obtidos pela associação de duas ou mais fases exibem quase sempre melhores qualidades do que seus componentes separadamente. As mais diversas combinações de matriz/reforço têm sido atualmente estudadas com o objetivo de obter propriedades que tenham utilização industrial, tais como mais alto limite de tração e alta resistência à propagação de trincas⁴.

Modificadores são substâncias que, ao serem adicionadas a resina, tem o poder de mudar algumas propriedades da mesma. São usados como modificadores: elastômeros, partículas inorgânicas, dendrímeros, etc⁵. Todos eles apresentam algum tipo de melhoria nas propriedades finais do compósito, porém na maioria das vezes, eles apresentam alto custo, podendo deixar o produto final inviável para o uso. Esse é um dos motivos que têm atraído cientistas do mundo todo para a pesquisa de materiais compósitos feitos de fibras naturais^{6,7}.

Um tipo de fibra natural que apresenta características interessantes para as aplicações anteriormente mencionadas é a fibra de cana-de-açúcar¹.

As fibras de bagaço de cana-de-açúcar apresentam as seguintes características típicas: massa específica aparente: 1,1 a 1,4 g/cm³, resistência à tração: 170 a 290 MPa, módulo de elasticidade: 15 a 19 GPa. No entanto, elas oferecem certas desvantagens, como a pouca compatibilização com a matriz polimérica. Esta interface fibra/matriz desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos, porque é através desta interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra. A fim de reduzir essas desvantagens são utilizados alguns métodos físicos e químicos. Um dos métodos é a utilização de reagentes de acoplamento para modificar a natureza química da fibra, que posteriormente irá reagir com a matriz polimérica. Alguns métodos físicos utilizados são: plasma e descarga elétrica (corona e ar ionizado)^{8,6}.

Nas últimas décadas, ha uma busca de novos materiais que atendam às tendências mundiais, que visem à viabilidade econômica e ao mesmo tempo a preocupação com o meio ambiente. Esta busca leva à alternativa de fazer uso dos recursos naturais renováveis. Aliando-se esse fato com o de que o Brasil têm uma grande área de plantação de cana-de-açúcar, fibras de cana-de-açúcar estão sendo usadas como modificadores em polímeros. Outras fibras vegetais também tem despertado o interesse tecnológico, tais como sisal, juta, bananeira, piaçava, coco, coruá, pois estas também oferecem vantagens quando comparadas com fibras inorgânicas, em termos de custos, propriedades específicas, por serem biodegradáveis e de baixa densidade^{9,10}.

Portanto, esse trabalho tem como objetivo a avaliação das propriedades mecânicas e térmicas de compósitos, utilizando a resina epoxídica DGEBA e fibras de bagaço de cana-de-açúcar. Será analisado o efeito de reforço desta fibra através de propriedades obtidas pelo ensaio de tração, tais como módulo de elasticidade, limite de resistência à tração, comparando esses resultados com os da resina epóxi sem reforço. Para a análise das propriedades térmicas do material serão feitos testes de Termogravimetria (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) os quais têm como objetivo analisar a degradação do compósito em função da temperatura e a determinação da temperatura de transição vítrea do compósito, respectivamente. Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) será avaliado a interface entre fibra/matriz assim como as cavidades provocadas por microvazios ao se realizar a cura do compósito e a mistura da fibra com a matriz.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resinas epóxi

A palavra epóxi origina do grego “EP” (sobre ou entre) e do inglês “OXI” (oxigênio). Literalmente o termo significa oxigênio entre carbonos, o qual refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. O grupo epóxi mais simples é aquele formado por um anel de três elementos, como representado pelo óxido de etileno na Figura 1¹¹.

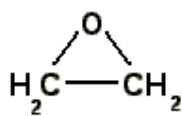


Figura 1: Estrutura de Óxido de etileno¹¹

Existem diferentes maneiras dos grupos de átomos estarem ligados ao grupo epoxídico, como ilustrado na Figura 2¹².

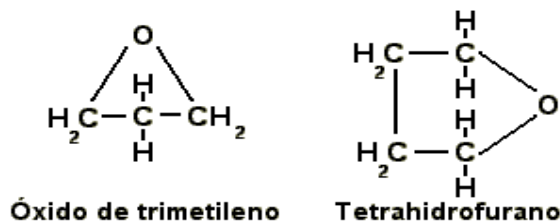


Figura 2: Estrutura de Grupos epóxi¹²

Entretanto, existe duas vertentes sobre a nomenclatura do epóxi. Os europeus preferem o termo “EPOXIDE”, já os americanos preferem “EPOXY”^{3,11}. Assim, como a nomenclatura mais utilizada é a “epoxy”, neste trabalho é usado esse termo traduzido para o português como epóxi^{3,11}.

Uma das principais características da resina epóxi, é sua capacidade de transformar-se em um sólido termorrígido, tendo como ponto de partida um líquido. Isto ocorre através de um processo chamado de reação de cura utilizando-se um agente de cura (endurecedor). Essa conversão pode ser feita a temperatura ambiente ou a altas temperaturas, conforme as propriedades desejadas do produto final¹³.

Cerca de 90% da resina epóxi é preparada a partir da reação de bisfenol A (2,2 – bis (4'- hidroxifenil)propano) e epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano). Essa reação produz a resina diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA), tendo sua estrutura química representada na Figura 3¹³.

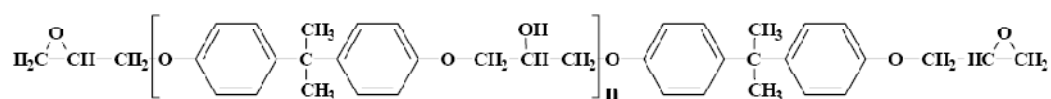
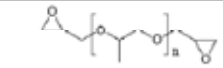
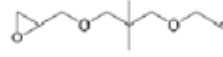

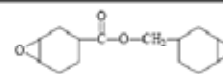
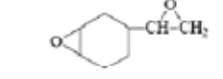
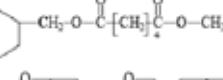
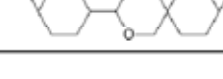

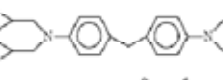

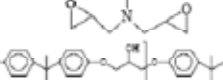


Figura 3: Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A¹³

Resinas epoxídicas são classificadas comercialmente como ilustradas na Tabela 1⁵.

Tabela 1: Resinas epóxi comercial⁵.

| Fórmula | Nome |
|---|--|
| <i>alifáticas</i> | |
|  | Diglicidil éter de propileno glicol |
|  | Diglicidil éter de neopentil glicol |
|  | Diglicidil éter de butadienol |
| <i>cicloalifáticas</i> | |
|  | 3,4 - epóxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epóxiciclohexilmetila |
|  | 3,4 - epóxiciclohexiloxirano |
|  | adipato de di - 3,4 - epóxiciclohexilmetila |
|  | 2(3,4 - epóxiciclohexil) - 6,3 ciclohexil - 5,1 - dioxano |
| <i>aromáticas</i> | |
|  | Poliglicidil éter de fenol formaldeído |
|  | Tetraglicidil diamino difenil metano (TGDDM) |
|  | N, N, 0 - Triglicidil p-aminofenol (TGA) |
|  | Diglicidil éter de bisfenol - A (DGEBA) |

2.1.1 Caracterização das resinas epóxi

A caracterização de resinas não curadas é feita através de sua viscosidade, peso molecular, porcentagem de insaturação, distribuição de peso molecular, através de procedimentos padronizados¹⁴.

A viscosidade merece especial atenção no caso de resinas líquidas, pois esta é altamente dependente da temperatura e, particularmente para o DGEBA, a alteração de poucos graus pode produzir diferenças significativas nas características de processamento¹⁴.

As resinas epóxi podem ser classificadas através do EEW (“*equivalent epoxy weight*”) ou seu peso equivalente em epóxi. As líquidas ficam até 229, as semi-sólidas de 230 a 459 e as sólidas acima de 460, podendo chegar a até 5000. A resina básica líquida é a de EEW = 190. O cálculo do EEW é a relação entre o peso molecular da resina e o n° de anéis epoxídicos^{14,15}.

A Tabela 2 lista algumas propriedades da resina DGEBA⁵.

Tabela 2: Propriedades da resina DGEBA⁵.

| Peso molecular médio (Mw) | Equivalente Epóxi (EEW) | Faixa de viscosidade (mPa.s) 25°C |
|------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 340 | 172 - 178 | 4000 - 6000 |
| 350 | 178 - 186 | 6500 - 9500 |
| 370 | 186 - 192 | 11000 - 15000 |

As resinas que tem EEW até 229 se comportam como líquidos a temperatura ambiente, portando o DGEBA se comporta como um líquido a temperatura ambiente. Ele pode ser estocado em refrigeradores em forma de “pasta”, pois sabe-se que quando se diminui a temperatura, a viscosidade aumenta (a menos dos gases, que tem o comportamento inverso)¹².

As resinas epóxi são amplamente utilizadas em materiais compósitos pelas suas excelentes propriedades, as quais são destacadas na Tabela 3 quando comparada com as demais, que também são de grande uso³.

Tabela 3: Comparação entre resina epóxi e demais resinas de grande uso em estruturas compósitas²⁰.

| Resinas | Módulo de Elasticidade (GPa) | Tensão de Ruptura (MPa) | Deformação de Ruptura (%) |
|-----------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Ortoftálicas | 3,2 | 65 | 2,0 |
| Isoftálicas | 3,6 | 60 | 2,5 |
| Ester Vinílicas | 3,4 | 83 | 5,0 |
| Epóxi | 3,0 | 85 | 5,0 |

2.1.2 Resinas epoxídicas como matrizes em compósitos

A resina epoxídica apresenta boas características, tais como baixa condutibilidade e densidade, o que a faz desta um excelente material para o uso em matrizes de materiais compósitos⁵.

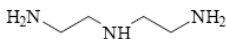
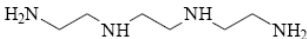
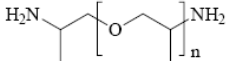
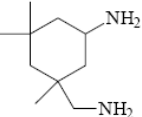
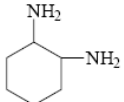
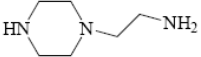
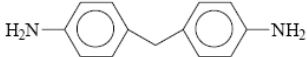
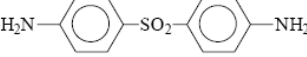
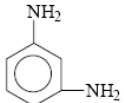
Uma propriedade indesejada do epóxi é a sua baixa resistência à propagação de trincas, o que a torna um material frágil. Pesquisadores, tentando achar uma solução para este problema, têm adicionado ao epóxi, elastômeros e polímeros termoplásticos¹⁶.

2.2 Agentes de cura

Através dos agentes de cura, pode-se transformar o epóxi, cuja estrutura molecular é linear, em um polímero termorrígido com ligações cruzadas. Através da transformação ocorre a abertura do anel epoxídico da resina em uma reação denominada “reação de cura”, a qual o anel epoxídico é rompido, ligando-se com um grupo amina do agente de cura. Isto resulta em uma estrutura tridimensional insolúvel e infusível pela formação de ligações cruzadas durante a cura, cujas propriedades mecânicas são muito boas¹⁵.

A escolha do agente de cura depende dos métodos de processamento, condições de cura e propriedades físicas, químicas e térmicas. A Tabela 4 apresenta a estrutura de aminas comerciais utilizadas como agente de cura para a resina epóxi¹⁴.

Tabela 4: Aminas utilizadas como agentes de cura comercial¹⁴.

| Fórmula | Nome |
|---|------------------------------------|
| <i>Alifáticas</i> | |
|  | diétileno triamina (DETA) |
|  | triétileno tetramina (TETA) |
|  | poli(oxipropileno diamina) |
| <i>Ciclo alifáticas</i> | |
|  | isoforona diamina (IPDA) |
|  | 1,2-diamino ciclohexano (DAC) |
|  | N, aminoetil piperazina (AEP) |
| <i>Aromáticas</i> | |
|  | 4,4'-diamino difenil metano (DDM) |
|  | 4,4' diamino difenil sulfona (DDS) |
|  | m-fenileno diamina |

A Tabela 5 descreve as vantagens e desvantagens e algumas aplicações para as resinas epoxídicas curadas com aminas¹².

Tabela 5: Vantagens, desvantagens e algumas aplicações para as resinas epóxi curadas com aminas⁵.

| Tipo | Vantagens | Desvantagens | Aplicações |
|-------------------|---|---|--|
| Aminas alifáticas | Baixa viscosidade, cura a temperatura ambiente, incolor. | Vida útil pequena, moderadamente tóxica, alta absorção de umidade | Adesivos, pequenos vazamentos, encapsulante elétrico, uso na engenharia civil. |
| Aminas aromáticas | Bom desempenho a temperaturas elevadas, boa resistência térmica, baixa absorção de umidade. | Incompatibilidade com resinas epóxi, longos ciclos de cura a altas temperaturas, tóxicas. | Compósitos de alto desempenho, revestimentos, adesivos, filamentos espiralados, encapsulante elétrico. |
| Agente catalítico | Resistência a altas temperaturas, vida útil muito longa. | Longos ciclos de cura a altas temperaturas, quebradiços | Adesivos, encapsulante elétrico |

2.3 Materiais Compósitos

Materiais compósitos são dois ou mais materiais combinados fisicamente (sem que haja reação química) em escala macroscópica para formar um novo material¹⁷. Os materiais compósitos se dividem em compósitos laminados, particulados e fibrosos. Os laminados constitui-se de camadas com pelo menos 2 materiais diferentes, ligadas por intermédio de uma matriz. Já os particulados compõem-se de partículas de um ou mais materiais suspensos na matriz de outro material e, por fim, os fibrosos, que são caracterizados por fibras em uma matriz^{18,19}.

Os materiais compósitos fibrosos, podem ser divididos em vários tipos, conforme sua aplicação. Tem-se os compósitos de fibras contínuas, os de tecido, os de fibras cortadas e os híbridos. Esses diferentes tipos de compósitos fibrosos são ilustrados na Figura 4²⁰.

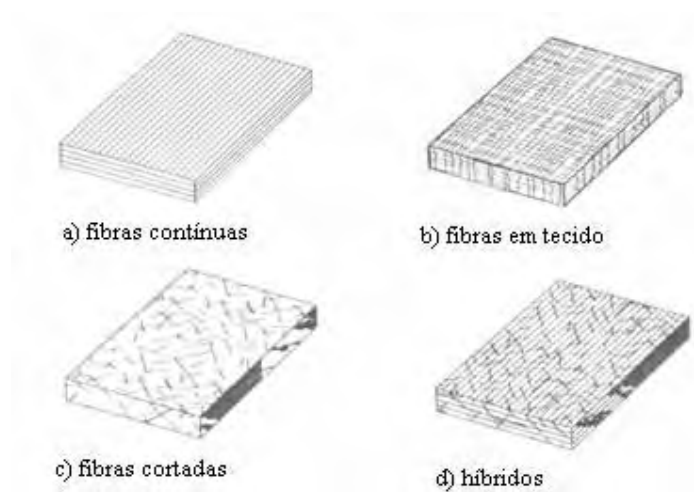


Figura 4: Diferentes tipos de compósitos: (a) Fibras contínuas; (b) Tecido; (c) Fibras cortadas; (d) Híbridos¹⁸.

O uso desses materiais não é recente, pois as primeiras aeronaves tinham em sua estrutura partes de madeira, que é um compósito natural. Porém a produção de materiais compósitos foi iniciada na segunda guerra mundial, com a fabricação de estruturas secundárias, tais como portas e carenagens em aviões de guerra. Tais compósitos eram feitos de resina poliéster e fibra de vidro^{21,22}.

As fibras nos materiais compósitos são de pouca utilidade, a menos que unidas por um material ligante, denominado matriz, para formar um elemento estrutural. Esse material tem igual ou superior resistência mecânica a um similar, com a grande vantagem de ter uma baixa densidade, o que o torna de grande uso em estruturas que necessitam de baixa densidade, como é o caso de aviões, embarcações, veículos em geral. Ultimamente tem-se aumentado consideravelmente o uso desses materiais. A Figura 5 ilustra o avanço na aplicação de materiais compósitos nos Estados Unidos no período de 1990 a 2000^{17,18,20}.

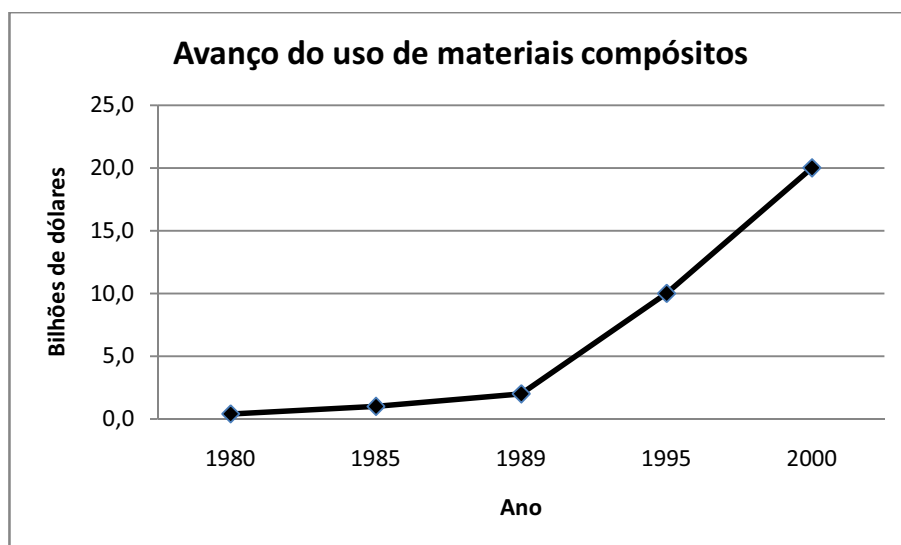


Figura 5: O aumento do uso de materiais compósitos no período de 1990 a 2000^{20,18,17}.

O desenvolvimento de fibras de vidro pela Força Aérea Americana nos Estados Unidos, fez com que esse material se tornasse altamente competitivo com outros materiais metálicos usados na indústria aeroespacial. Dessa forma o alumínio, que era um dos principais materiais utilizados nessas estruturas foi gradualmente sendo substituído pelos compósitos feitos com fibras de vidro e Kevlar. Com o crescente avanço tecnológico, processos para a produção desses compósitos ficaram cada vez mais viáveis quando comparados com outros materiais. As Tabelas 6 e 7 indicam claramente as vantagens dessas fibras usadas como compósitos quando comparados com o alumínio.^{18,17,21}

Tabela 6: Custo de produção de lanchas de patrulha do alumínio e fibra de vidro com kevlar^{17,18,20}.

| | Alumínio | Fibra de vidro com kevlar |
|-----------------------------|-----------------|----------------------------------|
| custo de material (US\$) | 14988,93 | 12688,89 |
| custo de mão de obra (US\$) | 4996,3 | 3411,4 |
| Custo de pintura (US\$) | 969,0 | 0 |
| custo final total (US\$) | 20954,2 | 16279,79 |

Tabela 7: Peso estrutural de Lanchas de Patrulha construídas com alumínio e fibra de vidro com kevlar^{17,18,20}.

| | Alumínio | Fibra de vidro com kevlar |
|----------------------------|-----------------|----------------------------------|
| Peso total aproximado (Kg) | 2498,16 | 1705,7 |

A partir da década de 60, os materiais compósitos de alto desempenho foram introduzidos de maneira definitiva na indústria aeroespacial. Os avanços nos compósitos criaram novas oportunidades para estruturas de alto desempenho e com baixo peso, favorecendo o desenvolvimento de sistemas estratégicos, como a área de mísseis, foguetes e aeronaves de geometrias complexas. O crescimento do uso desses compósitos é em torno de 5% ao ano. O seu uso está distribuído em 60% para o setor aeronáutico comercial, 20% para o de defesa e espaço, 10% para o recreativo, e 10% para a indústria em geral^{20,18,21}.

Neste contexto, o Brasil tem ampliado a sua aplicação em compósitos estruturais, utilizando-os em componentes externos e internos de aviões, automóveis e helicópteros e, em menor escala, em foguetes²¹.

Para o setor de transportes, a tendência mundial mostra que a indústria automotiva será a maior usuária de compósitos poliméricos²³.

Em construções civis, já estão sendo muito utilizados em edificações em áreas sujeitas a abalos sísmicos. E devido a sua excelente resistência à corrosão, tem também sido muito utilizado em eletrodos de células de combustíveis. Além dessas aplicações, os materiais compósitos também são utilizados na área médica, na confecção de próteses ortopédicas, na área esportiva, como por exemplo, em tacos de baseball, varas de pescar, estruturas de

bicicletas. Uma outra área que está se beneficiando das propriedades de resistência mecânica e menor peso dos compósitos estruturais é a de construção de plataformas de petróleo e de equipamentos para extração de petróleo em alto mar²¹.

Os desenvolvimentos em pesquisa nesta área são cada vez mais importantes, pois necessita-se de alta tecnologia para a combinação de materiais com diferentes características físico-químicas e mecânicas e pela utilização de diferentes processos de manufatura, fazendo com que haja a formação de recursos humanos cada vez mais capacitados²¹.

Como ocorreu na Segunda Guerra Mundial com a descoberta da fibra de vidro, uma grande revolução está acontecendo com a descoberta de fibras naturais, as quais apresentam propriedades que são comparáveis às fibras sintéticas, principalmente à fibra de vidro. As fibras naturais são materiais ecologicamente corretos, barato e de grande facilidade para a preparação de compósitos, fazendo com que inúmeros centros de pesquisa invistam altas quantias na produção de compósitos à base dessas fibras^{24,25}.

2.4 Fibras naturais

Com o desenvolvimento tecnológico em crescente expansão, a busca por materiais que atendam a crescente demanda industrial têm trazido consequências catastróficas para o planeta. Nesse contexto, entra o conceito de uma política de desenvolvimento sustentável, na qual a busca por novos materiais não destrua nossas reservas ambientais^{26,9}.

Para suprir esses requisitos é que entra o uso de fibras naturais em compósitos poliméricos, tanto em termoplásticos, como termorrígidos, pois a obtenção destas fibras além de ter um baixo custo, melhorarem muitas propriedades quando misturadas em polímeros, podem trazer desenvolvimento para muitas regiões²⁷.

A floresta Amazônica tem uma das mais ricas biodiversidades do planeta, com uma área de floresta de 5,5 milhões de quilômetros quadrados, dos quais 3,6 milhões estão no Brasil. Seus recursos, tais como madeira, minério são explorados sem controle. A necessidade de achar uma forma com que a população local encontre um meio de subsistência sem agredir o meio ambiente fez com que institutos de pesquisa, tais como o Projeto Fenix Amazônico, desenvolvesse meios de pesquisa para a extração de fibras naturais de árvores nativas, sem a degradação da floresta. Este é um meio de subsistência para a população local totalmente auto-sustentável^{28,29}.

Na região Nordeste do Brasil, especialmente no sertão nordestino, há regiões de extrema pobreza, nas quais poderiam se desenvolver extração de fibras naturais, tais como as de coco para sua utilização em compósitos poliméricos³⁰.

São muitas as vantagens do uso de fibras naturais em compósitos poliméricos, algumas delas são.^{8,110,24,28,31}

- são matérias primas renováveis e ilimitadas.
- a floresta Amazônica apresenta 65 mil espécies de plantas vasculares, das quais pouco se conhecem das propriedades desejáveis que as fibras destas plantas podem ter.
- são de fácil processamento quando comparadas com fibras sintéticas, que causam grande desgaste do maquinário envolvido, encarecendo o processo.
- apresentam uma forma de renda para a população rural, evitando o fluxo do campo para a cidade, verificado principalmente nas regiões norte e nordeste do país.
- não são tóxicas e podem ser incineradas

Para efeito de comparação, a Tabela 8 apresenta algumas propriedades de algumas das principais fibras utilizadas em compósitos poliméricos^{32,33}.

Tabela 8: Propriedades das principais fibras utilizadas em compósitos poliméricos.^{30,32,33,35,44}

| Fibra | densidade (g/cm ³) | Alongamento (%) | LRT (MPa) | E (GPa) |
|----------------|-----------------------------------|--------------------|--------------|------------|
| cana-de-açúcar | 1,1-1,4 | — | 170-290 | 15-19 |
| juta | 1,3 | 1,5-1,8 | 393-773 | 26,11 |
| sisal | 1,5 | 2,0-2,5 | 635- 511 | 9,4-22 |
| coco | 1,2 | 3,0 | 175 | 4,0-6,0 |
| curauá | 1,4 | 4,2 | 890- 200 | 50,4 |
| Vidro-tipo E | 2,5 | 2,5 | 2000-500 | 70,0 |
| Aramida | 1,4 | 3,3-3,7 | 3000-3150 | 63,0-67,0 |

2.4.1 Fibras de coco

O *Cocos nucifera* é uma palma de ocorrência em regiões tropicais, muito encontrada na região do nordeste brasileiro. Sua importância econômica está principalmente voltada para a sua água e sua polpa, como também para a produção de energia térmica e cobertura de casas feitas através de suas folhas, porém estas fontes não apresentam grande valor econômico³⁴.

A camada externa do fruto, conhecida como exocarpo apresenta grande potencial de uso em compósitos de matriz polimérica, na qual tem resistência mecânica suficientemente elevada para substituir materiais para a construção civil, tais como painéis de gesso, aglomerados, e na indústria automobilística, está sendo muito usada em peças do revestimento interno de veículos^{35,34}.

O único ponto crítico da utilização da fibra destes materiais é a pouca adesão a matriz polimérica, pois suas superfícies apresentam rugosidades na forma de saliências e reentrâncias³⁴.

A Figura 6 ilustra fibras de coco após secagem ao ar livre³⁴.



Figura 6: Fibras de coco após secagem ao ar livre²⁶.

2.4.2 Fibra de Sisal

As fibras de sisal (Figura 7) é uma das mais utilizadas dentre as fibra naturais, sendo considerada uma das fibras vegetais mais duras do mundo, utilizadas por mais de metade da produção total de fibras têxteis. As fibra de sisal são extraídas da *Agave sisalina*, uma planta típica da região nordeste do Brasil, principalmente nos estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte, região semi-árida e de solo pobre³¹.

O cultivo dessa planta no nordeste gera cerca de 700 mil empregos. As fibras são extraídas para uso em cordas, tapetes, etc. A Mercedes Benz e a General Motors, empresas automobilísticas, principalmente nos Estados Unidos e na China, estão substituindo as fibras sintéticas derivadas de petróleo por fibras de sisal em diversos componentes de seus veículos.

Seus compósitos possuem elevada resistência ao impacto e moderada resistência à tração e flexão quando comparados com compósitos reforçados com outras fibras naturais³¹.

Estudos feitos com compósitos epóxi/sisal revelam que a incorporação de fibras de sisal a matriz epoxídica gera produtos rígidos e resistentes³¹.

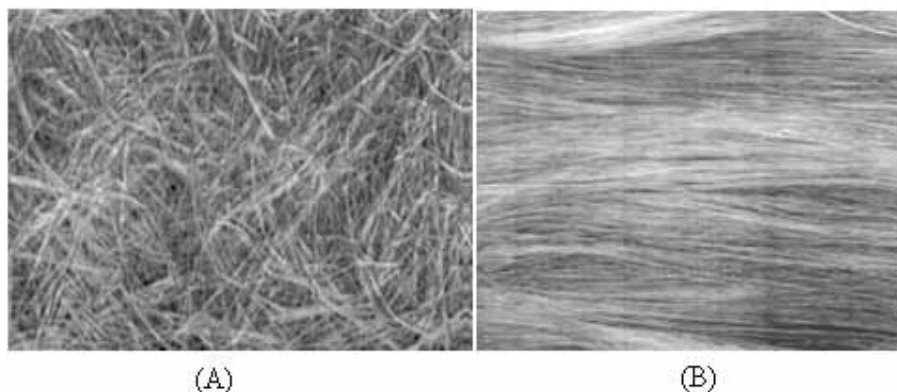


Figura 7: Fibras de sisal. (A) Orientadas aleatoriamente; (B) Orientadas unidirecionalmente²⁴.

2.4.3 Fibra de curauá

Dentre as fibras com grande aplicação em compósitos poliméricos, destaca-se o curauá (Figura 8) de nome científico *Ananas erectifolius*, que é cultivada às margens do rio Amazônas, que apresenta como principal característica a sua alta resistência e baixa densidade, resultando em um compósito de baixa densidade³⁶.

Essas fibras já foram testadas na produção de capacetes para ciclistas, provocando um aumento no módulo de elasticidade e uma diminuição na deformação na ruptura³⁶.

A fibra de curauá já era antigamente utilizada pelos índigenas da região norte do Brasil para a construção de embarcações e utensílios domésticos. Agora está sendo muito utilizada na construção de vigas resistentes a terremotos e também na indústria automobilística do Brasil, A Wolkswagem iniciou o seu uso há 10 anos atrás , e em conjunto com fornecedores do norte do país já empregam 300 famílias na extração e preparação da fibra. Atualmente mais de um terço dos veículos produzidos pela Wolkswagem no Brasil empregam fibras de curauá em seus componentes³⁶.

Para suprir a necessidade das indústrias automobilísticas e têxteis, teria-se que produzir mil toneladas de fibra por mês, que seria em torno de 5 mil hectares. Por esta grande procura, a Embrapa já está viabilizando a implantação de uma biofábrica na região norte, que produzirá de 1 até 2 milhões de mudas por ano, o que gerará renda e desenvolvimento para a região³⁶.



Figura 8: Fibras de curauá³⁶.

2.4.4 Cana-de-açúcar

Com a crescente demanda de açúcar pelos Estados Unidos e União Europeia e, com uma demanda interna, tanto de álcool (carros bicombustíveis) quanto de energia para abastecimento de indústrias em crescente expansão, existe uma previsão de que a produção brasileira de cana-de-açúcar aumente consideravelmente nos próximos anos. Uma projeção é ilustrada pelas Figuras 9 e 10^{37,38,39,40}.

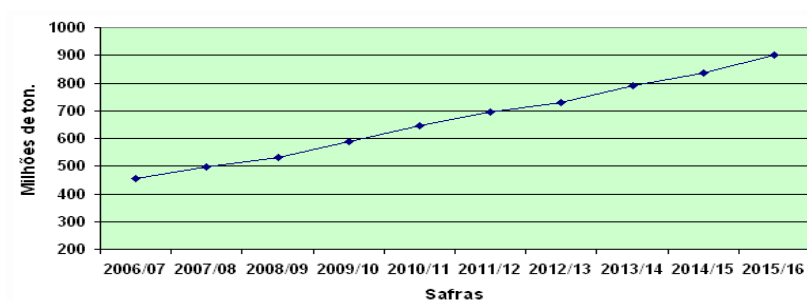


Figura 9: Estimativa da produção brasileira de cana-de-açúcar no período 2006/07 a 2015/16^{37,39,38}.

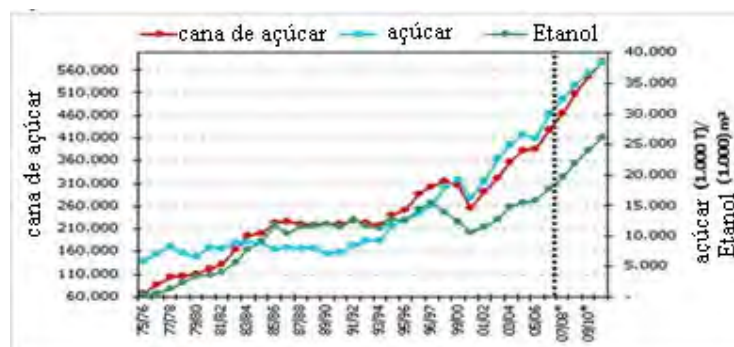


Figura 10: Projeção para produção de cana-de-açúcar, açúcar e etanol no Brasil^{37,38,39}.

Quando comparada com a safra anterior (2007/08), na região centro-sul, a safra atual (2008/09) aumentou 15,7% em toneladas. O Estado de São Paulo é o maior produtor de cana, com 66% da área plantada de toda a região centro-sul, seguido pelos Estados do Paraná e Minas Gerais^{38,40}.

Além desses, Goiás é o quarto maior produtor de cana da região centro-sul, mas foi a que apresentou uma maior taxa de expansão (39,9%) em relação à safra 2007/08^{37,38}.

Pela crescente demanda de álcool, açúcar e energia, pode-se concluir que o bagaço de cana-de-açúcar que é, em muitas vezes, um resíduo das usinas de álcool, açúcar e energia, tornará cada vez mais abundante em nosso país, fazendo com que este produto se torne uma fonte que, além de barata, seja auto-sustentável^{40,38}.

As fibras vegetais, tais como as de cana-de-açúcar, têm grandes perspectivas para substituir as fibras sintéticas em materiais compósitos, principalmente em países que tem vocação agrícola, como é o caso do Brasil. Essas têm chamado a atenção dos pesquisadores devido às vantagens que oferecem quando utilizadas como reforço em relação às fibras inorgânicas, tais como contribuírem para a biodegradação e renovação do ciclo ecológico, possuírem baixa densidade, possibilitarem a redução de custos na fabricação de compósitos, pois são subprodutos agrícolas amplamente disponíveis, por serem fontes renováveis, não-abrasivas, moldáveis, etc^{6,41}.

A viabilidade técnica da produção desses compósitos já estão sendo amplamente aproveitados em outros países tais como Cuba, Colômbia, Argentina e Rússia para a produção

de painéis que apresentam, entre outras características, a beleza estética, facilidade de usinagem e boa colagem na montagem de peças de móveis^{8,6}.

As fibras de cana-de-açúcar contém celulose, que é o polímero natural mais abundante na natureza. Cada fibra contém uma grande quantidade de microfibras de celulose, que são conectadas por lignina e hemicelulose. De 20 a 40% do peso da fibra é hemicelulose, de 40 a 60% celulose e 10 a 25% de lignina. Essas fibras apresentam diâmetro que varia entre 0,2 a 0,4mm^{42,43}.

As fibras de cana-de-açúcar apresentam algumas desvantagens, uma delas é a pouca aderência entre a fibra e a matriz. Porém, muitos estudos têm sido feitos para se conseguir melhores resultados, por exemplo, tratamentos químicos, que ao removerem a lignina e a hemicelulose, faz com que a fibra aumente sua aderência, com consequente aumento na resistência mecânica do composto⁴⁴.

2.5 Elastômeros

A modificação do sistema epoxídico com elastômero têm sido estudada para se aumentar o valor da resistência ao impacto e também da resistência à propagação de trincas. Os elastômeros mais utilizados são o CTBN (copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final carboxila), o ATBN (copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final amina), o HTBN (copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final hidroxila), o ETBN (copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final epóxido), entre outros⁵.

Algumas desvantagens são observadas ao se adicionar elastômeros ao sistema epoxídicos. As propriedades da resina modificada são afetadas pela concentração do elastômero, pela compatibilidade da resina epoxídica e o elastômero, e pelo agente de cura. Um exemplo, foi com a adição de 10% de CTBN ao epóxi DGBA TETA, ao qual se observou-se um aumento na resistência à propagação de trincas e resistência ao impacto, porém houve uma redução na resistência mecânica, Tg (temperatura de transição vítrea) e módulo de elasticidade. A redução da Tg e do módulo de elasticidade ocorreu devido a solubilidade de parte do elastômero na matriz epóxi, reduzindo a parte rígida da matriz responsável pelas propriedades de módulo de elasticidade e Tg¹².

2.6 Polímeros termoplásticos

Outra alternativa para o aumento na resistência à propagação de trincas e resistência ao impacto é o uso de polímeros termoplásticos, tais como PES (Poli(éter sulfona), PSU (polisulfona), PEEC (poli(éter-éter-cetona), entre outros¹⁵.

Andrés e colaboradores⁽⁴⁵⁾ verificaram que houve um aumento na resistência à propagação de trincas (K_{IC}), na energia de fratura (G_{IC}) e na Tg, com redução no módulo de elasticidade (E), isso com a adição de poli éter sulfona ao sistema epoxídico DGEBA/DDM. A redução do E foi associada com a miscibilidade do polímero da matriz polimérica.

Além disso, Martinez e colaboradores⁽⁴⁶⁾ verificaram que com a adição de até 15% em massa de poli sulfona ao sistema epoxídico DGEBA/DDM, houve um aumento no módulo de elasticidade, resistência à propagação de trincas e Tg. Foi concluído que o sistema epóxi DGEBA/DDM/poli(éter-éter-cetona) é completamente dependente das condições de cura, as quais podem formar matrizes totalmente miscíveis.

2.7 Propriedades Mecânicas

2.7.1 Ensaio de tração

O ensaio mecânico de tração é o mais usado, por ser um ensaio simples e de fácil execução. Diversas propriedades mecânicas podem ser obtidas, tais como resistência à tração (σ), módulo de elasticidade, resistência à propagação de trincas e alongação (ϵ), que podem servir para comparação entre diferentes tipos de materiais. Esses valores são facilmente encontrados em catálogos técnicos de materiais, porém quando surge um novo material, como a modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes), os resultados obtidos através do ensaio de tração são de suma importância para efeitos de comparação. Para

a seleção de uma peça ou um produto é essencial que essas comparações sejam feitas. Esses ensaios podem ser influenciados pela velocidade de deformação, temperatura, condições ambientais, fazendo com que estes sejam padronizados^{47,48,49}.

A aplicação de uma força num corpo sólido promove uma deformação do material na direção do esforço que tende a esticá-lo ou alongá-lo. Com esse tipo de ensaio, pode-se afirmar que as deformações promovidas no material são uniformemente distribuídas em todo o seu corpo, pelo menos até ser atingida uma carga máxima próxima do final do ensaio. Sendo assim, é possível fazer com que a carga cresça numa velocidade razoavelmente lenta durante todo o teste. O ensaio de tração permite medir satisfatoriamente a resistência do material. A uniformidade da deformação permite ainda obter medições precisas da variação dessa deformação em função da tensão aplicada. Essa variação extremamente importante, é determinada pelo traçado da curva tensão-deformação representada na Figura 11, a qual pode ser obtida diretamente pela máquina^{48,47,50}.

A uniformidade de deformações termina no momento em que é atingido o valor máximo para carga suportada pelo material, quando começa a aparecer o fenômeno da estrição ou diminuição da secção do corpo de prova, que é presenciado em metais com certa ductilidade, o que em geral, nos polímeros termorrígidos não é presenciado. O corpo de prova é fixado numa máquina de ensaio que aplica esforços na sua direção axial (esforços crescentes), sendo medidas as deformações correspondentes às tensões aplicadas^{47,48}.

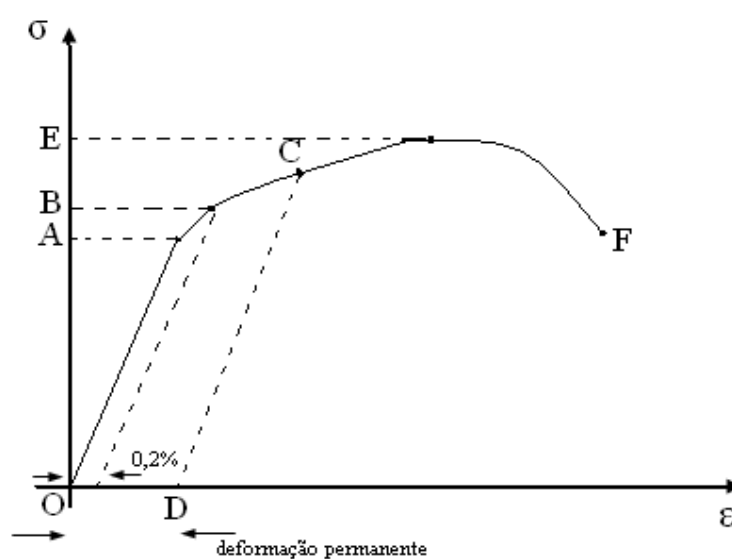


Figura 11: Gráfico tensão x deformação⁴⁸.

2.7.2 Tensão e deformação na tração

A resistência interna de um corpo com relação a uma força externa aplicada sobre ele, por unidade de área é definida como tensão (σ), e a variação de uma dimensão qualquer desse corpo a uma força externa aplicada sobre ele, por unidade de área é definida como deformação (ε)^{48,47}.

Ao aplicar uma força (F) normal à secção transversal de uma barra, cuja secção é dada por A_0 , a tensão média de tração, σ , produzida na barra é dada pela relação de F e A_0 , conforme a equação 1.⁴⁹

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (1)$$

A sua unidade é dada por uma força dividida por unidade de área

Com a aplicação de uma tensão, o corpo de prova sofre uma deformação ε , onde a carga F produz um aumento ΔL , sendo L_0 o comprimento inicial. Essa deformação média é dada por⁴⁸:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2)$$

A deformação é uma grandeza adimensional

2.7.3 Propriedades mecânicas obtidas pelo ensaio de tração

Através do ensaio de tração, pode-se construir um gráfico tensão-deformação, através das medidas de carga (ou tensão) e da deformação que cresce continuamente até o fim do ensaio (Figura 11). No início da deformação, o gráfico é linear, apresentado pela equação⁴⁸:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3)$$

que é conhecida como Lei de Hooke, na qual há uma proporcionalidade entre a tensão (σ) e a deformação (ε), conhecida com módulo de elasticidade ou de Yong (E)⁴⁷.

O limite elástico do material, é definido como a maior deformação que o material pode suportar sem deixar qualquer deformação permanente quando o material é descarregado, como ilustrado na Figura 11 como a parte \overline{OB} . Portanto, se em qualquer ponto do segmento \overline{OB} houver um descarregamento do material, este retornará ao seu estado inicial O. Já o segmento \overline{OA} da Figura 11 é chamada de limite de proporcionalidade, que é a maior tensão que o material é capaz de suportar sem qualquer desvio de proporcionalidade entre a tensão e a deformação, representando uma reta dada pela Lei de Hooke. Passada a região elástica do material, este entra na sua região plástica, onde havendo um descarregamento do material até a tensão zero (segmento \overline{CD} da Figura 11), o material fica com uma deformação permanente. Outros dois valores muito utilizados para a caracterização de um material submetido ao ensaio de tração, é a tensão máxima suportada pelo material (ponto E da Figura 11) e o Limite de Resistência à Tração (ponto F da Figura 11)^{47,48,49}.

2.7.4 Resiliência

A resiliência é a capacidade do material absorver energia quando deformado elasticamente e liberá-la quando descarregado. Pode-se medir a resiliência calculando a área sobre a curva no regime elástico do gráfico tensão versus deformação representada na Figura 11, ou pela expressão⁴⁸:

$$U_R = \frac{\sigma_P^2}{2E} \quad (4)$$

onde σ_P representa a tensão calculada no limite de proporcionalidade.

2.7.5 Tenacidade

A tenacidade é a medida de energia necessária para romper o material, o que para polímeros termorrígidos é praticamente igual à resiliência, pois o polímero se rompe antes de atingir a região plástica. Pode-se calcular a tenacidade de um material calculando a área sobre a curva do gráfico tensão versus deformação até o rompimento do material, bastando integrar a curva desde sua origem até sua ruptura^{48,47}.

2.7.6 Módulo de elasticidade ou Young (E)

O módulo de elasticidade ou de Young é a medida da rigidez do material, ou seja, a capacidade do material resistir à deformações. Ele é medido através da inclinação da curva do gráfico tensão versus deformação, sendo que, quanto maior esta inclinação (maior o ângulo), maior será o módulo de elasticidade, sendo portanto, mais rígido o material^{49,47}.

2.7.7 Resistência à propagação de trincas (K_{IC})

Em materiais que apresentem defeitos, bolhas, entalhes, ocorre uma grande concentração de tensões, que pode ocasionar o rompimento do material quando este está submetido a um esforço. Esse rompimento vai depender da tensão aplicada, do tamanho da deformidade e da natureza do material⁵.

Uma importante propriedade é a habilidade de um material resistir a fratura quando uma trinca está presente, é chamada de resistência à propagação de trincas (K_{1C})¹⁵.

Os ensaios de resistência à propagação de trincas são frequentemente realizados em materiais frágeis, onde no material a ser ensaiado é feita uma trinca, induzindo a concentração de tensões. Através de corpos de provas padronizados, o material é tracionado até romper-se. A determinação da resistência à propagação de trincas é feita de acordo com a norma ASTM E399 (1990) no modo tensão, utilizando a seguinte equação¹⁴:

$$K_{1C} = Y\sigma_0 a^{1/2} \quad (5)$$

$$\text{na qual: } Y = \left[1,99 - 0,41 \left(\frac{a}{w} \right) + 18,7 \left(\frac{a}{w} \right)^2 - 38,48 \left(\frac{a}{w} \right)^3 + 53,85 \left(\frac{a}{w} \right)^4 \right] \quad (6)$$

$$\text{e } \sigma_0 = \frac{P_b}{Bw} \quad (7)$$

onde P_b é a tensão no momento da fratura, B e w são a espessura e a largura da amostra e a é o comprimento da trinca induzida no corpo de prova, conforme representado na Figura 12⁵.

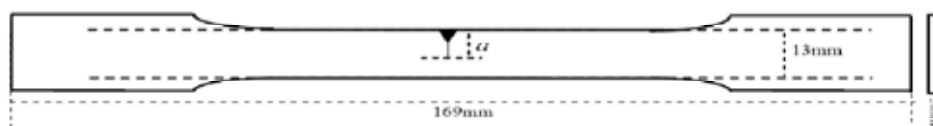


Figura 12: Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de K_{1C} .

2.7.8 Ensaio de tração em polímeros termorrígidos

Os polímeros apresentam resistência mecânica bem inferior quando comparados com materiais metálicos e cerâmicos, pois apresentam ligações primárias covalentes entre os átomos da cadeia principal e ligações secundárias fracas como forças de Van der Waals, interação entre dipolos, etc. Já os materiais metálicos e cerâmicos apresentam ligações primárias fortes, tais como ligações metálicas para os metais e as ligações iônicas e covalentes para os materiais cerâmicos⁵¹.

A Figura 13 ilustra um gráfico de ensaio de tração de um polímero termorrígido⁵.

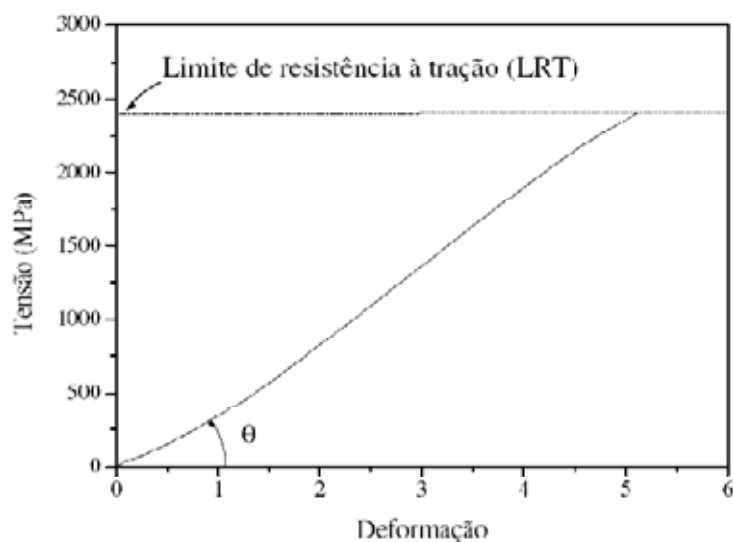


Figura 13: Exemplo de uma curva tensão versus deformação obtida através de um ensaio mecânico de tração⁵.

Através da Figura 13, pode-se observar que o limite de resistência a tração é igual à tensão de ruptura do material e que, o regime plástico para esse tipo de polímero é praticamente inexistente⁵¹.

Os polímeros termorrígidos apresentam elevado módulo de elasticidade e baixa elongação na ruptura quando comparados com polímeros termoplásticos ou metais. Por não atingirem a região plástica, esse tipo de polímero é dito como frágil⁵¹.

O comportamento deformacional dos polímeros é bem complexo e é regido pela sua estrutura molecular, podendo estar associada a movimentos de deslizamentos das cadeias poliméricas, a distorções das cadeias poliméricas em relação às suas conformações de equilíbrio, a estiramentos e deformações angulares das ligações primárias das cadeias do polímero, etc⁵¹.

2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para o estudo da estrutura e morfologia dos materiais, tem-se utilizado várias técnicas de microscopia eletrônica, entre elas a MEV, que para materiais compósitos têm se mostrado muito útil na visualização de possíveis falhas, tais como cavidades provocadas por bolhas, trincas e falhas na ligação interfacial entre fibra e matriz^{52,53}.

A MEV, ao contrário do microscópio ótico, que usa a luz para a formação da imagem, utilizam elétrons, obtendo uma alta resolução na imagem⁵¹.

O microscópio eletrônico de varredura é o mais versátil, no qual é utilizado para o estudo de estruturas superficiais em imagens tridimensionais, sendo portanto, mais fáceis de interpretar. Outro fator que o torna mais versátil é a preparação das amostras, que é relativamente simples, sendo apenas requerido revestimentos condutivos nas amostras⁵¹.

2.9 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura é uma análise térmica utilizada para medir temperatura e fluxo de calor em função do tempo e da temperatura. Tais medidas fornecem informações sobre mudanças físicas e químicas em processos exotérmicos e endotérmicos ou mudança de capacidade calorífica⁵¹.

Existem dois tipos de equipamentos DSC: o calorímetro controlado por fluxo de calor, na qual as amostras e a referência são colocadas em porta amostras que se situam na plataforma de um disco de constantan. Este tipo de DSC irá registrar a diferença de potência fornecida

para a amostra e para a referência que é obtido através da transferência deste fluxo para as porta amostras da amostra e referência⁵¹.

Um outro tipo de DSC é o controlado por compensação de potência, no qual a amostra e a referência funcionam como um calorímetro, tendo suas temperaturas iguais. É feito um registro da quantidade de calor requerida para manter estas temperaturas iguais em função do tempo ou da temperatura de aquecimento.

O DSC é aplicado para medir temperatura de transição vítrea, fusão, cristalização; reações de cura; capacidade calorífica de materiais⁵¹.

2.10 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica utilizada para determinar a variação de massa da amostra (perda ou ganho) em função da temperatura. É possível através desta técnica obter a temperatura na qual o material começa a se decompor, a sua oxidação, combustão, etc.

O ensaio pode ser realizado em diferentes atmosferas gasosas, com diferentes massas das amostras e diferentes taxas de aquecimento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das fibras de cana de açúcar

As fibras utilizadas (cedidas pela Usina Santa Adélia – Pereira Barreto/SP) apresentavam como características 4,23 de Brix (porcentagem, em massa, de sólidos dissolvidos em uma solução) e 3,10 de Pol (porcentagem, em massa, de sacarose dissolvidos em uma solução).

Com a ajuda de um processador, as fibras secas foram desmeduladas e trituradas por aproximadamente 30 minutos, em intervalos de 5 minutos para se evitar o superaquecimento do liquidificador. Nesses intervalos, as fibras passaram por peneiras, cujas dimensões foram sendo reduzidas, sendo que as que ficavam retidas nas peneiras eram trituradas novamente pelo processador até que pelo processo de peneiramento, seu comprimento ficasse compreendidas entre 106 a 212 μm .

Posteriormente, com a ajuda de um sistema soxhlet, as fibras foram tratadas com água destilada a 100°C por 24 horas, como ilustrado na Figura 14. O objetivo desse processo é a retirada de sólidos dissolvidos e sacarose. Em seguida, utilizando-se um béquer foram tratadas com uma solução de NaOH 10% durante 1 hora, com a finalidade de se retirar a lignina presente na fibra obtendo-se assim uma melhor aderência entre fibra/matriz. O tratamento com NaOH 10% por 1 hora apresenta melhor resultado em relação a outras concentrações, pois baixas concentrações de NaOH não provoca um tratamento efetivo da fibra, ao passo que, um tratamento mais severo pode proporcionar uma maior desfibrilação, comprometendo a eficiência das fibras como reforço. Depois disso, as fibras foram lavadas em um sistema soxhlet com água destilada a 70°C durante 24 horas, que foi o tempo necessário para se retirar o NaOH presente nas fibras.



Figura 14: Esquema montado para o tratamento das fibras com água destilada.

Depois de secas, as fibras foram mantidas em uma estufa a aproximadamente 60⁰C. O procedimento adotado anteriormente para a extração de sólidos solúveis e açúcares, assim como o processo adotado para melhorar aderência fibra/matriz foi escolhido a partir de resultados de trabalhos anteriores³⁴.

3.2 Resina epoxídica e agente de cura utilizados

A resina epoxídica utilizada de nome comercial DGEBA possui densidade 1,1 – 1,12 g/cm³, conforme informações do fabricante.

O agente de cura utilizado é uma amina alifática contendo quatro grupos aminos em sua estrutura, chamado de trietilenotetramina TETA, com nome comercial ARADUR HY 951. Este agente de cura apresenta viscosidade de aproximadamente 30 mPas a 25⁰C, peso específico 0,98g/cm³, e é caracterizado pela cura a temperatura ambiente. Além do baixo

custo, o TETA também apresenta a vantagem de ser um bom diluente, devido à sua baixa viscosidade.

Quando se mistura uma resina epoxídica com um agente de cura, utilizando-se amina, ocorrem diversas reações entre o grupo epóxi e amina, fazendo com que haja o endurecimento da resina, formando um polímero termorrígido¹⁴.

3.3 Composições dos compósitos

A resina epoxídica (DGEBA/TETA) foi misturada às fibras, em porcentagens de 1%, 3%, 5%, 7,5% e 10% em massa de fibra. Não foram usadas porcentagens maiores, pois seria necessário um método mais adequado para fazer a mistura fibra/matriz, já que esta mistura fica dificultada de ser feita manualmente quando a porcentagem ultrapassa os 10%.

Foi utilizado como agente de cura uma amina alifática (ARADUR HY 951), pois esta apresenta algumas vantagens que seriam adequadas ao trabalho, tais como baixa viscosidade e cura a temperatura ambiente. Para efeito de comparação, foi realizada uma mistura contendo a resina epoxídica (DGEBA/TETA) somente com o agente de cura sem reforço. As curas foram feitas utilizando-se o ponto estequiométrico e em temperatura ambiente.

3.4 Preparação das composições e corpos de prova

Em um recipiente de alumínio, conhecido como “panelinha”, primeiramente misturou-se o epóxi DGEBA com o agente de cura TETA, respeitando o ponto estequiométrico. Esta mistura foi realizada em uma capela, pois o agente de cura é uma substância nociva à saúde. Com a ajuda de um bastonete a mistura foi realizada durante aproximadamente 1 minuto para, logo em seguida, serem adicionadas fibras de cana-de-açúcar nas porcentagens descritas anteriormente.

Para transferir o conteúdo contido no recipiente nos moldes (Figura15), esperou-se aproximadamente 1 minuto, afim de minimizar os efeitos das microbolhas que ficam retidas nas extremidades das fibras. Assim a mistura fibra/DGEBA/TETA foi adicionada ao molde,

onde ficou até que a cura se completasse, o que levou de 4 a 5 horas, para posteriormente serem retiradas e guardadas em um ambiente seco a temperatura ambiente até serem utilizadas nos ensaios. As amostras depois de preparadas estão ilustradas nas Figura 16.



Figura 15: Molde utilizado para a preparação do corpo de prova para o ensaio de tração.



Figura 16: Corpo de prova de tração.

O molde foi revestido em sua base inferior com alumínio e com fluido desmoldante QZ 1300 BR da Vantico, nas laterais em contato com o material a ser moldado.

3.5 Ensaios mecânicos

Os compósitos foram ensaiados a temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). O ensaio de tração, para a obtenção do E e LRT foi realizado segundo a norma internacional ASTM E399 (1990), com uma velocidade de 1 mm/min em um máquina de ensaio universal Emic DL 200 (Figura 17) com célula de carga de 50 Kgf, utilizando corpo de prova como ilustrado na Figura 18.



Figura 17: Máquina utilizada para o ensaio de tração (Emic DL 200).

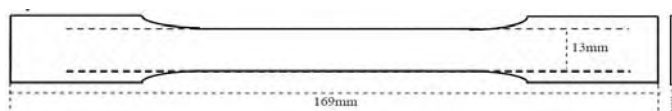


Figura 18: Formato dos corpos de prova utilizados para o ensaio de tração.

Para a determinação do K_{1C} , foi utilizado a norma ASTM E399 (1990) por tração. Uma trinca foi induzida no corpo de prova utilizando-se serras e lâminas, como ilustrado na Figura 19. A máquina utilizada para o ensaio de K_{1C} foi a mesma que a do ensaio de tração, Emic DL 200 com célula de carga de 50kgf.

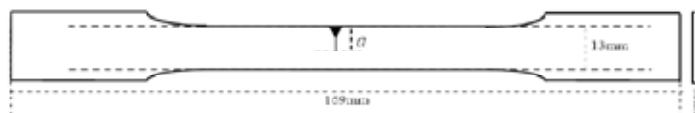


Figura 19: Formato dos corpos de prova utilizados para o ensaio de K_{1C} .

No cálculo dos resultados, foram utilizadas no mínimo 4 medidas de cada propriedade mecânica. Ambos os ensaios foram realizados na Universidade Estadual Paulista, câmpus de Presidente Prudente com a colaboração do Professor Aldo E. A. Job.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Realizou-se a MEV com o objetivo de verificar a formação dos microvazios provocadas quando a fibra é adicionada ao epóxi, assim como analisar a interação entre fibra/matriz do compósito.

Os corpos de prova fraturados pelos ensaios de tração, com a superfície da fratura voltada para cima, foram coladas com cola de éster de cianocrilato em suportes metálicos apropriados para MEV. Devido à necessidade de se obter uma superfície condutora, as amostras foram cobertas com uma fina película de ouro. A análise da morfologia foi realizada na superfície do material fraturado.

Foi utilizado um equipamento MEV Digital Scanning Microscopy DSM 960 (West Germany), uma fonte geradora de elétrons de filamento tungstênio, com voltagem máxima de 1 a 30 KeV, com uma resolução de 150nm. Foi usada uma corrente de 0,75 μ A, a ampliação foi de 40, 100 e 1000X. As microscopias foram realizadas no Instituto de Física da USP de São Carlos (IFSC).

3.7. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas utilizando um equipamento da marca Netzsch DSC modelo 204, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min. As massas utilizadas para medidas foram de 1,2 a 2,4mg, a qual foram resfriadas a 0°C, aquecidas a 200°C a 10°C/min, sendo então resfriadas e aquecidas novamente na mesma faixa de temperatura e taxa de aquecimento .

As amostras foram pesadas e introduzidas em porta amostras de alumínio. Como referência foi utilizada uma porta amostra de alumínio vazia.

3.8 Termogravimetria (TGA)

As análises por termogravimetria (TGA) foram realizadas em um equipamento da marca Netzsch, modelo 209, no intervalo da temperatura ambiente ($26^{\circ}\text{C} \pm 2$) até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e massa da amostra de 5,0mg no departamento de física, química e biologia da Unesp de Presidente Prudente. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio puro com fluxo de 15mL/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Compósitos

O tamanho médio das fibras ficou compreendido entre 106 a 212 μm . Procurou-se obter um tamanho médio de fibras o menor possível com a estrutura disponível. Diversos trabalhos são encontrados na literatura em compósitos contendo como agente de reforço fibras de cana-de-açúcar. Porém estas fibras em sua grande maioria têm um comprimento médio maior, pois através de cálculos consegue-se chegar ao comprimento médio ideal da fibra a qual se consegue uma maior resistência para o compósito. Porém para cortá-las em seu comprimento ideal (em escala de centímetros) o processo fica trabalhoso e complexo, o que em contrapartida, para comprimentos menores, o processo é barato e simples. Portanto o comprimento médio foi escolhido tendo-se como contrapartida um menor gasto na confecção dos corpos de prova, para posteriormente avaliar se este será vantajoso em comparação com outros processos.

Concentrações de tensões causam fraturas em materiais, provocadas por descontinuidades no material, tais como fissuras, bolhas, defeitos, etc. No caso de materiais compósitos, ocorre a formação de microvazios durante o processo de cura e durante a mistura da fibra com a matriz. Uma solução para o problema é submeter ao vácuo o material que está sendo curado, porém existem dificuldades para tal processo. Uma delas é a dificuldade de se manter as fibras de maneira homogênea durante o processo de vácuo, fazendo com que esse processo amenize a formação de microvazios, mas por sua vez, aumente a heterogeneidade das fibras na matriz. A outra dificuldade é o alto custo e grande complexidade de se construir um sistema de vácuo adequado para conseguir uma alta eficiência, e como o objetivo deste trabalho é obter um compósito com baixo custo de fabricação, este processo foi descartado.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Afim de analisar os microvazios e a interação fibra/matriz, foi realizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Na Figura 20 observa-se que no material sem a adição de fibras, há pouca formação de microvazios. Após a adição de fibras à matriz, a quantidade de microvazios aumenta, indicadas pelas de setas nas figuras. Na Figura 21, é ilustrado que o tratamento feito com NaOH 10% provocou uma boa aderência entre fibra/matriz, conforme indicado por setas.

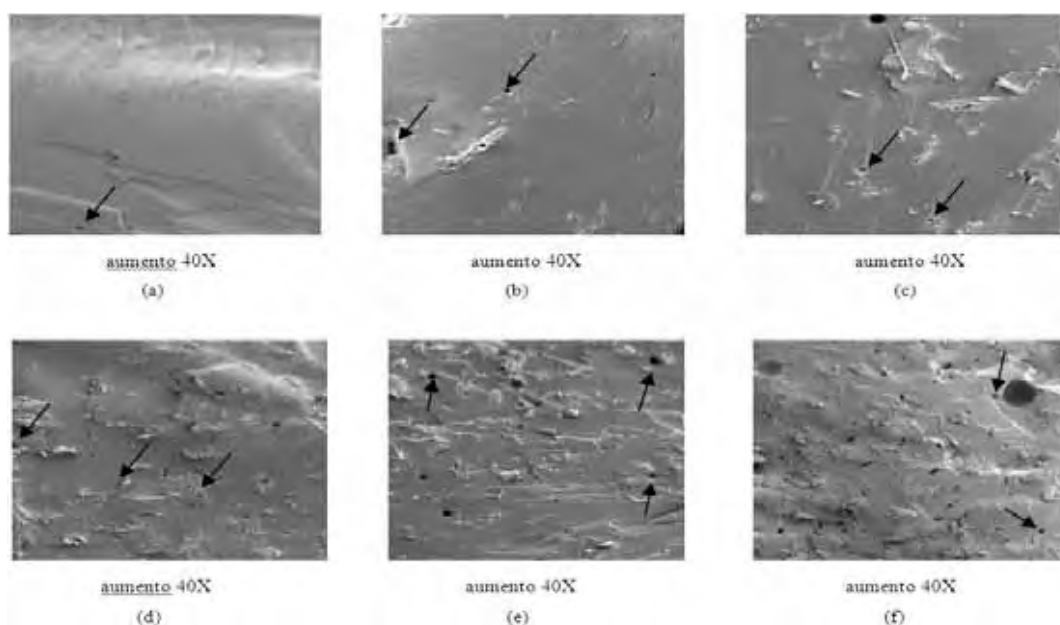


Figura 20: Micrografias de varredura eletrônica das superfícies de fratura dos compósitos fibra/epóxi: (a) epóxi sem fibras, (b) 1% de fibras, (c) 3% de fibras, (d) 5% de fibras, (e) 7,5% de fibras, (f) 10% de fibras.

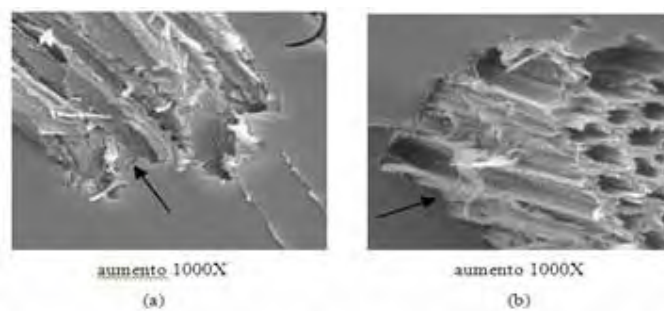


Figura 21: Fotomicrografias das superfícies de fratura dos compósitos fibra/epóxi: (a) 1% de fibras, (b) 5% e fibras.

O aumento na quantidade de microvazios deve-se a etapa de cura do epóxi, a qual há uma reação exotérmica, com formação de microbolhas que se aderem à superfície das fibras, fazendo assim que pontos de concentração de tensão fiquem dispersos por todo o material como ilustrado na Figura 20.

4.3 Ensaio de Tração

Os resultados do Limite de Resistência à Tração (LRT), módulo de elasticidade (E) e K_{1C} são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados obtidos nos ensaios tração.

| % Fibra | LRT (MPa) | E (MPa) | K_{1C} (MPa.m ^{1/2}) |
|---------|--------------|-----------------|----------------------------------|
| 0 | 26,42 ± 1,30 | 1475,91 ± 15,90 | 1,25 ± 0,13 |
| 1 | 27,21 ± 1,89 | 1528,52 ± 74,31 | 1,18 ± 0,38 |
| 3 | 33,32 ± 3,56 | 1683,46 ± 11,41 | 1,14 ± 0,09 |
| 5 | 33,52 ± 2,09 | 1686,85 ± 31,08 | 1,14 ± 0,32 |
| 7,5 | 33,43 ± 2,76 | 1687,32 ± 1,65 | 1,16 ± 0,08 |
| 10 | 33,54 ± 0,54 | 1687,22 ± 1,13 | 1,15 ± 0,09 |

4.3.1 Limite de Resistência à Tração (LRT)

Com os dados da Tabela 9, construiu-se um gráfico de LRT versus porcentagem de fibras, o qual é ilustrado na Figura 22.

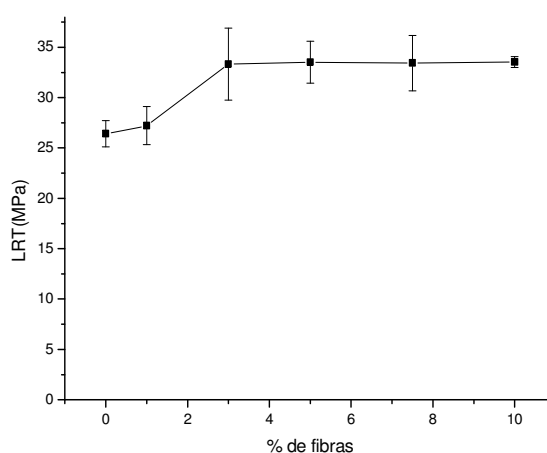


Figura 22: Gráfico obtido no ensaio de tração para LRT.

Como esperado, o desvio padrão das medidas foram baixos, sendo em média 6,44%. Isto se deve à distribuição homogênea das fibras na matriz e, também à homogeneidade dos tamanhos das fibras.

Através da Figura 22, tem-se que o LRT aumenta 2,99% quando comparamos o epóxi sem fibra com o compósito com 1% de fibra. Já para um compósito com teor de fibra de 3%, o LRT aumenta 26,12% (de 26,42 MPa para 33,32 MPa) quando comparado com o epóxi sem fibra, e 22,45% (de 27,21 para 33,32 MPa) quando comparado com o compósito com 1% de fibra. E, verificou-se que para maiores porcentagens de fibras presentes no compósito, o LRT permanece constante.

Comparando os dados citados acima com os ilustrados na Figura 20 e, sabendo-se que as propriedades dos compósitos serão intermediárias entre as propriedades dos componentes constituintes, preservando-se as frações volumétricas, pode-se observar que quando

adicionamos 1% de fibra, o LRT permaneceu constante, devido à pequena concentração de fibras presentes no compósito, que não conseguiu alterar suas propriedades. Adicionando-se no compósito 3% de fibra, tem-se um aumento significativo no LRT e, sendo o LRT da fibra de cana-de-açúcar compreendido entre 170 a 290 MPa, pode-se atribuir esse aumento a uma maior concentração de fibras, resultando em uma maior transferência da tensão aplicada na matriz (epóxi) para as fibras.⁵⁴

Nos compósitos com 5%, 7,5% e 10% de fibra, o LRT permaneceu constante. Com o aumento da porcentagem de fibra, era de se esperar que o LRT aumentasse, pois a fibra aderiu fortemente a matriz. Somando isso ao fato de que o LRT da fibra pura é muito maior que o do epóxi puro (26,42 MPa para o epóxi contra 170 a 290 MPa para a fibra pura) esperava-se um grande aumento no LRT a medida que as fibras fossem adicionadas à matriz devido este efeito, as propriedades dos compósitos serem intermediárias, porém observando as Figuras 21(d), 21(e) e 21(f), ao aumentar a concentração de fibras de 3% para 5%, 7,5% e 10%, a quantidade de microvazios aumentam em grandes proporções, resultando que os microvazios funcionaram como pontos de concentração de tensão, fragilizando o compósito.

4.3.2 Módulo de Elasticidade (E)

Através da Tabela 9 construiu-se um gráfico de E versus porcentagem de fibra, que está ilustrado na Figura 23.

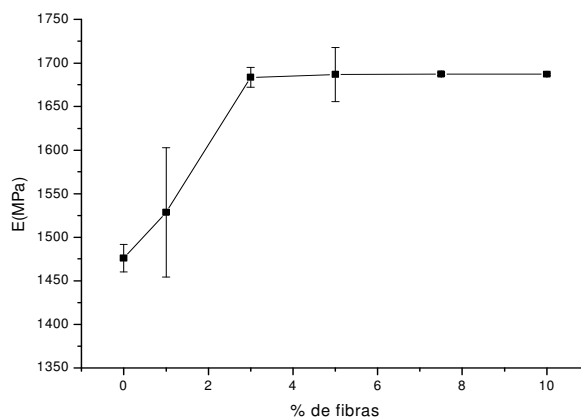


Figura 23: Gráfico obtido no ensaio de tração para E.

O desvio padrão em média para o E foi de 1,43% sendo este baixo pelos mesmos motivos discutidos para o LRT.

Através da Figura 23, o E para o compósito com 3% e 5%, aumentou 12,50% (de 1475,91 MPa para 1686,85 MPa). Acima de 5% de fibra, ou seja, com 7,5 e 10% de fibras o E permanece constante. Isto pode ser atribuído ao grande aumento no número de microvazios nos compósitos com 5%, 7,5% e 10% de fibras (Figuras 20(d), 21(e) e 21(f)). O módulo de elasticidade é uma medida de rigidez do material, ou seja, é a capacidade que o material tem de resistir à deformações, e esta, por sua vez, é afetada pelo aumento das concentrações de tensões.

4.3.3 Resistência à propagação de trincas (K_{IC})

Através da Tabela 9 construiu-se um gráfico de K_{IC} versus porcentagem de fibras, que está ilustrado na Figura 24.

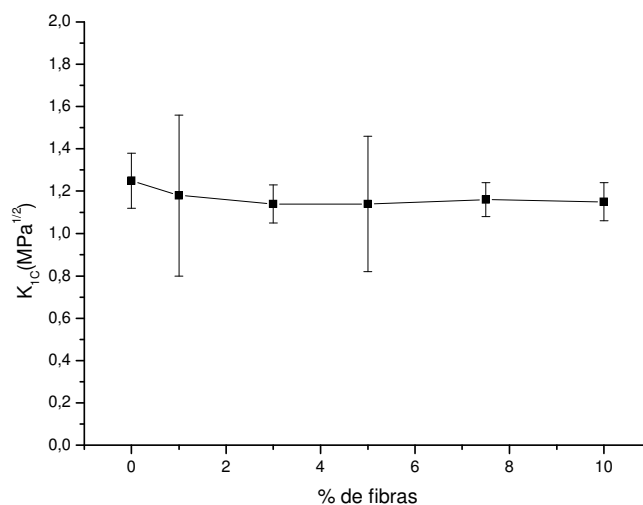


Figura 24: Gráfico obtido no ensaio de tração para K_{1C} .

O desvio padrão em média para o K_{1C} foi de 15,55%. O erro nas medidas de K_{1C} ficaram um pouco acima dos demais, isto pode ser atribuído aos microvazios presentes nos compósitos, que causam pontos de concentração de tensão e ao erro provocado ao fazer-se as trincas nos corpos de provas (como ilustrado na Figura 19).

O valor de K_{1C} apresentou um pequeno decréscimo quando foi adicionado 1% de fibras (5,6%), permanecendo praticamente constante com a adição de mais fibras. Era de se esperar que a resistência à propagação de trincas diminuísse drasticamente para porcentagens de fibras superiores a 3%, pois através da Figura 20 pode-se observar que os compósitos com 5% de fibras já apresentam grandes quantidades de microvazios, o que aumenta mais ainda com porcentagens de 7,5 e 10% de fibras. Esses microvazios facilitam tanto a nucleação quanto a propagação de trincas, deixando o compósito menos resistente. O que explica a não diminuição da resistência à propagação de trincas é o efeito de reforço que a fibra ofereceu ao compósito, deixando-o mais resistente, pois as trincas se iniciam no epóxi através dos microvazios e ao percorrerem o compósito, estas se deparam com as fibras, as quais têm uma alta resistência quando comparadas com o epóxi, atuando como uma barreira para sua propagação.

4.3.4 Ensaio força versus deformação

Os gráficos para os ensaios de força versus deformação para as composições de 0%, 1%, 3%, 5%, 7,5% e 10% são ilustradas na Figura 25.

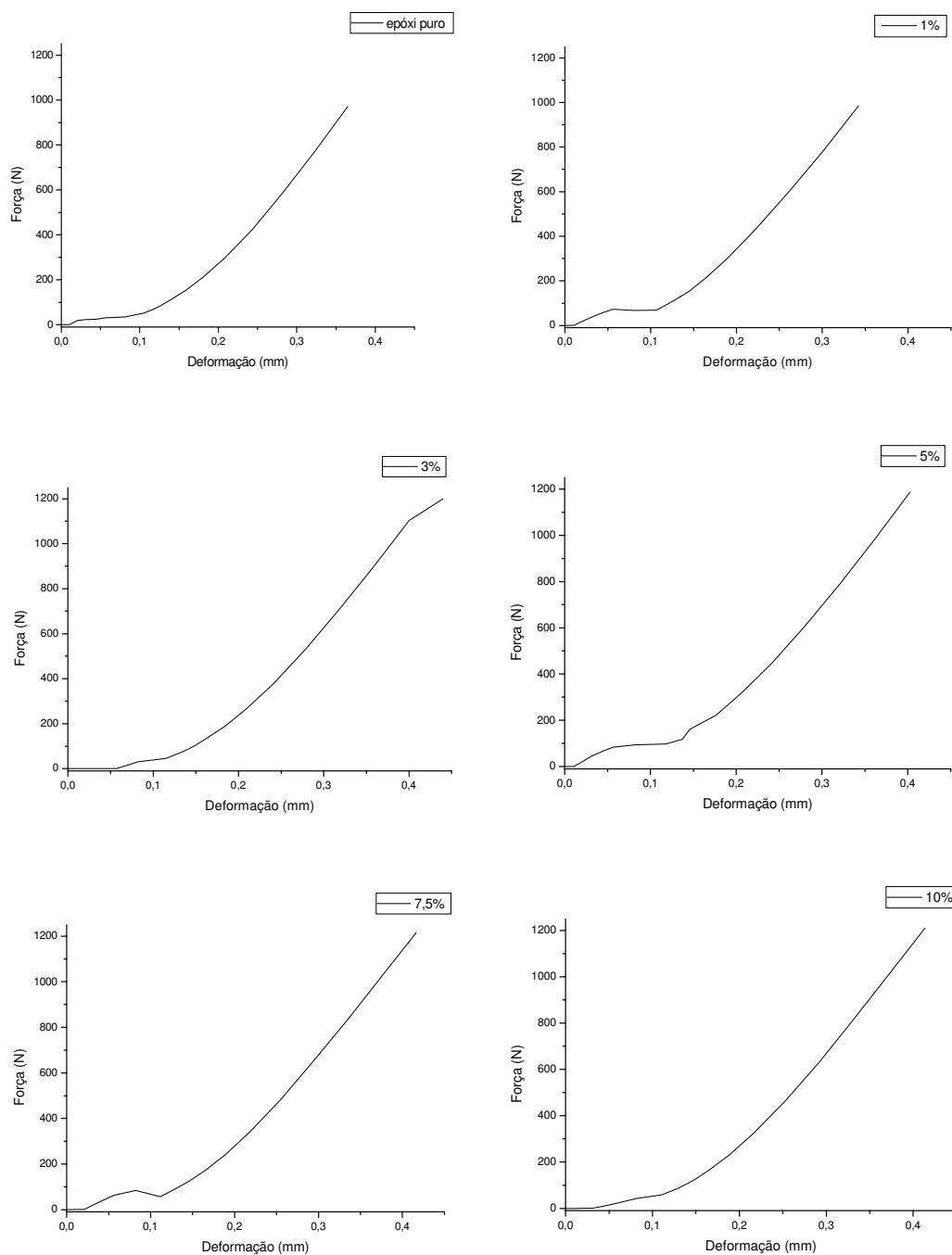


Figura 25: Gráficos de força versus deformação para os compósitos analisados.

Observando-se os gráficos da Figura 25, a força necessária para a ruptura do epóxi puro e do compósito contendo 1% de fibra foi inferior aos demais, e como a tensão de ruptura é calculada utilizando-se esse valor, esta também ficou inferior.

A inclinação da curva para as diferentes composições dos compósitos, como ilustrado na Figura 25, ficou praticamente linear, o que explica os valores de E serem parecidos.

Para se aumentar o Limite de Resistência à Tração e o Módulo de Elasticidade, teríamos que ou aumentar a porcentagem em massa de fibras na matriz, ou o comprimento médio das fibras. Isto iria resultar em um compósito com melhores propriedades mecânicas se também fosse utilizado um método mais eficiente para a retirada dos microvazios durante a cura do epóxi.

Sabe-se que um material termorrígido, como o epóxi, apresenta uma curva de tensão versus deformação como ilustrada na figura 13, ou seja, apresentando somente o regime elástico, o que foi demonstrado observando-se a Figura 25, sendo que a curva do epóxi puro é bem próxima de uma reta, satisfazendo a Lei de Hooke (equação 4). Para composições de 1%, 3%, 5%, 7,5% e 10% as curvas também satisfazem a equação 4. Isto implica que com a adição de um agente de reforço (fibras) a característica de material frágil do epóxi não é alterada, permanecendo este somente no regime elástico.

Para a construção de grandes estruturas de engenharia a característica frágil do material não é recomendada, pois este quando solicitado em uma tensão próxima a tensão de ruptura, não demonstrará qualquer sinal antes de se romper, pois apresentará uma baixa deformação, o que não acontece com um material com características dúctil.

Materiais compósitos feitos de fibra de vidro e fibra de carbono estão cada vez mais substituindo os aços e ligas de alumínio em estruturas que requerem baixa densidade, tais como aeronaves, navios, automóveis, etc. Para que haja vantagem na utilização desses compósitos em substituição aos materiais usualmente utilizados, estes têm que apresentar um maior LRT, pois se comparados com aços e ligas de alumínio, apresentam uma maior fragilidade e um menor K_{1C} . Para efeito de comparação, a Tabela 10 ilustra algumas das propriedades mais importantes de materiais que são utilizados em estruturas que requerem baixa densidade e alta resistência, comparando-os com o compósito obtido com a matriz epóxi e fibras de cana-de-açúcar²⁰.

Tabela 10: Materiais de grande utilização em estruturas de engenharia e epóxi/fibra de cana-de-açúcar^{50,54,49,55,24}.

| Material | LRT (MPa) | ϵ (%) | E(GPa) | Densidade (g/cm³) | K_{1C} (MPa.m^{1/2}) |
|--|----------------------|----------------------------------|---------------|---|---|
| Epóxi curado (sem fibras) | 26,42 | 0,0029 | 1,475 | 1,11 a 1,4 | 1,25 |
| Epóxi (3% fibras de cana-de-açúcar) | 33,52 | 0,0033 | 1,683 | – | 1,14 |
| compósito Epóxi/fibra de vidro E | 1020 | 2,3 | 45 | 2,1 | – |
| Aço 1020 | 400 | 20 | 207 | 7,85 | 54 |
| Liga Al 6061 | 300 | 25 | 69 | 2,70 | 30 |
| Poliuretano (20% fibra de curauauá) | 24,2 | 28,1 | 0,098 | – | – |
| Poliéster/fibra sisal aleatórias (30% de fibras) | 43,36 | 6,12 | 2,13 | – | – |
| Poliéster/fibra sisal alinhadas (30% de fibras) | 115,82 | 6,28 | 2,07 | – | – |

A grande vantagem de materiais compósitos em relação aos aços e ligas de alumínio é o seu alto LRT e baixa densidade, que fica evidente na Tabela 10. Porém existe uma desvantagem desse material, que é seu baixo alongamento percentual (de 2,3% para Epóxi/fibra de vidro E para 20% para o aço e 25% para o alumínio). Já para as fibras naturais, tais como fibras de cana-de-açúcar, fica inviável sua utilização em tais estruturas, pois apesar de apresentar uma baixa densidade, apresenta valores de LRT e alongamento percentual muito inferiores aos demais materiais.

Um grande problema encontrado nos materiais termorrígidos, tais como o epóxi é sua baixa Resistência à propagação de trincas (K_{1C}), que fica demonstrado na Tabela 10 quando se compara o K_{1C} do epóxi (1,25 MPa.m^{1/2}) com o do aço 1020 (54 MPa.m^{1/2}) e o da liga de alumínio 6061 (30 MPa.m^{1/2}). Várias alternativas estão sendo utilizadas para melhorar esta propriedade dos materiais epoxídicos, tais como a introdução de materiais termoplásticos, e elastômeros em sua matriz.

A adição de fibras curtas (6 a 20 mm) naturais em um elastômero, como é caso do Poliuretano também não oferece grandes resultados, pois apesar de obter um grande aumento

no Limite de Resistência à Tração (de 12MPa para o Poliuretano puro, para 24,2MPa para o Poliuretano contendo 20% de fibras curtas de curuauá), esta resistência ainda é baixa quando comparadas com materiais compósitos feitas de fibras sintéticas.⁵⁵

O trabalho feito por Kuruvilla Joseph⁽²⁴⁾ e colaboradores, mostra que a adição de fibras curtas de sisal (35mm) ao poliéster só tem um bom efeitos quando estas estão alinhadas longitudinalmente à carga aplicada, sendo que quando a mesma porcentagem de fibras, com o mesmo comprimento é adicionada ao poliéster aleatoriamente, o seu efeito de reforço decai cerca de 267% (de 115,82 MPa para 43,36 MPa). Isso mostra a importância da orientação da fibras no compósito²⁴.

A Figura 26 ilustra o comportamento frágil de um compósito (epóxi/fibra de vidro E) quando comparado com um material dúctil (Liga de alumínio e aço).

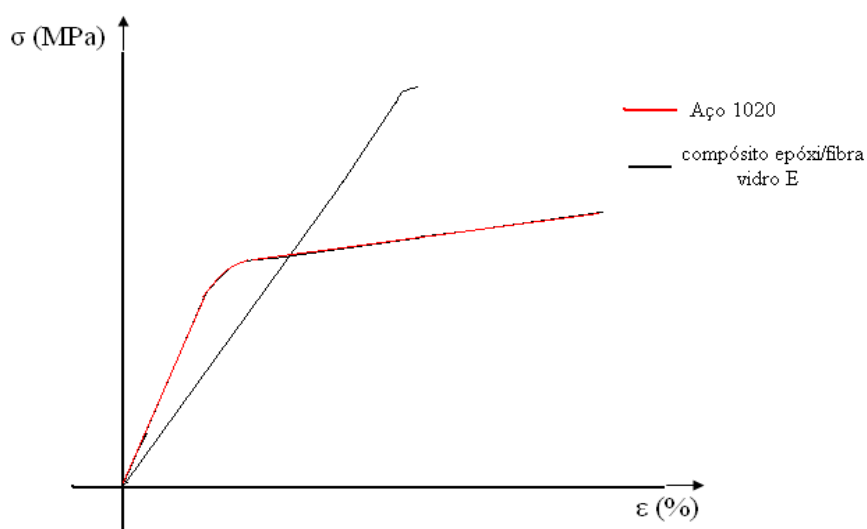


Figura 26: Curvas tensão versus deformação do Aço 1020 e compósito epóxi/fibra vidro E.

Através da Figura 26 observa-se o grande alongamento percentual e baixo LRT do aço quando comparado com o compósito epóxi/fibra de vidro E.

4.3.5. Deformação (ϵ)

A Tabela 11 ilustra as deformações e porcentagens de deformações dos materiais estudados.

Tabela 11: Deformações obtidas através do ensaio de tração.

| Material | ΔL (mm) | Deformação |
|-----------------|-----------------------------------|-------------------|
| epóxi puro | 0,364 | 0,0028 |
| 1% | 0,342 | 0,0026 |
| 3% | 0,439 | 0,0033 |
| 5% | 0,402 | 0,0030 |
| 7,5% | 0,416 | 0,0032 |
| 10% | 0,413 | 0,0031 |

Analisando a Tabela 11, verifica-se que para o epóxi puro, e para o compósito contendo 1% de fibras, a deformação foi praticamente igual, sendo esta muito baixa quando comparados com outros materiais, tais como o aço, o que era de se esperar, pois o epóxi é um polímero termorrígido, cuja característica é alta fragilidade, onde praticamente não há deformação até sua ruptura, diferente de polímeros termoplásticos, cuja deformação percentual é bem maior. Esta baixa deformação de polímeros termorrígidos pode ser explicada através de suas ligações, pois estes apresentam ligações cruzadas, dificultando sua deformação, ao contrário de polímeros termoplásticos que apresentam ligações lineares que são facilmente deformáveis na presença de uma força axial. A Figura 27 ilustra a deformação de um polímero termoplástico quando submetido a um esforço axial.

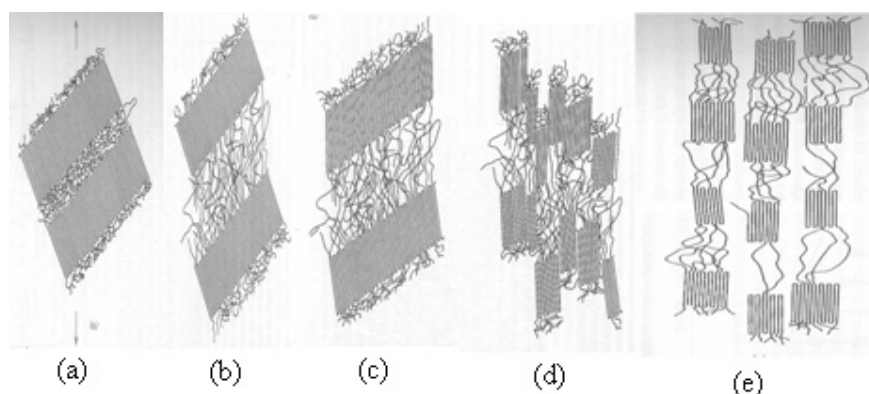


Figura 27: Estágios que um polímero termoplástico passa quando submetido a ação de uma tensão axial.

A Figura 27 (a) ilustra a deformação inicial em polímero, onde a região amorfa começa a se movimentar. Para polímeros termorrígidos, as fases 27 (b), 27 (c), 27 (d) e 27 (e) não acontece, pois as ligações cruzadas impedem tal deformação, ocorrendo a ruptura logo após o estágio 27 (a). Para polímeros termoplásticos a fase 27 (b) representa uma grande deformação na região amorfa, a 27 (c) o “esticamento” da região amorfa e sua orientação, a 27 (d) é onde começa a haver o cisalhamento da região cristalina, e por fim a 27 (e) que é onde a região cristalina começa a se romper, o que ocasionará a ruptura do material.

Quando aumenta-se a porcentagem de fibras, há um pequeno aumento na deformação (17,85% do epóxi puro para o compósito com 3% de fibras em massa) o que para porcentagens superiores, permanece praticamente constante.

Com o aumento considerável no Limite de Resistência à Tração (26,12%) comparando o epóxi puro com o compósito contendo 3% de fibras, era de se esperar um aumento proporcional na deformação, pois temos que a curva tensão versus deformação obedece a Lei de Hooke, sendo esta uma reta. Porém comparando-se o epóxi puro com o compósito com 3% de fibras, observa-se que o Módulo de Elasticidade aumenta em 12,5%, ou seja, há um aumento na inclinação da reta, o que resultou em uma menor elevação na deformação final do compósito, deixando-o com uma deformação menor do que a esperada.

4.3.6 Resiliência e Tenacidade

Para a medida de resiliência e tenacidade utilizou-se a equação 5, obtendo os valores ilustrados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores da resiliência e Tenacidade para os materiais estudados.

| % fibras (massa) | 0% | 1% | 3% | 5% | 7,5% | 10% |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|------------|
| Resiliência/tenacidade (MJ/m ³) | 0,236 | 0,242 | 0,329 | 0,333 | 0,331 | 0,333 |

O valor da resiliência será igual ao valor da tenacidade, pois tanto o epóxi puro quanto o epóxi com fibras apresentam apenas comportamento de um material frágil, como ilustrado na Figura 25.

A capacidade do material absorver energia quando deformado aumenta quando se aumenta a porcentagem em massa de fibras, ficando praticamente constante em porcentagens superiores à 3% de fibras em massa. Isso pode ser explicado quando se analisa a Figura 25. Através dela observa-se que quanto maior a porcentagem de fibras, maior o Limite de Resistência à Tração e maior o alongamento do material, o que resultará em uma maior área abaixo da curva tensão versus deformação, que é o fator usado para o cálculo da Resiliência e Tenacidade. A Tabela 13 ilustra alguns valores de Tenacidade para diferentes materiais.

Tabela 13: Valores de Tenacidade para diferentes materiais.

| Material | Aço 0,13%C | Aço 0,25%C | Aço 1,2%C | Duralumínio |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|--------------------|
| Tenacidade (MJ/m ³) | 1,23 | 1,51 | 0,76 | 0,71 |

Materiais tais como aço e duralumínio são tipicamente dúcteis, ou seja, se deformam plasticamente antes de se romperem, o que confere à eles uma maior capacidade de absorver energia quando deformados (Tenacidade) quando comparados com os materiais plásticos termorrígidos, como é o caso do epóxi.

4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os gráficos obtidos através do DSC na primeira faixa de aquecimento estão ilustrados na Figura 28.

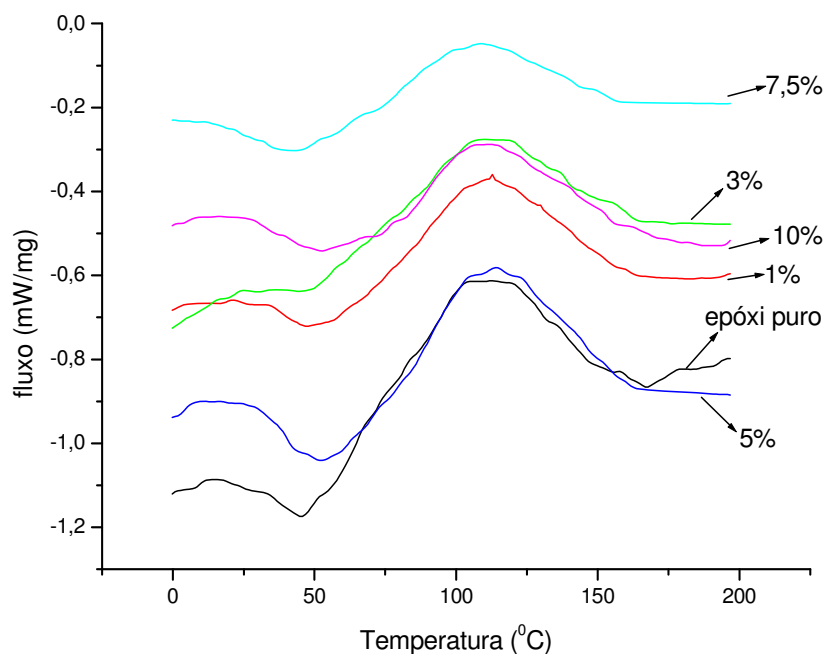


Figura 28: Gráficos de DSC para os compósitos estudados.

Através da Figura 28, observa-se a formação de um pico próximo a 112°C para todas as composições estudadas no primeiro aquecimento. Isto deve-se a um processo de cura complementar da resina, a qual é evidenciado por uma reação exotérmica. Esta é a indicação que a reação de cura no sistema epóxi ainda não terminou. Pode-se afirmar que tratamentos térmicos produzem efeitos sobre a estrutura, favorecendo o processo de cura e, conseqüentemente, alterando as propriedades finais do compósito^{56,51}.

Através da segunda faixa de aquecimento foram calculados os valores da Tg do material, que estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Tg obtido através de DSC

| % fibra | 0 | 1 | 3 | 5 | 7,5 | 10 |
|----------------|----------|----------|----------|----------|------------|-----------|
| Tg (°C) | 52 | 56 | 53 | 54 | 52 | 55 |

Como ilustrado na Tabela 14, a adição de fibras ao sistema DGEBA/TETA não alterou a transição vítrea do material, o qual ficou em torno de 55°C. Isto também mostra uma uniformidade na quantidade de agente de cura TETA, que foi adicionado ao DGEBA no ponto estequiométrico, caso contrário, o excesso ou a falta de agente de cura alteraria a temperatura de transição vítrea do compósito.

4.5 Termogravimetria (TGA)

Os gráficos para as curvas termogravimétricas estão ilustrados na Figura 29.

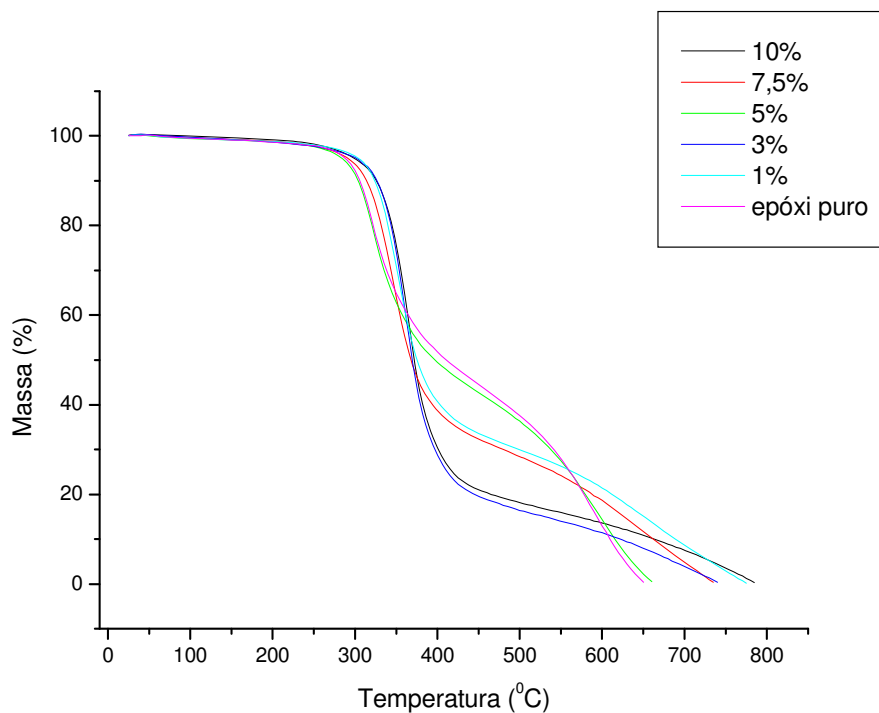


Figura 29: Gráficos obtidos através do ensaio de termogravimetria.

Todas as composições ilustradas na Figura 29 apresentam temperaturas próximas para perdas de 5% de massa. Desta maneira a adição de fibras ao sistema DGEBA/TETA não provoca alterações na estabilidade térmica do compósito.

A temperatura na qual o material começa a se degradar é cerca de 240°C, sendo que o processo de degradação termina entre 650 e 780°C.

5 CONCLUSÕES

As propriedades estudadas tiveram melhores resultados com o compósito contendo 3% de fibras, pois nesse ponto foi encontrado o maior LRT e também, aumentos nos valores de E, com pouco decréscimo de K_{IC} . Com a adição de mais fibras, o LRT, E e K_{IC} se mostraram constantes. A adição de mais fibras ao compósito não acarretará em mudanças significativas no LRT, E e K_{IC} , porém isso proporcionará uma diminuição no custo final do compósito. Sendo assim, a adição de 10% de fibras ao DGEBA/TETA resultará em um compósito com igual resistência e com um menor custo. Um grande problema encontrado na confecção dos corpos de prova foram os microvazios, pois estes fizeram com que o LRT não aumentasse com a adição de fibras acima de 3% em massa. Para que encontrássemos melhores resultados de LRT, E e K_{IC} , seria necessário encontrar uma solução para eliminar os microvazios presentes no compósito, que aumenta consideravelmente quando se aumenta a porcentagem em massa de fibras. Uma solução seria encontrar um método eficiente de vácuo que consiga tal resultado. Feito isso, e encontrando um mecanismo mais eficiente para se fazer a mistura entre matriz/fibra, já que manualmente esta mistura fica impossibilitada de se ultrapassar os 10% de fibra em massa, poderíamos ter um aumento significativo nestas propriedades mecânicas.

O aumento de cerca de 26% no LRT do compósito com 3% de fibras pode ser considerado um grande avanço para aplicações de engenharia que não necessitem de grandes esforços, tais como revestimentos internos de veículos, móveis, etc, pois o custo para a produção desse compósito pode ser considerado baixo se compararmos com o custo do epóxi que seria utilizado no lugar das fibras (pois estas são encontradas a baixos custos em nossa região devido a expansão do setor sulco-alcoleiro), e ainda sim, não se teria um aumento no reforço do material. Materiais aplicados em estruturas que requerem grandes esforços, tais como aeronaves, embarcações, necessitam de um reforço adicional, o qual a fibra de cana-de-açúcar na forma cortada e em pequenas dimensões, não oferece.

Para se obter um maior reforço do material estudado, poderia-se usar fibras contínuas ou aumentar o comprimento das fibras, sendo que existe um comprimento dito ótimo para compósitos com fibras cortadas, mas esse requer maiores custos para sua fabricação.

Um outro fator a ser considerado é o alinhamento das fibras, pois fibras alinhadas longitudinalmente ao esforço apresenta uma resistência muito maior do que fibras desalinhadas, mas esta também, requiere maiores investimentos.

O DSC e a Termogravimetria mostraram que a adição de fibras em uma matriz termofixa DGEBA/TETA não alteram suas propriedades térmicas.

7 REFERÊNCIAS

¹AMARAL, T. P. et. al. Estudo das propriedades de compósitos de poliamina e resina epoxídica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 3, p. 149-157, 2001.

²PEARSON, R. A. **Sources of toughness in modifield epoxies**. 1990. 249f. Thesis (PHD)-University of Michigan, Ann Arbor, 1990.

³LEE, H.; NEVILLE, K. **Handbook of epoxy resins**. [S.l.]: MacGraw-Hil, 1967. 478p.

⁴McDERMOTT, J. **The structure of the advanced composites industry: advance composites bluebook**. New Yourk, 1990. 576p.

⁵PEREIRA, D. S. **Propriedades de materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com um éster de silsesquioxino**. 2006. 126.f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2006.

⁶EL-TAYEB, N. S. M. A Study on the potential of sugar cane fibers/poliester composite for tribologica applications. **Polymer Testing**, Melaka, v. 265, n. 10, p. 223-235, 2007.

⁷RACHAVA, R. S. Development and characterization of thermosetting - thermoplastic polymer for aplications in Damage – tolerant composites. **Journal of Polymer Science: part B**, v. 26, n. 1, p. 63-99, 1988.

⁸TEIXEIRA, E. et al. Aglomerados de bagaço de cana-de-açúcar: resistência natural ao ataque de fungos apodrecedores. **Scientia Forestalis**, Brasília, v.1, n. 52, p. 29-34, 1997

⁹TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINE, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 12, n. 4, p. 228-239, 2002.

¹⁰MULER, R. L. et al. Obtenção e caracterização de compósitos de polipropileno pós-consumo com fibras de cana-de-açúcar com e sem tratamento químico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: São Paulo, 2006. p.9300-9311

¹¹ENCYCLOPEDIA of polymer science and engineering: emulsion polymerization to fibers, manufacture. [S.l.: s.n.], 1986. p. 3443-3444.

¹²RANGEL, S. A. **Nanocompósitos baseados no sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com uma resina epoxídica de silsesquioxano**. 2006. 135f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)– Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2006.

¹³ALMEIDA, C.N. **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi/DGEBA/etilenodiamina modificado com nanoplataformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres**. 2005. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)– Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2005.

¹⁴MORALESS, A. R. **Morfologia e propriedades dinâmicas e mecânicas de resina epoxi/elastômero reativo**. 1989. 204f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1989.

¹⁵PARDINI, L. C. **Comportamento dinâmico-mecânico e à fratura de materiais compostos epoxi/elastômero/fibra de carbono**. 1990. 117f. Dissertação (Mestrado em

Ciência e Engenharia de Materiais)- Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.

¹⁶GUIMARÃES, V. A.; HEIN, L. R. O.; FILHO, J. Z. Sistema de baixo custo para nucleação de pré-trincas por fadiga em corpos de prova de tenacidade à fratura. **Materials Research**. Guaratinguetá, v. 4, n. 3, p. 205-209, 2001

¹⁷JONES, R. M. **Mechanics of composite materials**. 2.ed. [S.l.]: Taylor & Francis, 1999. p.2-52.

¹⁸MAZUMDAR, S. K. **Composites manufacturing, materials, product and process engineering**. Florida: CRC Press LLC, 2002. p. 23-50.

¹⁹INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY-IUPAC. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials, pure Applied. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 76, n. 11, p.1985-2007, 2004.

²⁰MOROZOV, E. V.; VASILIEV, V. V. **Mechanics and analysis of composites materials**. Netherlands: Elsevier, 2001. p. 16-24.

²¹REZENDE M. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São José dos Campos, v. 10, n.2, p. 04-09, 2000

²²CÂNDIDO, G. M.; ALMEIDA, S. F. M. Processamento de laminados de compósitos poliméricos avançados com bordas moldadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São José dos Campos, v. 10, n. 1, p. 31-41, 2000.

²³GUIMARÃES, M. J. O. C.; ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B. Polietileno de alta densidade tenacificado com elastômero metalocênico: 1. propriedades mecânicas e características morfológicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 2, p. 76-84, 2002

²⁴JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campina Grande, v. 9, n. 4, p.136-141, 1999

²⁵REIS, J. M. L. Fracture and flexural characterization of natural fiber-reinforced polymer concrete. **Construction and Building Materials**, Niterói, v. 20, n. 20, p. 673–678, 2006

²⁶SALAZAR, V. L. P.; CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Avaliação dos produtos de emissão a partir da pirólise de assentos automotivos feitos de fibra de coco e de espuma de poliuretano. **Eng. Sanit. Ambient**, Botucatu, v. 10, n. 2, p. 162-166, 2005

²⁷RONG, M. Z. et. al. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**. Guangzhou, v. 61, n. 6, p.1437-1447, 2001

²⁸MARINELLI, A. L. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008

²⁹SOLDI, V.; FELTRAN, A. R. M. Estudo das propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Joinville, v. 17, n. 1, p. 1-4, 2007

³⁰VENTURA, O. S. P. et al. Caracterização mecânica em flexão de compósito de argamassa de cimento reforçada por fibras naturais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** . Foz do Iguaçu: [s.n.], 2006. p. 8221-8229

³¹SILVA, J. M.; RODRIGUES, D. G.; DIAS, F. M. Resistência à compressão de concreto de baixa resistência manufaturado com a adição de fibra de sisal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51., 2007, Salvador. **Anais...** Salvador: São Paulo, 2007. p.103-113.

³²LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; Del'Arc JUNIOR, A. P. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço de palha de cana. **Revista Matéria**, Lorena, v. 11, n. 2, p. 101-110, 2006.

³³NECHWATAL, A.; MIECK, K. P.; REUBMANN, T. Developments in the characterization of natural fiber properties and in the use of natural fibres for composites. **Composite Science e Thecnology**, Rudolstadt, v. 63, n. 63, p. 1273-1279, 2003

³⁴MONTEIRO, S. N. Efeito da interface fibra/matriz sobre a resistência de compósitos poliméricos reforçados com fibras de coco. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, p. 395-402, 2006

³⁵PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINE, E. Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 9, n. 4, p. 170-176, 1999

³⁶MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, p. 274-278, 2004

³⁷ALCEU, F. A. V. Fatores explicativos da mecanização do corte na lavoura canavieira paulista. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 28, n. 11, p. 1-27, 1998

³⁸SHIKIDA, P. F. A.; ALVES L. R. A. Panorâma estrutural, dinâmica de crescimento e estratégias tecnológicas da agroindústria canavieira paranaense. **Nova Economia**, Belo Horizonte , v. 11, n. 2, p. 123-149, 2001

³⁹EID, F. Progresso técnico na agroindústria sulcralcooleira. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 29-38, 1996

⁴⁰BARROS, G. S. C.; MORAES, M. A. F. D. A Desregulamentação do setor sucralcooleiro. **Revista de Economia Política**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 156-173, 2002

⁴¹REDDY, N.; YANG, Y. Properties and potential applications of natural cellulose fibers from the bark of cotton stalks. **Bioresource Technology**, Nebraska, v. 100, n.14, p. 3563–3569, 2009.

⁴²ALMEIDA, A. C. S.; LAMBERT, C. S.; SPINACÉ, M. A. S. Celulose nanoestruturada: uma proposta de experimento para cursos de graduação. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 31., 2008, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: [s.n.], 2008. p.1828

⁴³YANG, H. et. al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, Nanyang, v. 86, n.12-13, p. 1781–1788, 2007

⁴⁴ROMILDO, T. F.; ENGLAND, G. L.; GHAVAMI, K. Comportamento em compressão de argamassas reforçadas com fibras naturais. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Campina Grande, v. 1, n.1, p. 79-88, 1997

⁴⁵ ANDRÉS, M. A.; GARMEDIA, A.; VALEA, A.; ECEIZA, A.; MONDRAGON, I. Fracture toughness of epoxy resins modified with polyethersulfone: influence of stoichiometry on the morphology of the mixtures. **Journal of Applied Polymer science**, [S.l.], v. 69, n.1, p. 183-191 1998.

⁴⁶ MARTINEZ, I.; MARTIN, M.D.; ECEIZA, A.; OYANGUREN, P.; MONDRAGON, I., Phase separation in polysulfone-modified epoxy mixtures. Relationships between curing conditions, morphology and ultimate behavior. **Polymer**, London, v. 41, n.3, p. 1027 – 1035, 2000

⁴⁷ GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 80-105

⁴⁸ SOUSA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1982. p. 107-185

⁴⁹ EIWOOD, D. G. **Metalurgia mecânica**. Rio de Janeiro: Guanabara 2, 1981. p. 138-203

⁵⁰ CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 310-320.

⁵¹ CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 135-173

⁵² MA, X.; YU J.; KENNED, J. F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.62, n.1, p. 19-24,2005

⁵³ FACCA, A. G.; KORTSCHOT, M. T.; YAN, N. Predicting the tensile strength of natural fibre reinforced thermoplastics. **Composites Science Technology, Toronto**, v. 67, n. 11-12, p. 2454-2466, 2007

⁵⁴MARIN, J. **Mechanical behavior of engineering materials**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1962. p. 205-237

⁵⁵ Mothé, C. G.; Araújo, C. R. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, p. 274-278, 2004.

⁵⁶ Menezes, G. W.; Monteiro, S. N.; Moraes, J.R. Análise térmica da resina epóxi DGEBA/TETA para formulações diferentes da razão estequiométrica. **Revista ABM**, São Paulo, v. 1, n.1, p. 12-16, 2004.