



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

FERNANDO MONTANARE BARBOSA

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TÉRMICA DE COMPÓSITOS NATURAIS
MODIFICADOS COM CICLODEXTRINA E FIBRAS VEGETAIS UTILIZANDO
COMO MATRIZ UMA RESINA TERMOFIXA DGEBA/TETA**

Ilha Solteira

2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

FERNANDO MONTANARE BARBOSA

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TÉRMICA DE COMPÓSITOS NATURAIS
MODIFICADOS COM CICLODEXTRINA E FIBRAS VEGETAIS UTILIZANDO
COMO MATRIZ UMA RESINA TERMOFIXA DGEBA/TETA**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia –
UNESP - Campus de Ilha Solteira, como parte
dos requisitos para obtenção do título de Doutor
em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho
Co-Orientador: Prof. Dr. Marco Hiroshi Naka

Ilha Solteira
2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B328c Barbosa, Fernando Montanare.
Caracterização mecânica e térmica de compósitos naturais modificados com ciclodextrina e fibras vegetais utilizando como matriz uma resina termofixa DGEBA/TETA / Fernando Montanare Barbosa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2014
134 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2014

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Hiroshi Naka

Inclui bibliografia

1. Compósito natural. 2. Bagaço de cana-de-açúcar. 3. Epóxi. 4. Ciclodextrina.



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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Caracterização mecânica e térmica de compósitos naturais modificados com ciclodextrina e fibras vegetais utilizando como matriz uma resina termofixa DGEBA/TETA

AUTOR: FERNANDO MONTANARE BARBOSA

ORIENTADOR: Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. MARCO HIROSHI NAKA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais,
Área: ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALURGICA, 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


Prof. Dr. MICHAEL JOHN BRENNAN
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. ALESSANDRO ROGER RODRIGUES
Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade de São Paulo


Prof. Dra. NARA REGINA DE SOUZA BASSO
Departamento de Química Pura / Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Data da realização: 13 de março de 2014.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Marco Hiroshi Naka, pela amizade, incentivo e orientação deste trabalho.

Ao prof. Lincoln Oliveira, pela disponibilização do laboratório de análise térmica do departamento de Química da UFMS – Campo Grande.

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

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.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica e Mecatrônica da Universidade Católica Dom Bosco pela disponibilização da máquina de tração.

Ao apoio financeiro cedido pela CNPQ.

RESUMO

Este trabalho avaliou as propriedades mecânicas e térmicas de materiais compósitos com base de resina epoxídica curada (DGEBA/TETA) com a adição da ciclodextrina e reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. Primeiramente as fibras foram separadas em tamanhos compreendidos entre 0,50 mm e 2,00 mm, entre 0,21 mm e 0,50 mm e menores que 0,21 mm, as quais foram misturadas à resina DGEBA/TETA e analisadas em porcentagens de 1, 2,5, 5, 7,5 e 10% em massa através de ensaio de tração. Posteriormente, foi adicionado apenas ciclodextrina a resina epóxi em concentrações de 1, 2, 3, 4, 5 e 10 e 15% em massa para a análise de ensaio tração. O corpo de prova final do compósito DGEBA/TETA/ciclodextrina/fibras de bagaço de cana-de-açúcar foi constituído por 5% de ciclodextrina e 5% de partículas menores que 0,21 mm, pois foi o que obteve as melhores propriedades avaliadas em ensaios mecânicos separados. Para a adição de 5% de partículas menores que 0,21 mm ao DGEBA/TETA houve um aumento de 28,61% na resistência, e a adição de 5% de ciclodextrina ao DGEBA/TETA proporcionou um aumento de 160,31% na resistência à propagação de trincas. O compósito final, contendo 5% de partículas de bagaço de cana-de-açúcar e 5% de ciclodextrina apresentou um Limite de Resistência à Tração (LRT) de 33,94 MPa, Módulo de Elasticidade (E) de 1681,14 MPa, K_{IC} de 1,24 MPa.m^{1/2}, resiliência de 0,334 MJ/m³, deformação de 0,292%. Para uma análise da temperatura de uso do compósito, foram realizados ensaios térmicos de DSC e TGA os quais indicaram que a temperatura de Transição vítrea do compósito final foi de 111,18°C e a temperatura de início de degradação foi de 267°C.

Palavras-chave: Compósito natural. Bagaço de cana-de-açúcar. Epóxi. Ciclodextrina.

ABSTRACT

This research evaluated the mechanical and thermal properties of composite materials with the base epoxy resin cured (DGEBA / TETA) with the addition of cyclodextrin and reinforced with fibers of bagasse cane sugar. First the fibers were separated into sizes of between 0.50 mm and 2.00 mm, between 0.21 mm and 0.50 mm and smaller than 0.21 mm, which were mixed resin DGEBA / TETA and analyzed as percentages 1, 2.5, 5, 7.5, 10 and 15% in mass by assaying tensile test. Thereafter was added just cyclodextrin epoxy resin in concentrations of 1, 2, 3, 4, 5 and 10 to 15% in mass to analyze tensile test. The specimen of the composite end DGEBA / TETA / cyclodextrin / bagasse fiber cane sugar that is made up of 5% cyclodextrin and 5% of particles smaller than 0.21 mm that was what got the best properties evaluated in separate mechanical tests. Since for the addition of 5% of particles smaller than 0.21 mm at DGEBA / TETA an increase of 28.61% in the resistance, and the addition of cyclodextrin to 5% DGEBA / TETA provided an increase of 160.31% resistance to crack toughness. The final composite, containing 5% of particles of crushed cane sugar and 5% cyclodextrin showed LRT of 33.94 MPa, E, 1681.14 MPa, K_{IC} of $1.24 \text{ MPa.m}^{1/2}$, resilience 0.334 MJ/m^3 , deformation of 0.292%. For a review of the use temperature of the composite thermal DSC and TGA tests which indicated that the glass transition temperature of the final composite was 111.18°C and the onset temperature of degradation was 267°C were performed.

Key-words: Natural composite. Bagasse of sugar cane. Epoxy. Ciclodextrin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Estrutura molecular linear.....	22
Figura 02: Polímeros com ligações cruzadas e em rede.....	23
Figura 03: Estrutura de Óxido de Etileno.....	25
Figura 04: Estrutura de Grupos epóxi.....	25
Figura 05: Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A.....	26
Figura 06: Borracha sintética contendo negro de fumo. Ampliação de 80.000	34
Figura 07: Tipos de fibra de vidro: a) tecidos; b) manta; c) tapetes e fitas.....	37
Figura 08: tecido feito de fibra de carbono.....	38
Figura 09: Aeronave BEM-145 mostrando as partes fabricadas em compósitos avançados.....	39
Figura 10: Fibras de coco após secagem ao ar livre.....	42
Figura 11: Fibras de sisal. (A) Orientadas aleatoriamente; (B) Orientadas unidirecionalmente.....	43
Figura 12: Plantação de sisal (<i>Agave sisalina</i>).....	43
Figura 13: Fibras de curauá.....	44
Figura 14: Estimativa da produção brasileira de cana-de-açúcar no período 2006/07 a 2015/16.....	45
Figura 15: Representação da estrutura química da ciclodextrina.....	47
Figura 16: Número de publicações relacionadas com as ciclodextrinas (barras brancas) e aplicações farmacêuticas envolvendo solubilização (barras pretas).....	48
Figura 17: Diferentes tipos de compósitos: (a) Fibras contínuas; (b) Tecido; (c) Fibras cortadas; (d) Híbridos.....	49
Figura 18: O aumento do uso de materiais compósitos no Airbus.....	50
Figura 19: Gráfico tensão x deformação.....	53
Figura 20: Determinação do módulo elástico através do método da secante e da tangente.....	57
Figura 21: Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de K_{1C}	58

Figura 22: Exemplo de uma curva tensão versus deformação obtida através de um ensaio mecânico de tração.....	59
Figura 23: Bagaço de cana de açúcar.....	62
Figura 24: Bagaço de cana de açúcar separado, da esquerda para a direita: de 0,50 a 2,00 mm, de 0,21 a 0,50 mm e menores que 0,21 mm, respectivamente.....	63
Figura 25: Esquema montado para o tratamento das fibras com água destilada.....	63
Figura 26: Recipiente utilizado para realizar as misturas.....	66
Figura 27: Molde utilizado para a preparação do corpo de prova para o ensaio de tração.....	66
Figura 28: Corpo de prova contendo apenas a resina epoxídica com o agente de cura.....	67
Figura 29: Corpos de prova com 2,5% de bagaço de cana de açúcar com tamanhos de 0,50 a 2,00 mm, de 0,21 a 0,50 e menores que 0,21 mm, respectivamente.....	67
Figura 30: Corpos de prova com 5% de bagaço de cana de açúcar com tamanhos de 0,50 a 2,00 mm, de 0,21 a 0,50 e menores que 0,21 mm, respectivamente.....	68
Figura 31: Corpos de prova com 7,5% de bagaço de cana de açúcar com tamanhos de 0,50 a 2,00 mm, de 0,21 a 0,50 e menores que 0,21 mm, respectivamente.....	68
Figura 32: Corpos de prova com 10% de bagaço de cana de açúcar com tamanhos de 0,50 a 2,00 mm, de 0,21 a 0,50 e menores que 0,21 mm, respectivamente.....	69
Figura 33: Corpos de provas contendo 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15% de ciclodextrina e massa.....	69
Figura 341: Máquina utilizada para o ensaio de tração (Pantec).....	70
Figura 352: Formato dos corpos de prova utilizados para o ensaio de tração.....	71
Figura 36: Formato dos corpos de prova utilizados para o ensaio de K_{1c}	71
Figura 37: Amostra de fibra de cana-de-açúcar para a realização dos ensaios DSC e TGA....	72
Figura 38: Equipamento DSC-Q20 Ta Instruments do laboratório de química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.....	72
Figura 39: Equipamento TGA Q50 V20.10 Build 36.....	73
Figura 40: Electron Microscopy, modelo LS15, marca: (ZEISS Germany).....	74
Figura 41: Amostra para o ensaio DSC.....	75
Figura 42: Equipamento DSC-Q20 Ta Instruments do laboratório de química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.....	75

Figura 43: Equipamento TGA Q50 V20.10 Build 36.....	76
Figura 44: Gráfico obtido no ensaio de tração para LRT com partículas menores que 0,21 mm.....	78
Figura 45: Gráfico obtido no ensaio de tração para E com partículas menores que 0,21 mm.	80
Figura 46: Gráfico obtido no ensaio de tração para K_{IC} com partículas menores que 0,21 mm.	81
Figura 47: Gráfico tensão versus deformação para o epóxi puro.....	82
Figura 48: Gráficos tensão versus deformação para partículas menores que 0,21 mm: (a) 2,5% em massa de partículas; (b) 5% em massa de partículas; (c) 7,5% em massa de partículas; (d) 10% em massa de partículas.....	82
Figura 49: Gráfico obtido no ensaio de tração para LRT com partículas entre 0,21 e 0,50 mm.	84
Figura 50: Gráfico obtido no ensaio de tração para E com partículas entre 0,21 e 0,50 mm...	85
Figura 51: Gráfico obtido no ensaio de tração para K_{IC} com partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm.....	86
Figura 52: Gráficos tensão versus deformação para partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm: (a) 2,5% em massa de partículas; (b) 5% em massa de partículas; (c) 7,5% em massa de partículas; (d) 10% em massa de partículas.....	87
Figura 53: Gráfico obtido no ensaio de tração para LRT com fibras entre 0,50 e 2,00 mm.....	88
Figura 54: Gráfico obtido no ensaio de tração para E com fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm.	89
Figura 55: Gráfico obtido no ensaio de tração para K_{IC} com fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm.	90
Figura 56: Gráficos tensão versus deformação para fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm: (a) 2,5% em massa de fibras; (b) 5% em massa de fibras; (c) 7,5% em massa de fibras; (d) 10% em massa de fibras.....	91
Figura 57: Gráfico obtido no ensaio de tração para LRT com epóxi/ciclodextrina β	92
Figura 58: Gráfico obtido no ensaio de tração para E com epóxi/Ciclodextrina β	93
Figura 59: Gráfico obtido no ensaio de tração para K_{IC} com epóxi/Ciclodextrina β	94

Figura 60: Gráficos tensão versus deformação para epóxi/ciclodextrina: (a) 1% em massa de CD- β ; (b) 2% em massa CD- β ; (c) 3% em massa de CD- β ; (d) 4% em massa de CD- β ; (e) 5% em massa de CD- β ; (f) 10% em massa de CD- β ; (g) 15% em massa de CD- β	96
Figura 61: Ensaio de DSC.....	104
Figura 62: Gráficos de TGA para os materiais estudados.....	106
Figura 63: Gráfico com as Tg das amostras.....	109
Figura 64: Temperaturas de pico de degradação.....	110
Figura 653: Micrografias de varredura eletrônica das superfícies de fratura dos compósitos partícula/epóxi com 5% de partículas menores que 0,21 mm: (a) epóxi sem partículas, (b) 2,5% de partículas, (c) 5% de fibras, (d) 7,5% de fibras, (e) 10% de fibras.....	113
Figura 66: corpo de prova final para o ensaio de tração: 5% de partículas menores que 0,21 mm e 5% de ciclodextrina beta.....	114
Figura 67: Ensaio de tração no corpo de prova final.....	115
Figura 68: Gráfico tensão versus deformação do corpo de prova final.....	116
Figura 69: Corpo de prova após ter sido rompido pela maquina de tração.....	116
Figura 70: Ensaio de DSC do compósito final.....	117
Figura 71: Ensaio de TGA no compósito final.....	118
Figura 72: MEV do compósito final contendo 5% de partículas de bagaço de cana-de-açúcar e 5% de ciclodextrina.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Exemplos de resinas termoplásticas.....	22
Tabela 02: Alguns exemplos de polímeros termorrígidos.....	24
Tabela 03: Resinas epóxicomercial.....	27
Tabela 04: Propriedades da resina DGEBA.....	29
Tabela 05: Comparação entre resina epóxi e demais resinas de grande uso em estruturas compósitas.....	29
Tabela 06: Aminas utilizadas como agentes de cura comercial.....	29
Tabela 07: Vantagens, desvantagens e algumas aplicações para as resinas epóxi curadas com amina.....	32
Tabela 08: LRT e E de uísqueres, fibras e arames.....	35
Tabela 09: Características das fibras de vidro tipo E e tipo S.....	36
Tabela 10: Propriedades de fibras de carbono HS e HM.....	37
Tabela 11: Propriedades das principais fibras naturais.	41
Tabela 12: Propriedades físico-químicas e toxicológicas das ciclodextrinas.....	48
Tabela13: Custo de produção de lanchas de patrulha do alumínio e fibra de vidro com kevlar.....	51
Tabela 14: Peso estrutural de Lanchas de Patrulha construídas com alumínio e fibra de vidro com kevlar.....	51
Tabela 15: Resultados obtidos nos ensaios tração para fibras menores que 0,21 mm.....	78
Tabela 16: Resultados obtidos nos ensaios tração para partículas entre 0,21 e 0,50 mm.....	83
Tabela 17: Resultados obtidos nos ensaios tração para fibras entre 0,50 e 2,00 mm.....	88
Tabela 18: Resultados obtidos nos ensaios tração para ciclodextrina.....	92
Tabela 19: Deformações obtidas através do ensaio de tração.....	97
Tabela 20: Valores da Resiliência e Tenacidade para os materiais estudados.....	99
Tabela 21: Valores de Tenacidade para diferentes materiais.....	100
Tabela 22: Materiais de grande utilização em estruturas de engenharia e epóxi/fibra de cana-de-açúcar.....	101
Tabela 23: Transição vítrea dos corpos de provas.....	105

Tabela 24: temperatura na qual há uma queda acentuada de massa.....	107
Tabela 25: Degradação e transição vítrea das amostras.....	108
Tabela 26: componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar.....	108
Tabela 27: Temperaturas de pico de degradação.....	110
Tabela 28: Propriedades obtidas através do ensaio de tração.....	115
Tabela 29: Propriedades do compósito epóxi/5% partículas/5% ciclodextrina beta.....	119

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} : Tenacidade à fratura

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 : Tensão

σ_p : Tensão no limite de proporcionalidade

ΔL : Diferença de comprimentos

L_0 : Comprimento inicial

ε : deformação

CD- β : Ciclodextrina beta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	POLÍMEROS.....	20
2.2	RESINAS UTILIZADAS EM MATERIAIS COMPÓSITOS.....	20
2.3	RESINAS EPÓXI.....	25
2.3.1	Caracterização das resinas epóxi.....	28
2.3.2	Resinas epoxídicas como matrizes em compósitos.....	29
2.4	AGENTES DE CURA.....	30
2.5	PARTÍCULAS.....	32
2.5.1	Materiais reforçados com partículas grandes.....	33
2.6	FIBRAS.....	34
2.6.1	Fibras sintéticas.....	35
2.6.1	<i>Fibra de vidro.....</i>	<i>35</i>
2.6.1.2	<i>Fibra de carbono.....</i>	<i>36</i>
2.6.1.3	<i>Fibra de aramida.....</i>	<i>38</i>
2.6.2	Fibras naturais.....	39
2.6.2.1	<i>Fibra de coco.....</i>	<i>41</i>
2.6.2.2	<i>Fibra de curauá.....</i>	<i>42</i>
2.7	CANA-DE-AÇÚCAR.....	44
2.8	CICLODEXTRINAS.....	46
2.9	MATERIAIS COMPÓSITOS.....	49
2.10	ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	52
2.10.1	<i>Tensão e deformação na tração.....</i>	<i>54</i>
2.10.2	<i>Resiliência.....</i>	<i>55</i>
2.10.3	<i>Tenacidade.....</i>	<i>56</i>
2.10.4	<i>Módulo de elasticidade ou Young (E).....</i>	<i>56</i>
2.10.5	<i>Resistência à propagação de trincas (K_{1C}).....</i>	<i>57</i>
2.10.6	<i>Ensaio de tração em polímeros termorrígidos.....</i>	<i>58</i>
2.11	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	59
2.12	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	60
2.13	TERMOGRAVIMÉTRIA (TGA).....	61
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
3.1	PREPARAÇÃO DAS FIBRAS DE CANA DE AÇÚCAR).....	62
3.2	RESINA EPOXÍDICA E AGENTE DE CURA UTILIZADOS.....	64
3.3	CICLODEXTRINA.....	64
3.4	COMPOSIÇÕES DOS COMPÓSITOS.....	65
3.5	PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES E CORPOS DE PROVA.....	65
3.6	ENSAIOS MECÂNICOS.....	
3.7	ENSAIOS TÉRMICOS.....	
3.8	ENSAIO DE MEV.....	
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.1	COMPÓSITOS.....	77
4.2	ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	78
4.2.1	<i>Ensaio de tração com partículas menores que 0,21 mm.....</i>	<i>78</i>

4.2.2	<i>Ensaio de tração com partículas entre 0,21 e 0,50 mm.....</i>	83
4.2.3	<i>Ensaio de tração com fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm.....</i>	88
4.2.4	<i>Ensaio de tração com ciclodextrina.....</i>	91
4.2.5	<i>Deformação (ϵ).....</i>	96
4.2.5	<i>Resiliência e Tenacidade.....</i>	98
4.3	ENSAIOS TÉRMICOS (DSC E TGA).....	103
4.4	ENSAIO DE MEV.....	112
4.5	COMPÓSITO FINAL.....	113
5	CONCLUSÕES.....	121
6	TRABALHOS FUTUROS.....	123
	REFERÊNCIAS.....	124
	ANEXO A – Gráficos de DSC.....	138
	ANEXO B – Gráficos de TGA.....	140

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, baixas condutividades, elétrica e térmica, e boa aderência. Essas resinas são muito utilizadas no setor aeroespacial, automobilístico, naval, entre outras, como revestimentos, isolantes, matrizes de estruturas e, podendo, em alguns casos, reduzir o custo de fabricação de 20 a 30%, e além disso reduzir a massa em até 25%.^{1,2}

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, obtém 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 estas são de grande interesse tecnológico e industrial.^{3,4}

A resina epóxi Diglecil Éter de Bisfenol A (DGEBA) é, atualmente, uma das resinas mais usadas, pois é versátil e de baixo custo. Essa pode ser encontrada em forma líquida, sólida ou semi-sólida.⁵

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 se obter propriedades que tenham utilização industrial, tais como um aumento no limite de tração e resistência à propagação de trincas.^{6,7}

Modificadores são substâncias que, ao serem adicionadas à resina, têm o poder de mudar algumas propriedades da mesma. São usados como modificadores: elastômeros, partículas inorgânicas, dendrímeros e outros. Todos eles proporcionam 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.^{3,8}

A ciclodextrina (CDs) é de origem natural, orgânica, biocompatível e, também, além da disponibilidade de matéria prima ser barata, é ilimitada, e tem uma tecnologia de produção relativamente simples. A sua produção está livre de quaisquer problemas de poluição ambiental, pois praticamente não existe nenhum subproduto inutilizável, não há escape de substâncias poluidoras em sua produção, são não tóxicos, e são biologicamente degradáveis (sendo o principal produto de degradação a glicose). Por várias razões (preço, aprovação, dimensões de cavidades, etc.) a ciclodextrina do tipo beta (β -CD) é mais largamente utilizada e representa no mínimo 95% de todas as CDs produzidas e consumidas.^{9,10}

Um tipo de fibra natural que apresenta características interessantes para as aplicações anteriormente mencionadas é a fibra de cana-de-açúcar.^{11,12}

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).^{11, 13}

Nas últimas décadas, houve uma busca de novos materiais que atendam às tendências mundiais e, que visem à viabilidade econômica e, ao mesmo tempo, mantendo a preocupação com o meio ambiente em foco. Esta busca leva à alternativa de se fazer uso de recursos naturais renováveis. Aliando-se esse fato com o de que o Brasil tem uma grande área de plantação de cana-de-açúcar, as fibras de cana-de-açúcar estão sendo usadas como modificadores em polímeros. Outras fibras vegetais também têm despertado o interesse tecnológico, tais como sisal, juta, bananeira, piaçava, coco e curauá, pois estas também oferecem vantagens consideráveis quando comparadas com fibras inorgânicas, em termos de custos, propriedades específicas, além de serem biodegradáveis e de baixa densidade.^{14,15}

Esse trabalho analisou a influência da ciclodextrina – β e da fibra de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades mecânicas e térmicas do compósito, através de ensaios de tração e testes térmicos com corpos de provas, formados de matriz epoxídica, ciclodextrina e fibras de cana-de-açúcar.

Inicialmente, os corpos de provas foram ensaiados separadamente com cada componente integrante do compósito, mantendo sempre a matriz de resina epóxi em todos os testes. No caso das fibras, as mesmas foram testadas em três especificações distintas: fibras com comprimentos inferiores a 0,21 mm, entre 0,21 e 0,50 mm e entre 0,50 e 2,00 mm, com porcentagens de 2,5, 5, 7,5 e 10%. Para a ciclodextrina – β as porcentagens a serem adicionadas no corpo de prova são de 1,2,3,4, 5, 10 e 15%.

Depois de realizados todos os ensaios separados e obtido as melhores porcentagens de ciclodextrina - β e de fibras de cana-de-açúcar, foram unidas todas essas melhores porcentagens em um último corpo de prova, para obter-se a máxima eficiência nos valores das propriedades mecânicas do compósito.

A adição de ciclodextrina ao material compósito visa a um aumento na resistência à propagação de trincas (K_{Ic}) e a adição de fibras de bagaço de cana-de-açúcar tem por objetivo o aumento da resistência mecânica do material, pois quando a resina epóxi é curada, a mesma se torna pouco resistente a essa propagação de trincas e os valores de módulo de elasticidade e tensão de escoamento são insuficientes para aplicações no mercado automobilístico, aeroespacial, naval, esportivo, etc.^{16,17}

Para a análise das propriedades térmicas do material, foram feitos testes de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), os quais tiveram como objetivo analisar a degradação do compósito em função da temperatura e a determinação da temperatura de transição vítrea do compósito. Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi analisado os microvazios formados no compósito.¹⁸

Para a análise das propriedades mecânicas, foi realizado o ensaio de tração, que teve como objetivo avaliar diversas propriedades mecânicas dos compósitos, tais como Limite de elasticidade, módulo elástico, resiliência e outros.¹⁸

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Na engenharia os materiais sólidos são com frequência classificados em três tipos principais: materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos ou plásticos.¹⁹

Os polímeros são constituídos de macromoléculas orgânicas, sintéticas e naturais, onde os mesmos são baseados nos átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, flúor e em outros elementos não metálicos. Alguns tipos de polímeros são plásticos e borracha que são do tipo polímeros sintéticos e couro, seda e chifre, que são constituídos de macromoléculas orgânicas naturais.^{19, 20}

Uma característica importante dessas macromoléculas é que seu formato não é definido podendo ela assumir um número quase infinito de formas.^{19, 20}

O mero em um polímero é uma única molécula e são formadores de uma longa cadeia de meros juntos para a formação de um polímero¹⁹.

Os polímeros normalmente são alternativas leves e de baixo custo aos metais nas aplicações de desenho estrutural. Apesar de suas limitações, os polímeros são materiais muito versáteis e úteis.^{19, 20}

Os materiais poliméricos podem ser classificados em termorrígidos ou termofixos, termoplásticos e elastômeros conforme os tipos de cadeias que são formadas nas ligações.¹⁹

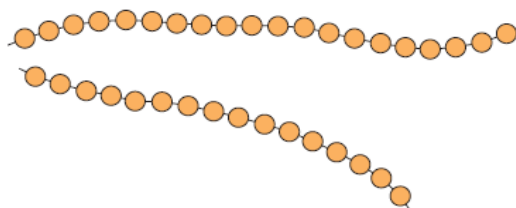
2.2 RESINAS UTILIZADAS EM MATERIAIS COMPÓSITOS

As resinas, que para materiais compósitos também são chamadas de matrizes, tem como principal função, encapsular as fibras, permitindo assim, a transferência de esforços da matriz para a fibra. Outras funções das resinas em materiais compósitos é a de protegê-lo contra a degradação devido à exposição ao meio ambiente; da capacidade de absorver energia e reduzir as concentrações de tensões pelo fornecimento de ductilidade, aumentando a resistência ao impacto; da resistência da resina ao calor, o que dará o limite de temperatura no qual o compósito pode ser utilizado.^{21, 22}

As resinas utilizadas em materiais compósitos são classificadas em duas categorias: termoplásticas e termorrígidas (termofixas).¹⁹

As resinas termoplásticas são aquelas que, quando aquecidas, atingem o ponto de fusão, passando do estado sólido para o estado líquido e que, quando resfriadas posteriormente, atingem novamente o estado sólido. Portanto, sua principal característica é que podem ser recicláveis e reaproveitadas várias vezes. Esta característica das resinas termoplásticas é devido ao tipo de estrutura molecular, que é caracterizada por ter ligações lineares (Figura 01) que são mantidas através de ligações fracas, fáceis de serem cisalhadas (ligações de Wan der Waals).^{19, 20}

Figura 01 - Estrutura molecular linear.



Fonte: Elaboração do autor

Alguns exemplos de resinas termoplásticas são apresentados na Tabela 01.^{19, 20, 23, 24}

Tabela 01- Exemplos de resinas termoplásticas.

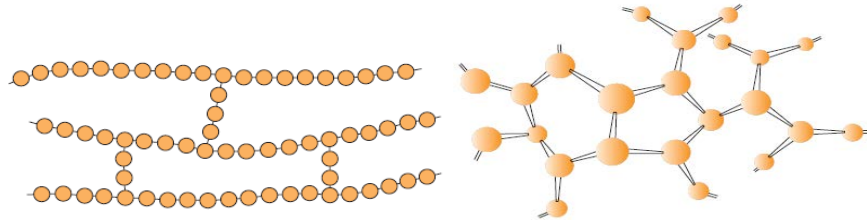
Resina	Características	Aplicações
Polietileno tereftálico (PET)	. Baixa resistência ao impacto . Absorve água . Impermeável a gases . Resistentes contra ácidos diluídos, hidrocarbonetos	. Embalagem de garrafas de bebidas, jarros, embalagens de alimentos, de cosméticos e de remédios, chapas, folhas e películas . Medicina: tubos para hemodiálise e seringas . Eletrodomésticos: revestimento de torradeiras,

	alifáticos e aromáticos, óleos, gorduras, ésteres e alcoóis	frigideiras e secadores de cabelo . Eletrônico: peças de computador, engrenagens
Poliestireno expandido	. Perde suas propriedades por volta de 88°C . Isolante térmico . Resistente contra ácidos, bases e sais . Baixa absorção de água . Inflamável . Isolante acústico	. Embalagens: componentes de garrafas térmicas, embalagens de produtos agrícolas e industrializados . Reforços para automóveis e eletro eletrônicos
Polycarbonato	. Não possui odor . Baixa absorção de água Fácil deformação	. Eletrônicos: transmissores . Eletrodomésticos em geral . Calçados: solas . Automobilístico: faróis, lanternas

Fonte: Elaboração do autor.

As resinas termorrígidas são aquelas formadas a partir de um polímero termoplástico (ligações lineares), no qual é adicionado um endurecedor, fazendo com que as ligações lineares se transformem em ligações cruzadas ou em rede (Figura 02). Com o produto final da reação (resina termoplástica + endurecedor), obtém-se um polímero com características de elevada rigidez, baixa resistência à propagação de trincas (K_{IC}) e que, quando aquecido, se degrada, não podendo ser reutilizado (reciclado). Algumas das principais resinas termorrígidas e suas características são apresentadas na Tabela 02.^{11,19,25}

Figura 02 - polímeros com ligações cruzadas e em rede.



Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 02 - Alguns exemplos de polímeros termorrígidos.

Resina	Características	Aplicações
Fenólica	. Razoável resistência ao calor . Resistência ao impacto . Excelentes propriedades dielétricas (não conduzem eletricidade) . Resistência à chama (não sofrem combustão espontânea) . Baixo índice de emissão de fumaça e outros gases tóxicos	. Grades de piso para plataformas de petróleo em alto mar . Plantas industriais e de processamento . Barcos e embarcações de pequeno, médio e grande portes . Peças, partes externas e internas de aeronaves . Refinarias de petróleo em terra
Poliéster	. Boa transparência . Suscetíveis ao calor e à radiação . pouca resistência a solventes aromáticos e halogenados . Estabilidade química	. Fabricação de barcos: veleiros e lanchas em série - Pára-choque de ônibus
Epóxi	. Resistente à corrosão	. Materiais compósitos . Adesivos de alta

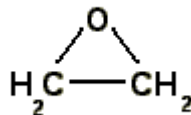
	. Baixa condutividade elétrica e térmica . Baixa densidade . Excelentes propriedades mecânicas	performance: aviões, automóveis, bicicletas, barcos . Circuitos eletro eletrônicos: resistores, transistores . Manutenção industrial e construção civil . Confeção de moldes e matrizes . Bijuterias e brindes
--	--	--

Fonte: Elaboração do autor.

2.3 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 03.^{1, 26}

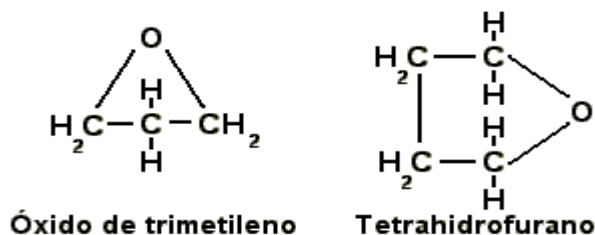
Figura 03 - Estrutura de Óxido de etileno.



Fonte: Elaboração do autor.

Existem diferentes maneiras dos grupos de átomos estarem ligados ao grupo epoxídico, como ilustrado na Figura 04.¹

Figura 04 - Estrutura de Grupos epóxi.



Fonte: Elaboração do autor.

Entretanto, existem duas vertentes sobre a nomenclatura do epóxi. Os europeus preferem o termo “EPOXIDE”, já os americanos preferem “EPOXY”. Assim, como a nomenclatura mais utilizada é a “epoxy”, neste trabalho é usado esse termo traduzido para o português como epóxi.²⁷

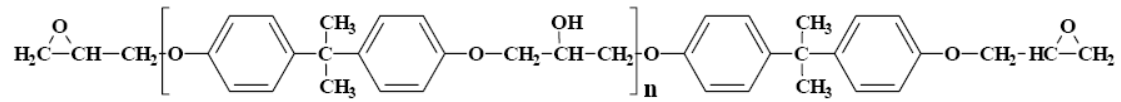
Uma das principais características da resina epóxi é sua capacidade de transformar-se em um sólido termorrígido, tendo como ponto de partida um líquido. Isto ocorre através de um processo chamado de reação de cura, utilizando-se um agente de cura (endurecedor). Essa conversão pode ser feita à temperatura ambiente ou a altas temperaturas, conforme as propriedades desejadas do produto final.^{27, 28}

Em 1927, Mr Schade nos EUA fez a primeira tentativa comercial de preparação de resina epóxi através da epícloridrina. Entretanto, o mérito dos materiais primeiramente designados como resina epóxi derivados de Epícloridrina e Bisfenol A é dividido entre o Doutor Pierre Castan da Suíça e o Doutor Greenlee dos EUA.^{3, 27}

Este tipo de resina epoxídica está presente nas matrizes poliméricas mais utilizadas em compósitos, as quais são encontradas nas indústrias automobilísticas, de construção e aeroespacial, sendo que o pré-polímero mais usado é o Diglicidil éter de bisfenol - A (DGEBA).^{3, 5}

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 05.^{3, 8}

Figura 05 - Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A.



Fonte: Elaboração do autor.

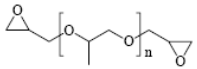
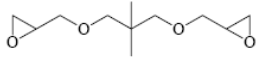
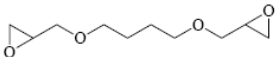
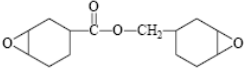
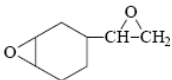
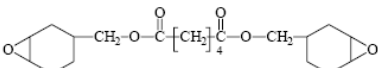
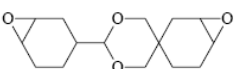
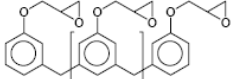
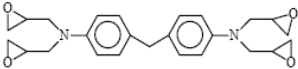
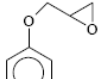
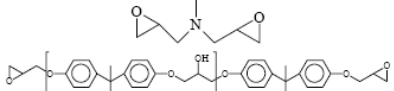
Algumas características dessas resinas são muito importantes, tais como o peso molecular que é imensurável (insolúvel), adesividade, resistência à abrasão, baixa contração após a aplicação do agente de cura, a densidade que varia entre 1,15 – 1,20 g/cm³.^{3, 5}

As resinas epoxídicas também apresentam outras excelentes propriedades mecânicas quando associada às fibras de reforço, como por exemplo: boa impregnação, estabilidade dimensional, baixa concentração de cura e bom comportamento térmico.^{5, 8}

Tais resinas são aplicadas geralmente em compósitos de fibra de vidro e carbono inseridos na indústria aeronáutica, em componentes de equipamentos elétricos e até mesmo em moldes e matrizes. Apesar de estarem inseridas em muitas aplicações, estas resinas apresentam baixa resistência à propagação de trincas.^{3, 29}

Resinas epoxídicas são classificadas comercialmente como ilustradas na Tabela 03.^{5, 8}

Tabela 03: Resinas epóxi comerciais.

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, O - Triglicidil p-aminofenol (TGA)
	Diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA)

Fonte: Elaboração do autor.

Outras resinas epóxi também são comercializadas, dentre elas as que tem como base Bisfenol F e a Epóxi flexíveis.⁵

Na resina epóxi Bisfenol F ha uma troca do Bisfenol A pelo Bisfenol F, que proporcionam à resina, melhor desempenho mecânico, químico e térmico quando curados com aminas aromáticas e anidridos. Já as resinas epóxi flexíveis possuem longas cadeias lineares que substituem os bisfenóis por poliglicóis pouco ramificados. São resinas de baixa reatividade que normalmente são utilizadas como flexibilizantes reativos em outras resinas melhorando a resistência ao impacto com um aumento de flexibilidade.^{3, 8}

2.3.1 Caracterização das resinas epóxi

A caracterização de resinas não curadas é baseada na sua viscosidade, peso molecular, porcentagem de insaturação, distribuição de massa molecular, cujas características são obtidas por meio de procedimentos padronizados.³

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 processamento.⁵

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 número de anéis epoxídicos.^{3,8}

A Tabela 04 lista algumas propriedades da resina DGEBA.^{3,5,8}

Tabela 04 - Propriedades da resina DGEBA.

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

Fonte: Elaboração do autor.

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 (exceto dos gases, que tem o comportamento inverso).⁵

As resinas epóxi são amplamente utilizadas em materiais compósitos pelas suas excelentes propriedades, as quais são destacadas na Tabela 05 quando comparada com as demais, que também são de grande uso.^{3, 5, 8}

Tabela 05 - Comparação entre resina epóxi e demais resinas de grande uso em estruturas compósitas.

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

Fonte: Elaboração do autor.

2.3.2 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 compósitos^{3, 30}.

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 termoplásticos.^{3, 31}

2.4 AGENTES DE CURA

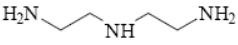
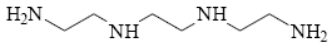
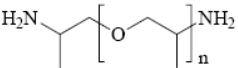
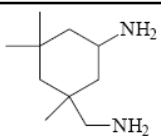
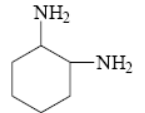
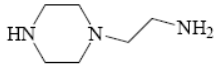
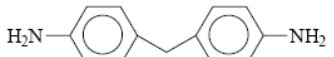
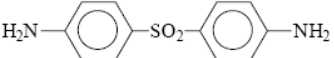
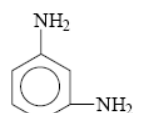
O processo de cura de uma resina termorrígida é considerado complexo, fazendo com que haja mudanças nas propriedades químicas e físicas de uma determinada mistura resina/endurecedor (agente de cura). O conhecimento das relações de mistura e taxa de cura é muito importante para se conhecer a morfologia, propriedades mecânicas e durabilidade do compósito final.³

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 boas.³

Os agentes de cura são classificados em dois tipos: agentes de cura a frio e agentes de cura a quente. No caso dos agentes de cura a frio, ocorre a polimerização rapidamente e à temperatura ambiente. Já com o agente de cura à quente, a polimerização pode ocorrer em temperatura ambiente, mas de forma mais rápida entre 120 e 250°C.^{5, 8}

A escolha do agente de cura depende dos métodos de processamento, condições de cura e propriedades físicas, químicas e térmicas. A Tabela 06 apresenta a estrutura de aminas comerciais utilizadas como agente de cura para a resina epóxi.^{3, 5, 8}

Tabela 06 - Aminas utilizadas como agentes de cura comercial.

Fórmula	Nome
<i>Alifáticas</i>	
	dietileno triamina (DETA)
	trietileno 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

Fonte: Elaboração do autor.

A Tabela 07 descreve as vantagens e desvantagens e algumas aplicações para as resinas epoxídicas curadas com aminas.^{3, 5, 8}

Tabela 07 - Vantagens, desvantagens e algumas aplicações para as resinas epóxi curadas com amina.

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

Fonte: Elaboração do autor.

As aminas alifáticas são em sua maioria, líquidos de baixa viscosidade com odor característico e irritante, além de serem moléculas muito voláteis, que reagem através dos seus radicais livres de hidrogênio. Propiciam a cura à temperatura ambiente, tem baixo custo e são de fácil mistura com resinas.⁵

2.5 PARTÍCULAS

Por partículas, entende-se que são materiais que devem possuir aproximadamente a mesmas dimensões em todas as direções.¹⁹

Partícula podem ser adicionada em materiais para se ter uma melhora nas propriedades do material resultante ou então, é utilizado somente como enchimento, cujo objetivo é substituir parte do polímero por um material mais barato.^{19, 32}

Os materiais particulados quando adicionados em uma matriz para formar um material compósito podem ser classificados em dois tipos: materiais compósitos com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão.¹⁹

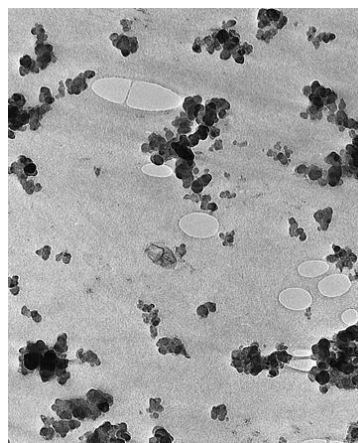
Por partícula grande, entende-se que esta não pode ser tratada a nível molecular, onde uma parte da força aplicada a matriz é transferida para a partícula. O aumento da resistência do material se dá através dessa transferência da força da matriz para a partícula, sendo então, muito importante a ligação interfacial entre a matriz e a partícula.¹⁹

Nos compósitos reforçados por dispersão as partículas são muito menores, da ordem de 0,01 e 0,10 μm e o aumento da resistência se dá através da diminuição do movimento das discordâncias.^{32, 33}

2.5.1 Materiais reforçados com partículas grandes

Um exemplo de material reforçado por partículas grandes é o concreto portland, que é composto de um agregado fino (areia), um agregado grosseiro (brita) e água. Neste caso, a brita pode ser considerado uma partícula grande que tem a função de enchimento, reduzindo assim o custo total do concreto produzido. Outro exemplo é o negro de fumo, onde partículas esféricas de negro de fumo são usadas como reforço no composto da face de rolamento de pneu de borracha sintética. A Figura 06 ilustra uma micrografia eletrônica de tal reforço.¹⁹

Figura 06: borracha sintética contendo negro de fumo. Ampliação de 80.000 X.



Fonte: Elaboração do autor.

2.6 FIBRAS

Fibras são materiais em que uma das dimensões é maior que a demais, ou seja, o comprimento é maior que a espessura do material.¹⁹

Fibras geralmente são adicionadas em matrizes poliméricas para efeito de reforço.³⁴

Em relação ao diâmetro e a natureza as fibra são classificada em uísqueres, fibra e arames. Os uísqueres possuem razão diâmetro-comprimento muito grandes e são monocristais muito finos e tem excepcional resistência devido de terem perfeição cristalina e estarem isentos de defeitos, porém sua utilização é restrita devido ao seu elevado custo de produção. As fibras podem ser amorfas ou policristalinas e são geralmente materiais cerâmicos ou poliméricos que possuem diâmetro relativamente pequenos. Já os arames possuem diâmetros relativamente grandes. Na Tabela 08 são apresentados o Limite de resistência à tração e o módulo elástico de exemplos desses três tipos de fibras.^{19, 34}

Tabela 08 - LRT e E de uísqueres, fibras e arames.

Material	LRT (GPa)	E (GPa)
uísqueres		
Óxido de alumínio	10 - 20	700 - 1500
Grafita	20	700
Fibras		
Aramida (kevlar 49)	3,6 – 4,1	131
Carbono	1,5 – 4,8	228 - 724
Arames		
Molibdênio	2,2	324
Tungstênio	2,89	407

Fonte: Elaboração do autor.

2.6.1 Fibras sintéticas

As primeiras fibras sintéticas que inicialmente eram obtidas através do petróleo e carvão mineral começaram a ser lançadas no fim do século XIX, porém foram desenvolvidas e aplicadas no século XX. Um exemplo disso é o náilon que foi desenvolvido em 1935, utilizado inicialmente em para quedas, posteriormente em meias e em vestuário em geral.³⁵

As fibras sintéticas apresentam uma vantagem sobre as fibras naturais, pois possuem maior resistência ao ataque de produtos químicos e do calor. Grande parte destas fibras caracteriza-se por uma baixa absorção de umidade, como o náilon que absorve menos de 4% comparado com fibras como a de algodão que absorve cerca de 8% de umidade relativa.^{35, 36}

Dentre as fibras sintéticas mais utilizadas estão a fibra de vidro, carbono e aramida.¹⁹

2.6.1.1 Fibra de vidro

Atualmente a fibra de vidro é uma das fibras sintéticas mais utilizadas como reforço de materiais compósitos, além de serem materiais amorfos e, possuírem um baixo coeficiente de expansão térmica, baixo custo e facilidade de processamento.^{37, 38}

Alguns dos objetivos principais da adição da fibra de vidro aos materiais compósitos são as melhorias nas propriedades mecânica do material, sendo que algumas delas são: o aumento na resistência à tração, rigidez e resistência à fluência.^{39, 40}

A fibra de vidro atualmente é utilizada na elaboração de materiais isolantes. Estas fibras possuem algumas vantagens como ser um material incombustível e possuir uma grande resistência.³⁷

Comparado à fibra de carbono a fibra de vidro é tão boa quanto, ou até melhor, isso dependendo da aplicação, lembrando sempre que a fibra de vidro é de duas a seis vezes mais barato quando comparada à fibra de carbono.^{38, 40}

Existem diversos tipos de fibra de vidro, entre elas podemos destacar as do tipo E e as do tipo S que apresentam as características mostradas na Tabela 09.^{19, 39, 40}

Tabela 09 - Características das fibras de vidro tipo E e tipo S.

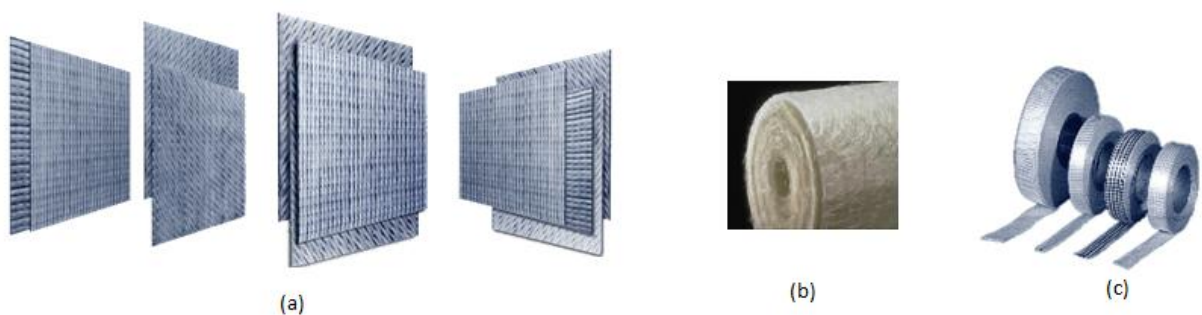
Fibra de vidro	E (GPa)	LRT (GPa)	Deformação na ruptura (%)	Características
Tipo E	72	2,4	3,0	. baixo preço . grande resistência ao impacto . bom isolante
Tipo S	88	3,4	3,5	. melhores propriedades mecânicas

.utilizadas em barcos de
regata e lanchas de corrida

Fonte: Elaboração do autor.

As fibras de vidro podem ser comercializadas em tecidos unidirecionais, biaxiais, triaxiais, quadriaxiais, em mantas (fios unidos por um ligante), tapetes e fitas. Algumas desses tipos de fibras de vidro são ilustrados na Figura 07.^{39, 40}

Figura 07 - Tipos de fibra de vidro: a) tecidos; b) manta; c) tapetes e fitas.



Fonte: Elaboração do autor.

2.6.1.2 Fibra de carbono

Fibra de carbono é constituída por mais de 90% de carbono e filamentos que são produzidos pela pirólise da poliacrilonitrila (PAN), piche ou raíom. Possuem elevada resistência à tração, módulo de elasticidade extremamente elevado e baixa massa específica quando comparada com outros materiais de engenharia, sendo assim utilizadas em situações críticas envolvendo redução de massa, tais como varas de pescar, tacos de golfe, carcaças de motores a jato, componentes estruturais de aeronaves, etc.^{2, 41}

Além da resistência e rigidez, as fibras de carbono possuem excelente resistência à fadiga, amortecimento de vibrações, resistência térmica. O que ainda restringe a sua utilização em grande parte dos materiais é o seu alto custo de produção.^{19, 42}

Existem diversos tipos de fibra de carbono, entre elas a do tipo HS (alta resistência), IM (módulo intermediário), HM (alto módulo) e UHM (super módulo).¹⁹

Na Tabela 10, são apresentadas algumas propriedades das fibras de carbono HS e HM.¹⁹

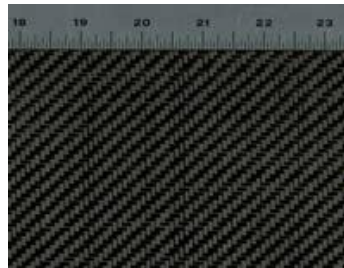
Tabela 10 - propriedades de fibras de carbono HS e HM.

Fibra de carbono	E (GPa)	Tensão de ruptura (GPa)	Deformação de ruptura (%)
HS	297	4,1	1,4
HM	520	2,1	0,4

Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 08 ilustra um tecido feito de fibra de carbono.⁴¹

Figura 08 - tecido feito de fibra de carbono.



Fonte: Elaboração do autor.

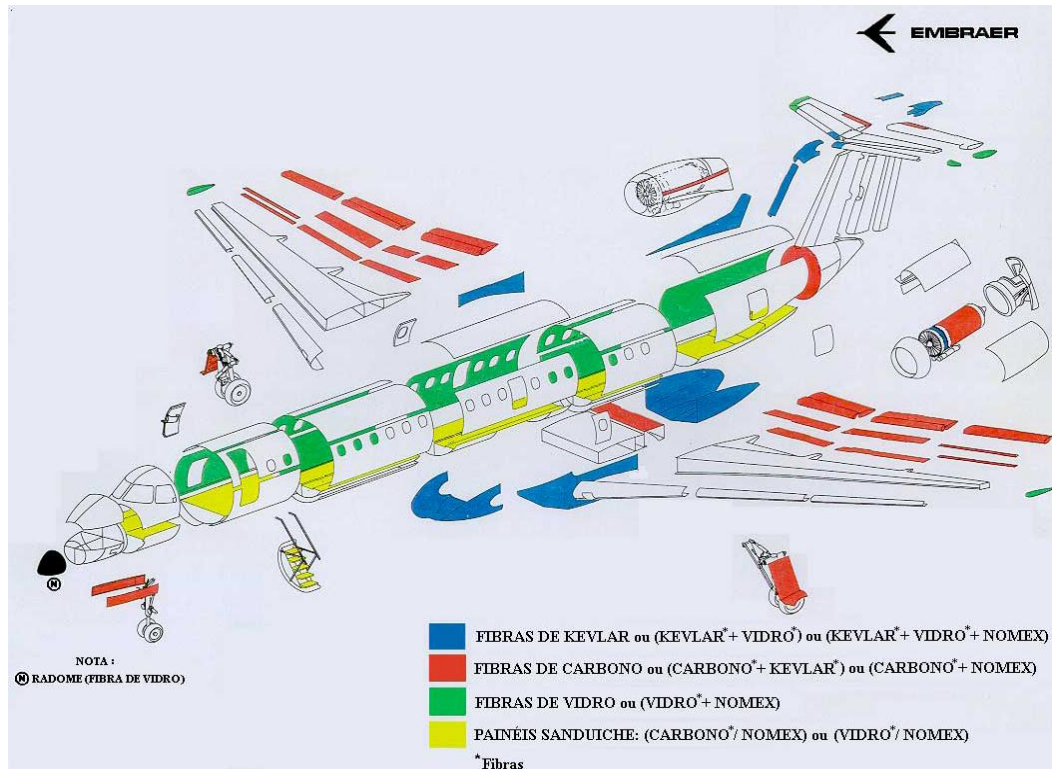
2.6.1.3 Fibra de aramida

Introduzidos em materiais compósito por volta de 1970, as fibra de aramida, é uma fibra de alta resistência à tração e alto módulo elástico. Existem variedades de fibras aramidas cujos nomes comerciais para os dois mais comuns são Kevlar e Nomex. A fibra de kevlar se divide em várias classes com diferentes propriedades mecânicas, onde as mais usadas são o Kevlar 49 e o Kevlar 29.^{19, 43}

Outras características dessa fibra são sua alta resistência ao impacto, resistência à fluência e à falha por fadiga. A aplicação mais comum dessas fibras é em materiais compósitos que incluem produtos balísticos (coletes a prova de bala), artigos esportivos, e principalmente, em componentes estruturais de aeronaves para fins militar e civil, que

antigamente eram construídos com ligas de alumínio, titânio e aços especiais. Elas vem sendo hoje, substituídas por estruturas de compósitos avançados. Alguns exemplos desses componentes são flapes, leme, carenagens, empenagens, cone de cauda, tanques de combustíveis os quais são ilustrados na Figura 09.^{7, 25, 42}

Figura 09 - Aeronave BEM-145 mostrando as partes fabricadas em compósitos avançados.



Fonte: Elaboração do autor.

A principal aplicação do Kevlar 29 são em coletes à prova de bala e o Kevlar 49 é muito utilizado em plásticos como reforço na indústria aeroespacial e automobilística. O Kevlar 49 tem as seguintes propriedades: módulo de elasticidade de 124 GPa, tensão de ruptura de 2,8 GPa e deformação de ruptura de 2,5%.^{19, 42}

2.6.2 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 se prioriza a busca por novos materiais que não destruam nossas reservas ambientais.^{44, 45}

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 terem um baixo custo, melhoram muitas propriedades quando misturadas em polímeros, podendo trazer desenvolvimento para muitas regiões.^{44, 46}

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 e, 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.^{45, 47, 48}

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 poliméricos.^{47, 48}

São muitas as vantagens do uso de fibras naturais em compósitos, onde pode se citar algumas:^{47, 48, 49}

- a) são matérias primas renováveis e ilimitadas;
- b) 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;
- c) são de fácil processamento quando comparadas com fibras sintéticas, que causam grande desgaste ao maquinário envolvido, encarecendo o processo;
- d) apresentam uma forma de renda para a população rural, evitando o fluxo do campo para a cidade, o que é verificado principalmente nas regiões norte e nordeste do país;
- e) não são tóxicas e podem ser incineradas.

Para efeito de comparação, a Tabela 11 apresenta algumas propriedades de algumas das principais fibras naturais.^{30, 45, 46, 47, 49}

Tabela 11 - Propriedades das principais fibras naturais.

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

Fonte: Elaboração do autor.

2.6.2.1 Fibra 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 econômico.⁵⁰

A camada externa do fruto, conhecida como exocarpo apresenta grande potencial de uso em compósitos de matriz polimérica, pois tem resistência mecânica suficientemente elevada para substituir materiais para a construção civil, tais como painéis de gesso, aglomerados. Além disto, na indústria automobilística está sendo muito usada em peças do revestimento interno de veículos.^{50, 51}

O único ponto crítico da utilização da fibra destes materiais é a pouca adesão à matriz polimérica, pois suas superfícies apresentam rugosidades na forma de saliências e reentrâncias.⁵¹

A Figura 10 ilustra fibras de coco após secagem ao ar livre.⁵⁰

Figura 10 - Fibras de coco após secagem ao ar livre



Fonte: Elaboração do autor.

2.6.2.2 Fibras de Sisal

O sisal é uma planta originária do México (Yucatán) sendo cultivada no Brasil desde 1903 e em outros países, tais como Filipinas e Índia, sendo na maioria países tropicais.⁵²

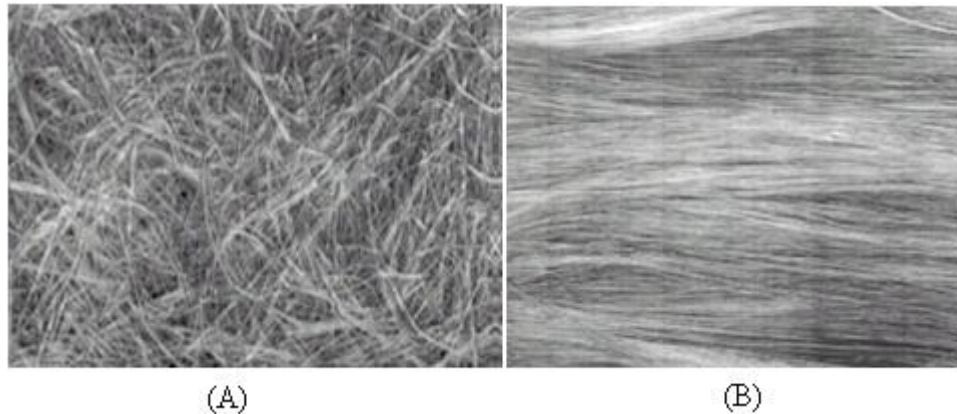
As fibras de sisal (Figura 11) é uma das mais utilizadas dentre as fibras naturais, sendo considerada uma das fibras vegetais mais duras do mundo e são, utilizadas por mais de metade da produção total de fibras têxteis. As fibras de sisal são extraídas da *Agave sisalina*, uma planta típica da região nordeste do Brasil (Figura 12), principalmente nos estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte, região semi-árida e de solo pobre.^{53, 54}

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 naturais.^{55, 54, 56, 57}

Estudos feitos com compósitos epóxi/sisal revelam que a incorporação de fibras de sisal a matriz epoxídica gera produtos rígidos e resistente.^{58, 59}

Figura 11 - Fibras de sisal. (A) Orientadas aleatoriamente; (B) Orientadas unidirecionalmente.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 12 - Plantação de sisal (*Agave sisalina*).



Fonte: Elaboração do autor.

2.6.2.3 Fibra de curauá

Dentre as fibras com grande aplicação em compósitos poliméricos, destaca-se o curauá (Figura 13) de nome científico *Ananas erectifolius*, que é cultivada às margens do rio Amazonas e, que apresenta como principal característica a sua alta resistência e baixa densidade.⁶⁰

Essas fibras já foram testadas na produção de capacetes para ciclistas, provocando um aumento no módulo de elasticidade e uma diminuição na deformação na ruptura.⁴

A fibra de curauá já era antigamente utilizada pelos indígenas 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 Volkswagen iniciou o seu uso há 10 anos, 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 Volkswagen no Brasil empregam fibras de curauá em seus componentes.^{60, 61}

Para suprir a necessidade das indústrias automobilísticas e têxteis, teria-se que produzir mil toneladas de fibra por mês, o que apresenta 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 região.^{61, 62}

Figura 13 - Fibras de curauá.



Fonte: Elaboração do autor.

2.7 Cana-de-açúcar

Hoje o bagaço de cana-de-açúcar é o principal resíduo do agronegócio brasileiro, sendo que uma tonelada de planta usada para fazer etanol produz, em média, 140 kg de bagaço.^{63, 64}

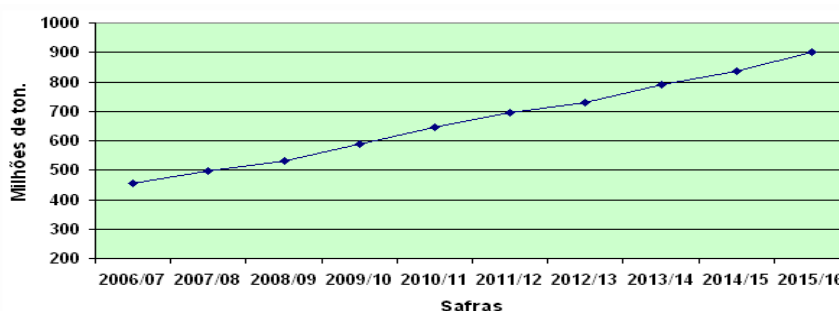
O bagaço de cana-de-açúcar é obtido pelo esmagamento da cana em estruturas chamadas moendas. Depois de passar por estes cilindros metálicos (moendas), o bagaço é utilizado como combustível nas usinas e destilarias de todo os setores produtivos para produção de energia para a própria indústria, sendo que, em muitas destilarias, o excedente é vendido para os setores de energia para abastecimento de cidades. O bagaço de cana-de-açúcar também é utilizado como ração animal, produção de papel, recapeamento de asfalto, etc. Recentemente, pesquisadores da UFRJ desenvolveram um processo para transformar o

bagaço de cana-de-açúcar em fibra de carbono, o que pode gerar boas oportunidades, pois o Brasil ainda não produz fibra de carbono.^{14, 65, 66}

Apesar de toda essa utilização do bagaço, na maioria das destilarias, há um excedente do mesmo, que se armazenado incorretamente, pode causar sérios prejuízos ao meio ambiente.

Com a crescente demanda de açúcar pelos Estados Unidos e União Européia e, com uma demanda interna, tanto de álcool (carros bicompostíveis) 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. Em 2010, 5% de toda a energia elétrica produzida pelo Brasil vinha da queima do bagaço de cana-de-açúcar. Na Figura 14 é mostrada a estimativa da produção brasileira de cana-de-açúcar no período de 2006/2007 a 2015/2016.^{14, 64, 65, 66}

Figura14 - Estimativa da produção brasileira de cana-de-açúcar no período 2006/07 a 2015/16.



Fonte: Elaboração do autor.

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.⁶⁵

Além desses, Goiás é o quarto maior produtor de cana da região centro-sul, mas foi a que apresentou uma maior taxa de expansão nos últimos anos.⁶⁶

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 de matérias primas para produção de fibras que, além de barata, seja auto-sustentável.^{63,}

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 para contribuírem para a biodegradação e a renovação do ciclo ecológico, por possuírem baixa densidade e, possibilitarem a redução de custos na fabricação de compósitos, pois são subprodutos agrícolas amplamente disponíveis, visto que são fontes renováveis, não-abrasivas e moldáveis.^{14, 65}

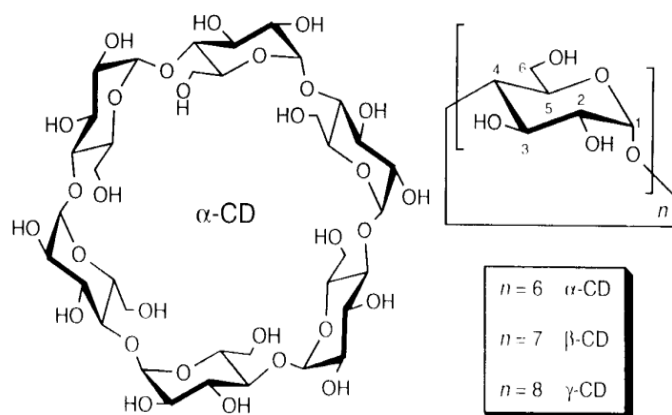
A viabilidade técnica da produção desses compósitos já está sendo amplamente aproveitada em outros países, tais como Cuba, Colômbia, Argentina e Rússia para a produção de painéis que apresentam, entre outras características, beleza estética, facilidade de usinagem e boa colagem na montagem de peças de móveis.^{68, 69}

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% é composto de lignina. Essas fibras apresentam diâmetros que variam entre 0,2 a 0,4mm.^{15, 70}

2.8 CICLODEXTRINAS

As ciclodextrinas (CDs) são carboidratos compostos de unidades de glicose (α -D-glucopirranose) agregadas por ligações tipo α -1,4. É possível obter ciclização de seis, sete ou oito unidades de glicose por meio da modificação enzimática (Figura 15), originando assim a α , β e γ -CD respectivamente.^{71, 72, 73}

Figura 15 - Representação da estrutura química da ciclodextrina.



Fonte: Elaboração do autor.

Esta ciclização é feita pela enzima ciclodextrina glucanotransferase (CGTase), sintetizada principalmente do *Bacillus macerans*, além de outros. A CGTase apresenta a propriedade de transformar a cadeia linear de amido em moléculas cíclicas.^{9,74}

A ciclodextrinas apresentam cavidade interna hidrofóbica, mas externamente são hidrofílicas. Elas têm a propriedade de formar complexos de inclusão com uma variedade de substâncias, mudando as suas características físicas e químicas (Tabela 12). O aumento constante da aplicação da CD nas indústrias de cosméticos, alimentos, farmacêuticas, produtos agroquímicos e plásticos, justifica a importância desta.^{72, 75}

Um dos vários efeitos de encapsulação de compostos de CDs é a proteção contra oxidação, degradação pela luz, calor, perdas por volatilidade e o aumento de solubilidade de produtos fármacos.^{10, 76}

Estudos realizados sobre a toxicidade da ciclodextrina em ratos e cachorros, durante 52 semanas indicaram efeito não tóxico ao nível de 12.500 ppm em ratos (equivalente a 654 ou 864 mg/Kg/dia para machos e fêmeas, respectivamente) e 50.000 ppm em cachorros (equivalente a 1831 ou 1967 mg/Kg/dia para machos e fêmeas, respectivamente).^{73, 77}

A Tabela 12 relaciona algumas dessas propriedades físico-químicas e toxicológicas dos três tipos de ciclodextrinas.⁷⁵

Tabela 12 - Propriedades físico-químicas e toxicológicas das ciclodextrinas.

	α -CD	β -CD	γ -CD
Unidades de glicose	6	7	8
Peso molecular	972 daltons	1135 daltons	1297 daltons
Solubilidade aquosa (25 °C)	14,5%	1,85%	23,2%
Diâmetro da cavidade	4,7-5,3 Å	6,0-6,5Å	7,5-8,3Å
Volume da cavidade	174 Å ³	262 Å ³	427 Å ³
Forma cristalina	hexagonal	monoclínica	quadrada
Temperatura de fusão	250-260 °C	255-265 °C	240-245 °C
Toxicidade	Não existem restrições de uso	Tóxica por via parenteral	Não existem restrições de uso

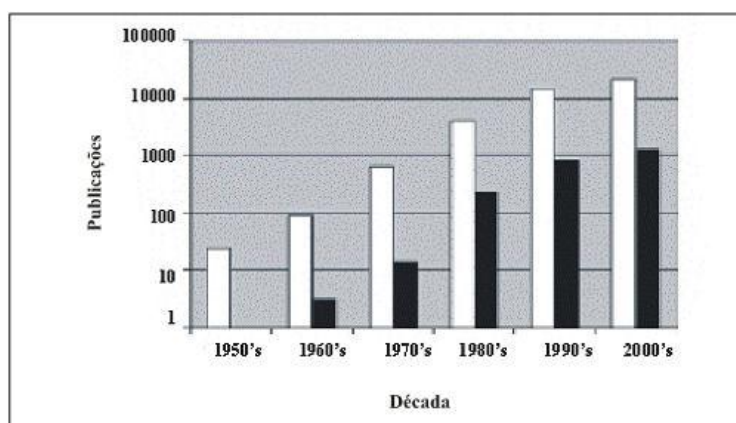
Fonte: Elaboração do autor.

A fécula e o farelo de mandioca são substratos em potenciais para a produção de CDs, possuindo 95% e 60% de amido, respectivamente. As principais fecularias do Brasil estão concentradas nos Estados do Mato Grosso do Sul, São Paulo e Paraná.^{74, 76}

Dentro deste contexto, o etanol também pode ser utilizado na produção de CDs, possuindo várias vantagens como: ser praticamente inofensivo, poder ser evaporado e reutilizado, além do fato de que sua presença durante o processo de produção previne contaminações microbianas e reações hidrolíticas. Além disso, o Brasil é responsável por um quarto da produção mundial de cana-de-açúcar, sendo a principal fonte de etanol atualmente.^{73, 77}

Foram registrados até março de 2007, 39.679 publicações e patentes referentes às ciclodextrinas (Figura 16). Além de 1.000 artigos e resumos produzidos anualmente, grande parte dedicada a aplicações farmacêuticas.^{75, 77}

Figura 16 - Número de publicações relacionadas com as ciclodextrinas (barras brancas) e aplicações farmacêuticas envolvendo solubilização (barras pretas).



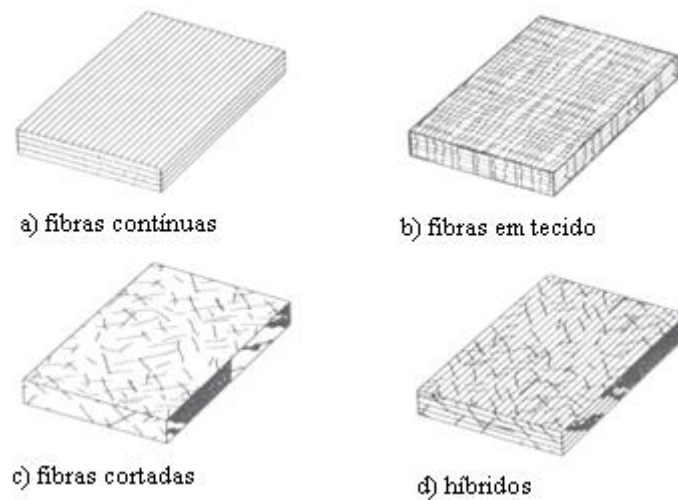
Fonte: Elaboração do autor.

2.9 MATERIAIS COMPÓSITOS

Materiais compósitos são dois ou mais materiais combinados fisicamente (sem que haja reação química) em escala macroscópica para formar um novo material. Os materiais compósitos se dividem em compósitos laminados, particulados e fibrosos. Os laminados constitui-se de camadas com pelo menos 2 materiais diferentes, as quais são 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.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 17.^{20, 32}

Figura 17 - Diferentes tipos de compósitos: (a) Fibras contínuas; (b) Tecido; (c) Fibras cortadas; (d) Híbridos.

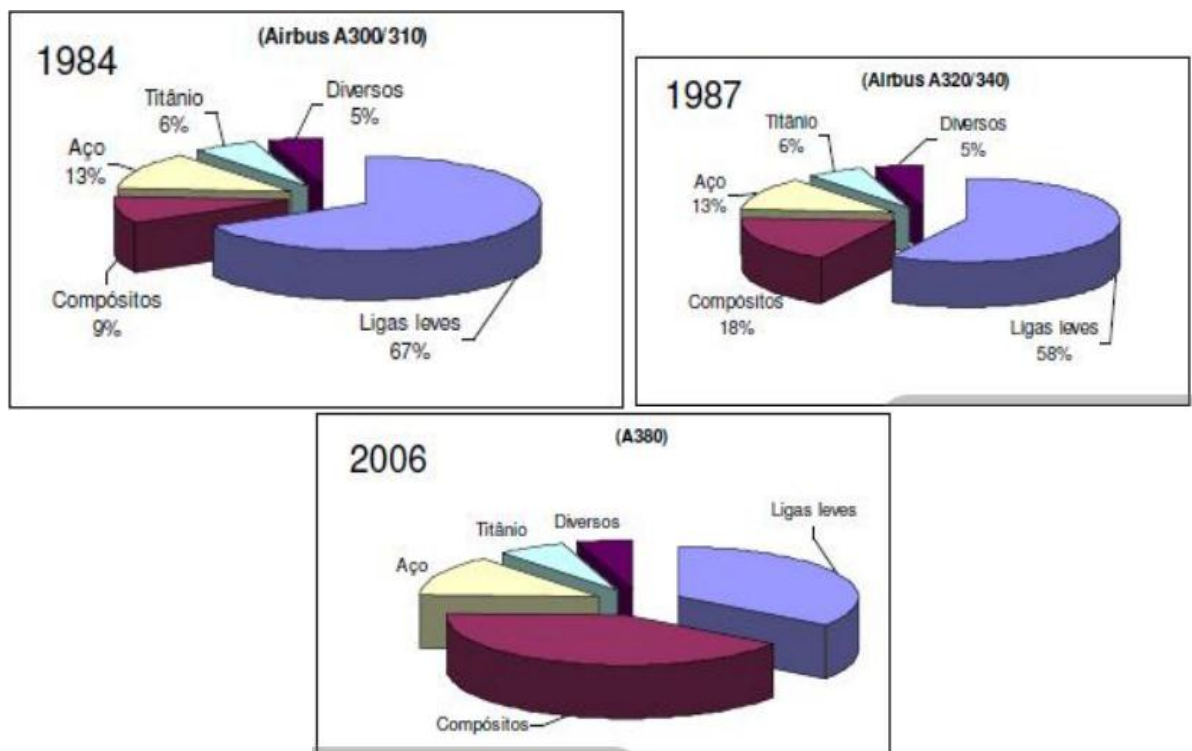


Fonte: Elaboração do autor.

O uso desses materiais não é recente, pois as primeiras aeronaves tinham em sua estrutura partes de madeira, que formam um compósito natural. Porém, a produção de materiais compósitos sintéticos 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.^{29, 32, 78}

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 18 ilustra o avanço na aplicação de materiais compósitos em um Airbus em 1984, 1987 e 2006.^{2, 15, 19, 78}

Figura 18 - O aumento do uso de materiais compósitos no Airbus.



Fonte: Elaboração do autor.

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 viabilizados quando

comparados com outros materiais. As Tabelas 13 e 14 indicam claramente as vantagens dessas fibras usadas como compósitos quando comparados com o alumínio.^{7, 19, 20, 29}

Tabela13 - Custo de produção de lanchas de patrulha do alumínio e fibra de vidro com kevlar.

	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

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela14 - Peso estrutural de Lanchas de Patrulha construídas com alumínio e fibra de vidro com kevlar.

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

Fonte: Elaboração do autor.

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, 29, 32}

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 foguetes.^{26, 32}

Para o setor de transportes, a tendência mundial mostra que a indústria automotiva será a maior usuária de compósitos poliméricos.²³

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. 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 mar.^{15, 20}

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 capacitados.^{23, 26}

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, baixo custo 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.^{15, 20}

2.10 ENSAIOS DE TRAÇÃO

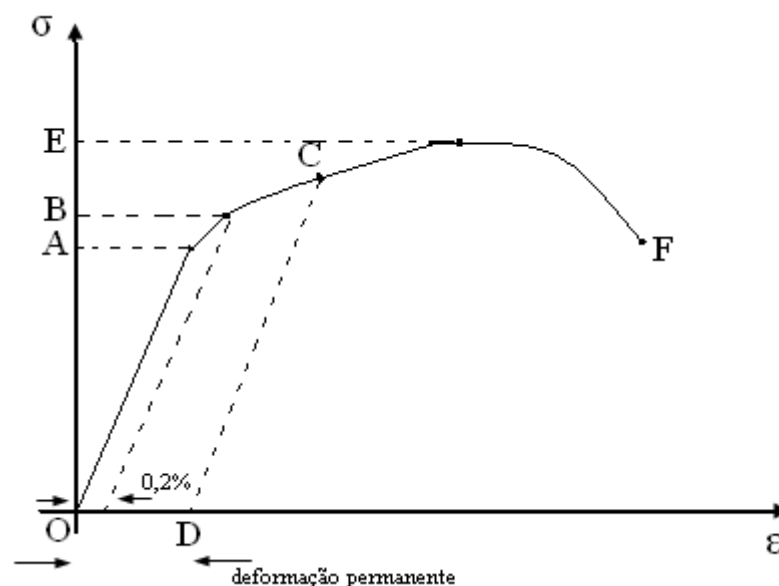
O ensaio mecânico de tração é o mais usado para caracterização mecânica dos materiais, por ser um ensaio simples e de fácil execução. Diversas propriedades mecânicas podem ser obtidas por meio deste ensaio, tais como a resistência à tração (σ), o módulo de elasticidade, a resistência à propagação de trincas e deformação (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 um devido a modificação de um 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 haja a necessidade para que estes sejam padronizados.^{79, 19, 21}

A aplicação de uma força num corpo sólido promove uma deformação do material na direção do esforço que tende a tracioná-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, a qual é representada na Figura 19, e pode ser obtida diretamente pelo ensaio.^{19, 80}

A uniformidade de deformações termina no momento em que é atingido o valor máximo de carga suportada pelo material, quando começa a aparecer o fenômeno da estricção ou diminuição da secção do corpo de prova, que é presenciado em metais com certa ductilidade, o que, nos polímeros termorrígidos, em geral, não é presenciado. O corpo de prova é fixado numa máquina de ensaio que aplica esforços na sua direção axial (esforços crescentes), onde são medidas as deformações correspondentes às tensões aplicadas.^{32, 80}

Figura 19 - Gráfico tensão x deformação.



Fonte: Elaboração do autor.

2.10.1 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).¹⁹

Ao aplicar uma força (F) normal à secção transversal de uma barra, cuja a área da 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 1:¹⁹

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

A sua unidade é dada por uma força dividida por unidade de área, que no Sistema Internacional, chama-se Pascal (Pa).¹⁹

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 por:¹⁹

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

A deformação é uma grandeza adimensional.¹⁹

Através do ensaio de tração, pode-se construir um gráfico tensão-deformação com as medidas de carga (ou tensão) e da deformação que cresce continuamente até o fim do ensaio (Figura 19). No início da deformação, o gráfico é linear, apresentado pela equação:⁸⁰

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

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). Este módulo corresponde a capacidade de um corpo resistir a uma deformação axial.⁸⁰

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, que é ilustrado na Figura 19 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 19 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, o qual é representando por 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 19), 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 19) e o Limite de Resistência à Tração (ponto F da Figura 19).⁸⁰

2.10.2 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, a qual é representada na Figura 21, ou pela expressão:⁸¹

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

onde σ_P representa a tensão calculada no limite de proporcionalidade.⁸¹

2.10.3 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.⁷⁹

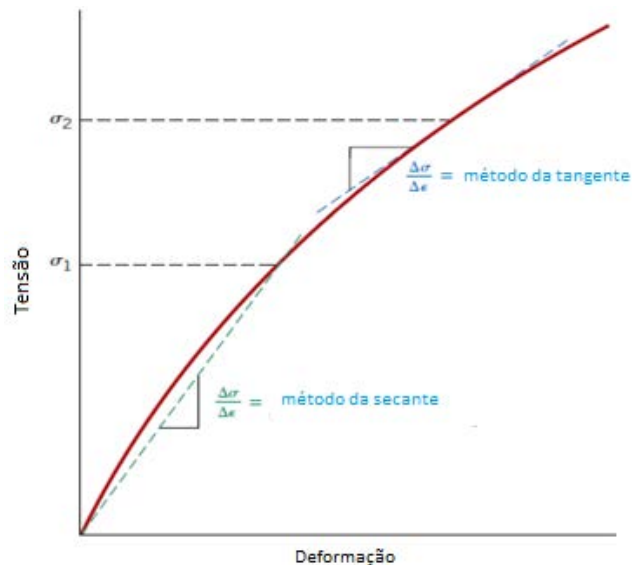
2.10.4 Módulo de elasticidade ou Young (E)

O módulo de elasticidade ou de Young é a medida da rigidez do material, ou seja, a capacidade do material resistir à deformações quando solicitado axialmente. 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, logo, mais rígido será o material. Há duas maneiras de se medir o módulo elástico em uma curva tensão versus deformação: pelo método da tangente e pelo método da secante.¹⁹

O método da secante consiste em traçar uma reta da origem até um ponto qualquer da região elástica do material e, através desta reta, calcular sua tangente, como ilustra a Figura 20.⁸⁰

O método da tangente consiste em traçar uma tangente em qualquer ponto do gráfico na região elástica e, através desta reta, calcular sua tangente, como ilustra a Figura 20.¹⁹

Figura 20 - Determinação do módulo elástico através do método da secante e da tangente.



Fonte: Elaboração do autor.

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

Em materiais que apresentem defeitos, bolhas e, entalhes, ocorrem uma grande concentração de tensões, que pode ocasionar o rompimento do material quando este está submetido a um esforço de propagação de trincas internas. Esse rompimento vai depender da tensão aplicada, do tamanho da deformidade e da natureza do material.³²

Uma importante propriedade é a habilidade de um material resistir à fratura quando uma trinca está presente, sendo que esta é chamada de resistência à propagação de trincas (K_{IC}).³²

Os ensaios de resistência à propagação de trincas são frequentemente realizados em materiais frágeis. Neste ensaio é feita uma trinca no material a ser ensaiado, 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 equação:¹⁸

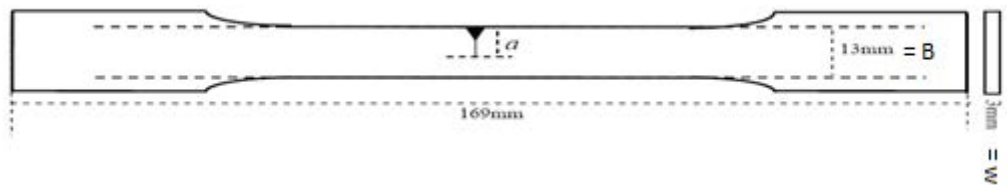
$$K_{IC} = Y\sigma_0 a^{1/2} \quad (5)$$

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

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

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 21.¹⁸

Figura 21 - Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de K_{IC} .



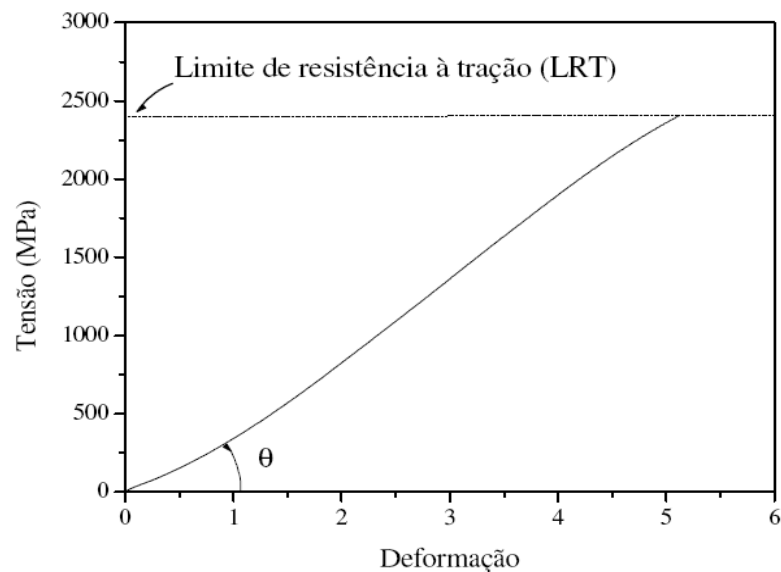
Fonte: Elaboração do autor.

2.10.6 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 cerâmicos.¹⁸

A Figura 22 ilustra um gráfico de ensaio de tração de um polímero termorrígido, tal como o epóxi.¹⁹

Figura 22 - Exemplo de uma curva tensão versus deformação obtida através de um ensaio mecânico de tração.



Fonte: Elaboração do autor.

Através da Figura 22, 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 inexistente.¹⁹

Os polímeros termorrígidos apresentam elevado módulo de elasticidade e baixa alongação na ruptura quando comparados com polímeros termoplásticos ou metais. Por não atingirem a região plástica, esse tipo de polímero é dito como frágil.¹⁹

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, etc.¹⁸

2.11 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.^{18, 19}

A MEV, ao contrário do microscópio ótico, que usa a luz para a formação da imagem, utilizam elétrons, obtendo uma alta resolução na imagem.¹⁹

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 amostras.¹⁹

2.12 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 calorífica.¹⁸

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, o qual é obtido através da transferência deste fluxo para as porta amostras da amostra e referência.¹⁸

Um outro tipo de DSC é o controlado por compensação de potência, no qual a amostra e a referência funcionam como um calorímetro, onde suas temperaturas são equalizadas. É feito um registro da quantidade de calor requerida para manter estas temperaturas iguais em função do tempo ou da temperatura de aquecimento.¹⁸

O DSC é aplicado para medir temperatura de transição vítrea, fusão, cristalização; reações de cura e capacidade calorífica de materiais.¹⁸

2.13 TERMOGRAVIMÉTRIA (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, bem como dados sobre a sua oxidação, combustão, etc.¹⁸

Este ensaio pode ser realizado em diferentes atmosferas gasosas, com diferentes massas das amostras e diferentes taxas de aquecimento.¹⁸

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS FIBRAS DE CANA DE AÇÚCAR

O bagaço de cana de açúcar utilizado (cedidas pela Usina Santa Adélia – Pereira Barreto/SP), o qual é apresentado na Figura 23 apresentava 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).

Figura 23 - Bagaço de cana de açúcar.



Fonte: Elaboração do autor.

Com a ajuda de um processador, o bagaço de cana de açúcar seco foi desmedulado e triturado por aproximadamente 30 minutos, em intervalos de 5 minutos para se evitar o superaquecimento do processador. Nesses intervalos, o bagaço foi separado em tamanhos compreendidos entre 0,50 a 2,00 mm, 0,21 a 0,50 mm e menores que 0,21 mm, como ilustra a Figura 24. O método de separação utilizado foi o peneiramento manual com graduação de 0,50 mm a 2,00 mm, 0,21 mm a 0,50 mm e menor que 0,21 mm. Depois de separados os tamanhos, estes foram armazenados em recipientes adequados e guardados até a preparação do compósito.

Figura 24 - Bagaço de cana de açúcar separado, da esquerda para a direita: de 0,50 a 2,00 mm, de 0,21 a 0,50 mm e menores que 0,21 mm, respectivamente.



Fonte: Elaboração do autor.

Posteriormente, com a ajuda de um sistema soxhlet, o bagaço foi tratado com água destilada a 100⁰C por 24 horas, como ilustrado na Figura 25. O objetivo desse processo foi a retirada de sólidos dissolvidos e sacarose.

Figura 25 - Esquema montado para o tratamento das fibras com água destilada.



Fonte: Elaboração do autor.

O procedimento adotado anteriormente para a extração de sólidos solúveis e açúcares, foi escolhido a partir de resultados de trabalhos anteriores.^{4, 15}

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 da Maxepóxi Ind e com Ltda.

O agente de cura utilizado é uma amina alifática, contendo quatro grupos aminos em sua estrutura, chamado de trietilenotetramina TETA e, 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 à temperatura ambiente. Além do baixo custo, o TETA também apresenta a vantagem de ser um bom diluente, devido à sua baixa viscosidade.

3.3 CICLODEXTRINA

Como intuito de tentar reduzir a propagação de trincas no compósito, foi utilizada a ciclodextrina. A ciclodextrina é do tipo β pois esta é produzida por farelo de mandioca e etanol, para os quais os Estados de Mato Grosso do Sul e São Paulo tem grande produção, como descrito anteriormente.

Além do mais, trabalhos anteriores mostram que a adição de ciclodextrina em epóxi/teta apresenta um significativo aumento no K_{IC} .

As composições utilizadas (1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15%) de ciclodextrina foram escolhidas analisando trabalhos anteriores, onde o melhor resultado de K_{IC} foi obtido com a adição de 5% de ciclodextrina, sendo que porcentagens inferiores a esta, não foram analisadas.

3.4 COMPOSIÇÕES DOS COMPÓSITOS

A resina epoxídica (DGEBA/TETA) foi misturada ao bagaço de cana de açúcar, em porcentagens de 2,5%, 5%, 7,5% e 10% em massa de bagaço. Este processo foi repetido para os três tamanhos, compreendidos entre 0,50 e 2,00 mm, de 0,21 a 0,50 mm e menores que 0,21 mm. 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%.

A ciclodextrina tipo beta foi adicionada a resina epoxídica em porcentagens de 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15% em massa. Percebeu-se, que fica impossibilitada uma mistura contendo mais que 15% em massa de ciclodextrina β , pois a viscosidade da mistura fica alta, a ponto de a mistura não conseguir tomar a forma do molde do corpo de prova.

Para efeito de comparação e adoção de um modelo de controle, 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 em temperatura ambiente.

3.5 PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES E CORPOS DE PROVA

Em um recipiente de alumínio adequado (Figura 26), 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 substâncias nociva à saúde. Com a ajuda de um bastonete, a mistura foi realizada durante aproximadamente 1 minuto para, logo em seguida, ser adicionado bagaço de cana-de-açúcar nas porcentagens e tamanhos descritos anteriormente.

Figura 26 - Recipiente utilizado para realizar as misturas.



Fonte: Elaboração do autor.

Para transferir o conteúdo contido no recipiente para o molde (Figura 27), esperou-se aproximadamente 1 minuto, a fim de minimizar os efeitos dos micro vazios que ficam retidos

nas extremidades das fibras. Assim a mistura fibra/DGEBA/TETA foi adicionada ao molde. E onde ficou até que a cura se completasse. Este processo ocorreu durante um tempo de 4 a 5 horas. Posteriormente, as amostras foram retiradas e armazenadas em um ambiente seco a temperatura ambiente até serem utilizadas nos ensaios. As amostras depois de preparadas estão ilustradas nas Figuras de 28 a 32, onde são separadas nas porcentagens descritas anteriormente.

Figura 27 - Molde utilizado para a preparação do corpo de prova para o ensaio de tração.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 28 - Corpo de prova contendo apenas a resina epoxídica com o agente de cura.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 29 - Corpos de prova com 2,5% de bagaço de cana de açúcar com tamanhos de 0,50 a 2,00 mm, de 0,21 a 0,50 e menores que 0,21 mm, respectivamente.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 30 - Corpos de prova com 5% de bagaço de cana de açúcar com tamanhos de 0,50 a 2,00 mm, de 0,21 a 0,50 e menores que 0,21 mm, respectivamente.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 31 - Corpos de prova com 7,5% de bagaço de cana de açúcar com tamanhos de 0,50 a 2,00 mm, de 0,21 a 0,50 e menores que 0,21 mm, respectivamente.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 32 - Corpos de prova com 10% de bagaço de cana de açúcar com tamanhos de 0,50 a 2,00 mm, de 0,21 a 0,50 e menores que 0,21 mm, respectivamente.



Fonte: Elaboração do autor.

O procedimento adotado para confecção dos corpos de prova contendo epóxi/TETA/ciclodextrina foi o mesmo adotado para o de epóxi/TETA/bagaço. A Figura 33 ilustra os corpos de provas contendo 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15% de ciclodextrina em massa.

O molde foi revestido em sua base inferior com alumínio e com fluido desmoldante Chamlease Chl-44 nas laterais em contato com o material a ser moldado.

Figura 33 - Corpos de provas contendo 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15% de ciclodextrina e massa, da esquerda para a direita.



Fonte: Elaboração do autor.

Para a realização do ensaio de K_{IC} , foi induzida uma trinca nos corpos de provas citados acima, segundo a norma ASTM E399 (1990).

3.6 ENSAIOS MECÂNICOS

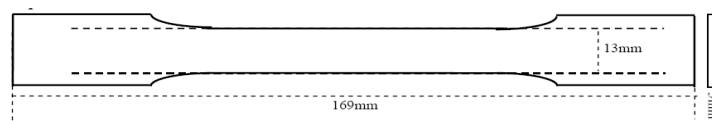
Os compósitos foram ensaiados a temperatura ambiente ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$). O ensaio de tração, para a obtenção do E e LRT foi realizado segundo a norma internacional ASTM E399 (1990), com uma velocidade de 1 mm/min em um máquina de ensaio de tração da Pantec (Figura 34) com célula de carga de 20 kN, utilizando corpo de prova com as dimensões referentes a norma ASTM E399 (Figura 35).

Figura 344 - Máquina utilizada para o ensaio de tração (Pantec).



Fonte: Elaboração do autor.

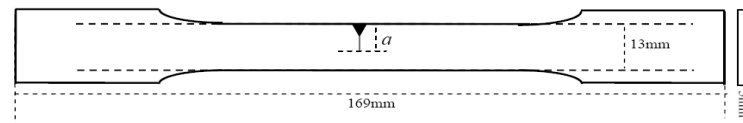
Figura 355 - Formato dos corpos de prova utilizados para o ensaio de tração.



Fonte: Elaboração do autor.

Para a determinação do K_{IC} , foi utilizado a norma ASTM E399 (1990) por tração. Uma trinca foi induzida no corpo de prova utilizando-se serras e lâminas, conforme ilustrado na Figura 36. A máquina utilizada para o ensaio de K_{IC} foi a mesma que a do ensaio de tração.

Figura 36 - Formato dos corpos de prova utilizados para o ensaio de K_{Ic} .



Fonte: Elaboração do autor.

Nos cálculos dos resultados, foram utilizadas no mínimo 4 medidas de cada propriedade mecânica. Ambos os ensaios foram realizados na Universidade Católica Dom Bosco, no Laboratório de Metrologia.

3.7 ENSAIOS TÉRMICOS

Depois de feitos os ensaios mecânicos, os corpos de provas foram ralados com o auxílio de uma faca para se obter um pó o qual se utilizou para fazer os ensaios térmicos de DSC e TGA que foram realizados no Departamento de Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. A Figura 37 ilustra o pó obtido através de uma amostra contendo 2,5% de fibra de cana-de-açúcar.

As amostras foram divididas em 6 frascos, contendo epóxi puro, epóxi/fibra de cana-de-açúcar 2,5%, epóxi/fibra de cana-de-açúcar 5%, epóxi/fibra de cana-de-açúcar 7,5%, epóxi/fibra de cana-de-açúcar 10% e epóxi/ciclodextrina beta.

Figura 37 - Amostra de fibra de cana-de-açúcar para a realização dos ensaios DSC e TGA.



Fonte: Elaboração do autor.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada utilizando-se o aparelho da Ta Instruments DSC-Q20. A análise foi realizada através de uma única etapa de aquecimento contínuo, seguindo a norma para ensaios térmicos, com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min, na faixa de 0° C a 500° C para amostras sem tratamento, e também com tratamento de pós-cura. A Figura 38 ilustra o equipamento utilizado para esse ensaio.

Figura 38 - Equipamento DSC-Q20 Ta Instruments do laboratório de química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.



Fonte: Elaboração do autor.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando-se o aparelho da TA Instruments TGA Q50 V20.10 Build 36. A análise foi realizada aquecendo-se a amostra de 25 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A Figura 39 a seguir ilustra o equipamento para análise termogravimétrica do laboratório de química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

Figura 39 - Equipamento TGA Q50 V20.10 Build 36.



Fonte: Elaboração do autor.

3.8 ENSAIO DE 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 - Scanning Electron Microscopy, modelo LS15, marca: (ZEISS 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 feixe de aproximadamente 100 μ A. A ampliação foi de 40, 100 e 1000X. As microscopias foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS). A Figura 40 abaixo ilustra o equipamento utilizado.

Figura 40 - Electron Microscopy, modelo LS15, marca: (ZEISS Germany).



Fonte: Elaboração do autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COMPÓSITOS

O tamanhos médios das fibras ficaram compreendidos entre 3 faixas de tamanhos: entre 0,50 a 2,00 mm, entre 0,21 a 0,50 mm e menores que 0,21 mm . 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 que alcança uma maior resistência para o compósito. Porém, para cortá-las em seu comprimento ideal (em escala de centímetros), o processo fica trabalhoso e complexo. Por outro lado, para comprimentos menores, o processo é barato e simples. Portanto os comprimentos foram escolhidos tendo-se como contrapartida um menor gasto na confecção dos corpos de prova.

O bagaço de cana-de-açúcar cujo tamanho foi menor que 0,21 mm e que ficou na faixa dimensional entre 0,21 e 0,50 mm, pode ser chamado de partícula ao invés de fibra, pois tem-se que o diâmetro médio da fibra do bagaço de cana-de-açúcar está compreendido entre 0,20 e 0,40 mm, sendo estes muito próximos aos dos comprimentos obtidos citados acima.

Concentrações de tensões causam fraturas em materiais e são provocadas por descontinuidades no material, tais como fissuras, bolhas, defeitos e outros. No caso de materiais do tipo compósitos, ocorre a formação de micro vazios durante o processo de cura e durante a mistura da fibra com a matriz. Uma solução para o problema é submeter ao vácuo, o ambiente o qual o material 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 micro vazios. Mas por sua vez, aumenta-se 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 acabou sendo descartado.

4.2 Ensaios de Tração

4.2.1 Ensaio de tração com partículas menores que 0,21 mm

Os resultados do Limite de Resistência à Tração (LRT), módulo de elasticidade (E) e K_{IC} para partículas menores que 0,21 mm são apresentados na Tabela 15.

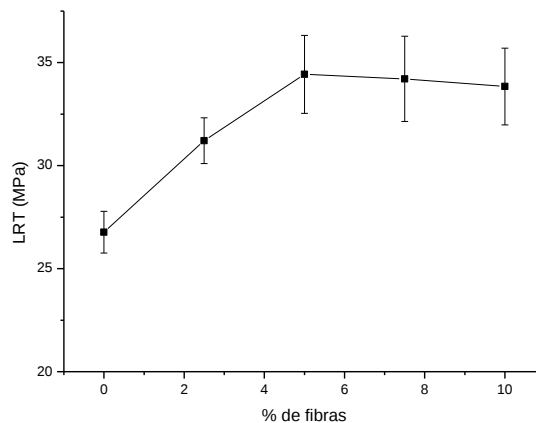
Tabela 15 - Resultados obtidos nos ensaios tração para fibras menores que 0,21 mm.

% Fibra	LRT (MPa)	E (MPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
0,0	26,77 ± 1,01	1473,07 ± 10,13	1,26 ± 0,22
2,5	31,21 ± 1,11	1670,02 ± 11,21	1,18 ± 0,17
5,0	34,43 ± 1,89	1689,07 ± 13,34	1,20 ± 0,26
7,5	34,21 ± 2,07	1687,32 ± 14,12	1,15 ± 0,21
10,0	33,84 ± 1,86	1685,33 ± 16,45	1,15 ± 0,25

Fonte: Elaboração do autor.

Com os dados da Tabela 15, construiu-se um gráfico de LRT versus porcentagem de partículas, o qual é ilustrado na Figura 44.

Figura 44 - Gráfico obtido no ensaio de tração para LRT com partículas menores que 0,21 mm.



Fonte: Elaboração do autor.

Como esperado, o desvio padrão das medidas foram baixos, sendo em média 4,87%. Isto se deve à distribuição homogênea das partículas na matriz.

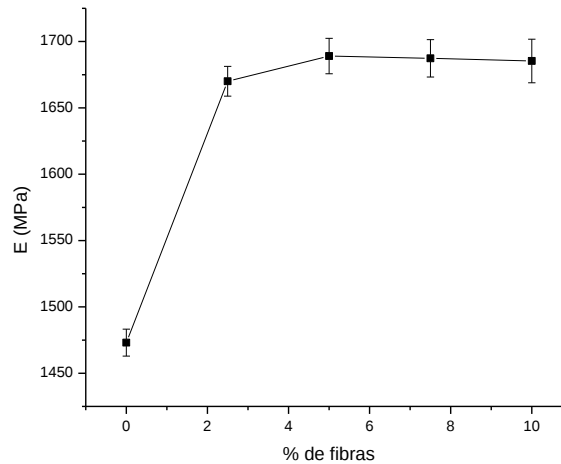
Através da Figura 44, tem-se que o LRT aumenta 16,58% quando comparamos o epóxi sem partícula com o compósito com 2,5% de partícula. Já para um compósito com teor de partícula de 5%, o LRT aumenta 28,61% (de 26,77 MPa para 34,43 MPa) quando comparado com o epóxi sem partícula, e 10,31% (de 31,21 para 34,43 MPa) quando comparado com o compósito com 2,5% de partícula. E, verificou-se que para maiores porcentagens de partículas presentes no compósito, o LRT permanece constante.

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 2,5% de partículas, tem-se um aumento significativo no LRT. O LRT da fibra de cana-de-açúcar ficou compreendido entre 170 a 290 MPa, pode-se atribuir esse aumento a uma maior concentração de partículas que, além de atuarem como enchimento, atuam também como reforço, resultando em uma maior transferência da tensão aplicada na matriz (epóxi) para as fibras.

Com a adição de 5% de partículas, há um pequeno aumento no LRT (10,31% em relação ao compósito com 2,5% de partículas). Com o aumento da porcentagem de partículas, era de se esperar que o LRT aumentasse proporcionalmente, ou seja, aumentasse 16,58% ao invés de 10,31%. A não linearidade no aumento do LRT pode ser explicado pelo surgimento de microvazios que surgem entre a reação do epóxi e do agente de cura no instante da mistura, as quais ficam aderidas às partículas. Portanto, quanto maior a quantidade de partículas, maior a quantidade de microvazios dentro do compósito, o que acarreta a pontos de concentração de tensão, que tendem a fragilizar o material, diminuindo assim o seu LRT.

Através da Tabela 15, construiu-se um gráfico de E versus porcentagem de partículas menores que 0,21 mm, o qual está ilustrado na Figura 45.

Figura 45 - Gráfico obtido no ensaio de tração para E com partículas menores que 0,21 mm.



Fonte: Elaboração do autor.

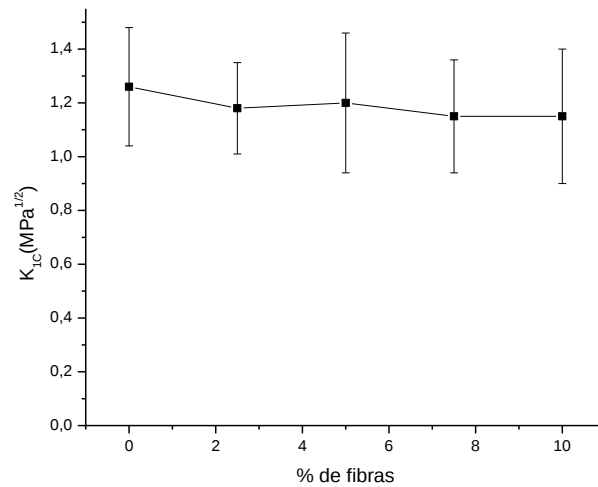
O desvio padrão em média para o E foi de 0,79%, sendo este baixo, pelos mesmos motivos discutidos para o LRT.

Através da Figura 45, observou-se que houve um grande aumento de 13,37% (de 1473,07 MPa para 1670,02 MPa) no módulo de elasticidade com a adição de 2,5% de partículas. Para valores superiores a 2,5% de partículas, considerando-se o desvio padrão, o E ficou praticamente constante. Isto pode ser atribuído ao grande aumento no número de microvazios nos compósitos com 5%, 7,5% e 10%.

Era de se esperar que o módulo elástico do material aumentasse proporcionalmente ao aumento da porcentagem de partículas adicionadas, mas sendo o módulo de elasticidade, uma medida de rigidez do material, ou seja, a capacidade que o material tem de resistir à deformações, quando se aumenta os pontos de concentração de tensões (microvazios), esta capacidade tende a diminuir.

Através da Tabela 15, construiu-se um gráfico de K_{IC} versus porcentagem de partículas com tamanho menor que 0,21 mm, que está ilustrado na Figura 46.

Figura 46 - Gráfico obtido no ensaio de tração para K_{IC} para partículas menores que 0,21 mm.



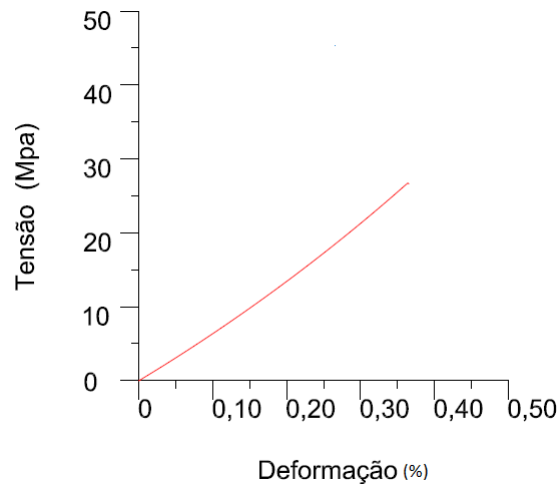
Fonte: Elaboração do autor.

O desvio padrão em média para o K_{IC} foi de 18,70%. O erro nas medidas de K_{IC} ficou bem acima das demais medidas. Este erro pode ser justificado pela imprecisão ao confeccionar o entalhe em V (como ilustrado na Figura 36).

O valor de K_{IC} apresentou um pequeno decréscimo quando foram adicionados 2,5% de partículas (6,34%), permanecendo praticamente constante com a adição de mais partículas. Era de se esperar que a resistência à propagação de trincas diminuísse drasticamente para porcentagens de fibras superiores a 3%, pois conforme maior a quantidade de partículas, mais microvazios são formados, pelo fato das microbolhas formadas na reação de cura ficarem aderidas às 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.

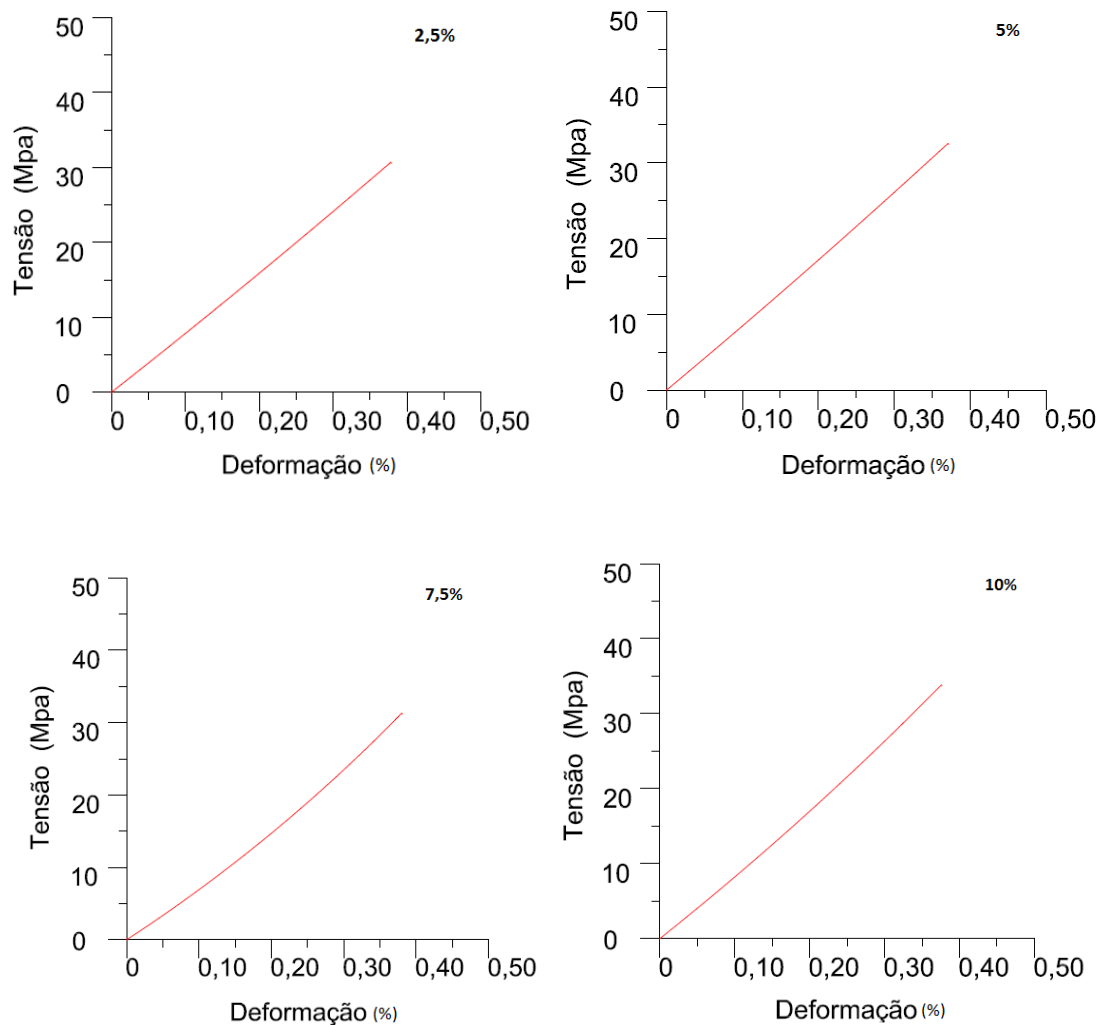
Para a análise da fragilidade do material, foram construídos gráficos tensão versus deformação para o epóxi puro (Figura 47) e para os demais compósitos, com porcentagens variando de 2,5, 5, 7,5 e 10% em massa de partículas (Figura 48).

Figura 47 - Gráfico tensão versus deformação para o epóxi puro.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 48 - Gráficos tensão versus deformação para partículas menores que 0,21 mm: (a) 2,5% em massa de partículas; (b) 5% em massa de partículas; (c) 7,5% em massa de partículas; (d) 10% em massa de partículas.



Fonte: Elaboração do autor.

Observando os gráficos das Figura 47 e 48, a força necessária para a ruptura do epóxi puro e do compósito contendo 2,5% de partículas 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 nas Figuras 48, ficou praticamente linear.

Sabe-se que um material termorrígido, como o epóxi, apresenta uma curva de tensão versus deformação como ilustrada na Figura 24, ou seja, apresentando somente o regime elástico. Isto pode ser demonstrado, observando-se a Figura 48, onde a curva do epóxi puro (Figura 47) é bem próxima de uma reta, satisfazendo a Lei de Hooke (equação 3). Para composições de 2,5%, 5%, 7,5% e 10%, as curvas também satisfazem a equação 3. Isto implica que com a adição de um agente de reforço (partículas), a característica de material frágil do epóxi não é alterada, permanecendo este somente no regime elástico.

4.2.2 Ensaio de tração com partículas entre 0,21 e 0,50 mm.

Os resultados do Limite de Resistência à Tração (LRT), módulo de elasticidade (E) e K_{IC} para partículas compreendidas entre 0,21 e 0,50 mm são apresentados na Tabela 16.

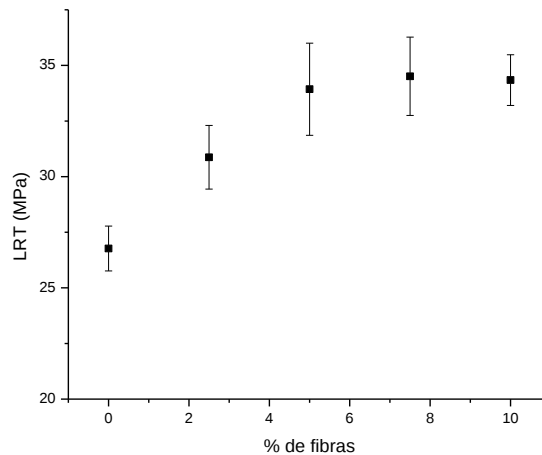
Tabela 16 - Resultados obtidos nos ensaios tração para partículas entre 0,21 e 0,50 mm.

% Fibra	LRT (MPa)	E (MPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
0,0	26,77 ± 1,01	1473,07 ± 10,13	1,26 ± 0,22
2,5	30,87 ± 1,43	1663,02 ± 15,44	1,19 ± 0,11
5,0	33,93 ± 2,07	1694,02 ± 12,27	1,16 ± 0,13
7,5	34,51 ± 1,76	1680,76 ± 13,47	1,13 ± 0,14
10,0	34,34 ± 1,14	1679,37 ± 14,56	1,14 ± 0,12

Fonte: Elaboração do autor.

Com os dados da Tabela 16, construiu-se um gráfico de LRT versus porcentagem de partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm, o qual é ilustrado na Figura 49.

Figura 49 - Gráfico obtido no ensaio de tração para LRT com partículas entre 0,21 e 0,50 mm.



Fonte: Elaboração do autor.

Para partículas compreendidas entre 0,21 e 0,50 mm, o desvio padrão também se manteve baixo, na ordem de 4,58%, o que também pode ser justificado pela homogeneidade das fibras nos corpos de provas, que podem ser verificados nas Figuras 29, 30, 31 e 32.

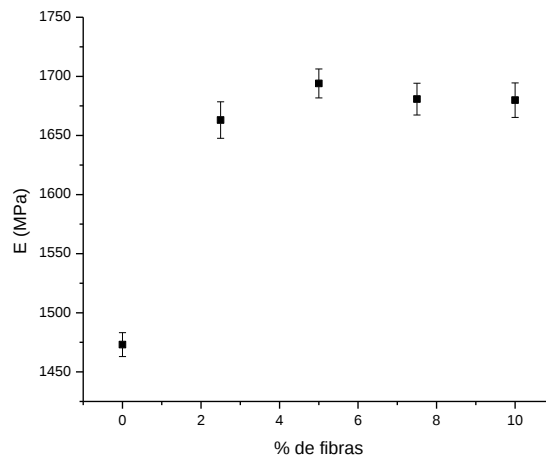
Através da Figura 49, tem-se que o LRT aumenta 15,31% quando comparamos o epóxi sem partícula com o compósito com 2,5% de partícula. Já para um compósito com teor de partícula de 5%, o LRT aumenta 26,74% (de 26,77 MPa para 33,93 MPa) quando comparado com o epóxi sem partícula, e 9,91% (de 30,87 MPa para 33,93 MPa) quando comparado com o compósito com 2,5% de partícula. E, verificou-se através da Tabela 16 que, para maiores porcentagens de partículas presentes no compósito, o LRT permanece constante.

Com a adição de 5% de partículas, há um pequeno aumento no LRT (11,72% em relação ao compósito com 2,5% de partículas). Para o aumento nas porcentagens de partículas adicionadas ao compósito, assim como para partículas menores que 0,21 mm, também era de se esperar um aumento linear no LRT e, este não aconteceu, pelo mesmo motivo citado anteriormente.

Para os tamanhos das partículas compreendidos entre 0,21 e 0,50 mm, considerando-se os desvios padrão, não há mudança no comportamento do LRT quando comparado com partículas menores que 0,21 mm, portanto, o aumento no tamanho das partículas de 0,21 mm para 0,21-0,50 mm não provoca nenhum efeito adicional de reforço no compósito.

Através da Tabela 16, foi construído um gráfico de E versus porcentagem de partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm, que está ilustrado na Figura 50.

Figura 50 - Gráfico obtido no ensaio de tração para E com partículas entre 0,21 e 0,50 mm.



Fonte: Elaboração do autor.

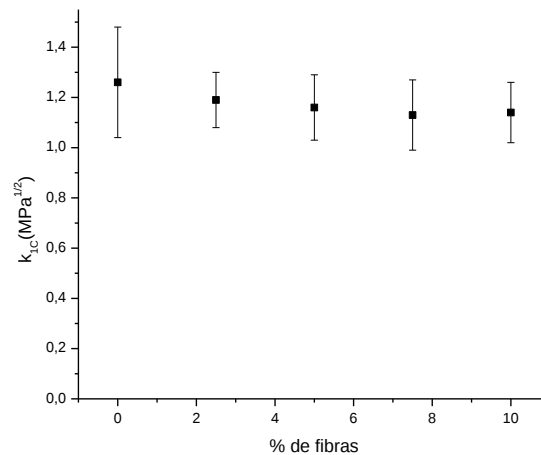
Assim como para partículas menores que 0,21 mm, o desvio padrão para partículas compreendidas entre 0,21 mm e 0,50 mm foi baixo, na ordem de 0,80%.

O comportamento do módulo de elasticidade para partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm, considerando-se os desvios padrão, foram bem parecidos com o E para partículas menores que 0,21 mm, ou seja, houve um grande aumento de 12,89% (de 1473,07 MPa para 1663,02 MPa) no módulo elástico com a adição de 2,5% de partículas e, para valores superiores a 2,5% de partículas, considerando-se o desvio padrão, o E ficou praticamente constante.

Para partículas compreendidas nos tamanhos citados, também se observa o aumento na formação de microvazios conforme aumenta-se a porcentagem de partículas, o que acarreta e um não aumento proporcional do módulo elástico.

Através da Tabela 16, construiu-se um gráfico de K_{IC} versus porcentagem de partículas com tamanhos compreendidos entre 0,21 mm e 0,50 mm, que está ilustrado na Figura 51.

Figura 51 - Gráfico obtido no ensaio de tração para K_{IC} para partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm.



Fonte: Elaboração do autor.

Assim como para partículas menores que 0,21 mm, o desvio padrão para partículas compreendidas entre 0,21 mm e 0,50 mm ficou acima das outras medidas (LRT e E). Duas possíveis explicações para este alto desvio padrão podem ser dadas. Uma delas é a imprecisão na confecção do entalhe em V, já que este é feito manualmente. A outra seria a não homogeneidade das partículas na matriz, o que acarretaria medidas diferentes. Porém, esta última pode ser descartada, pois, pelas Figuras 29, 30, 31 e 32, observa-se que as partículas ficaram distribuídas na matriz de forma homogênea.

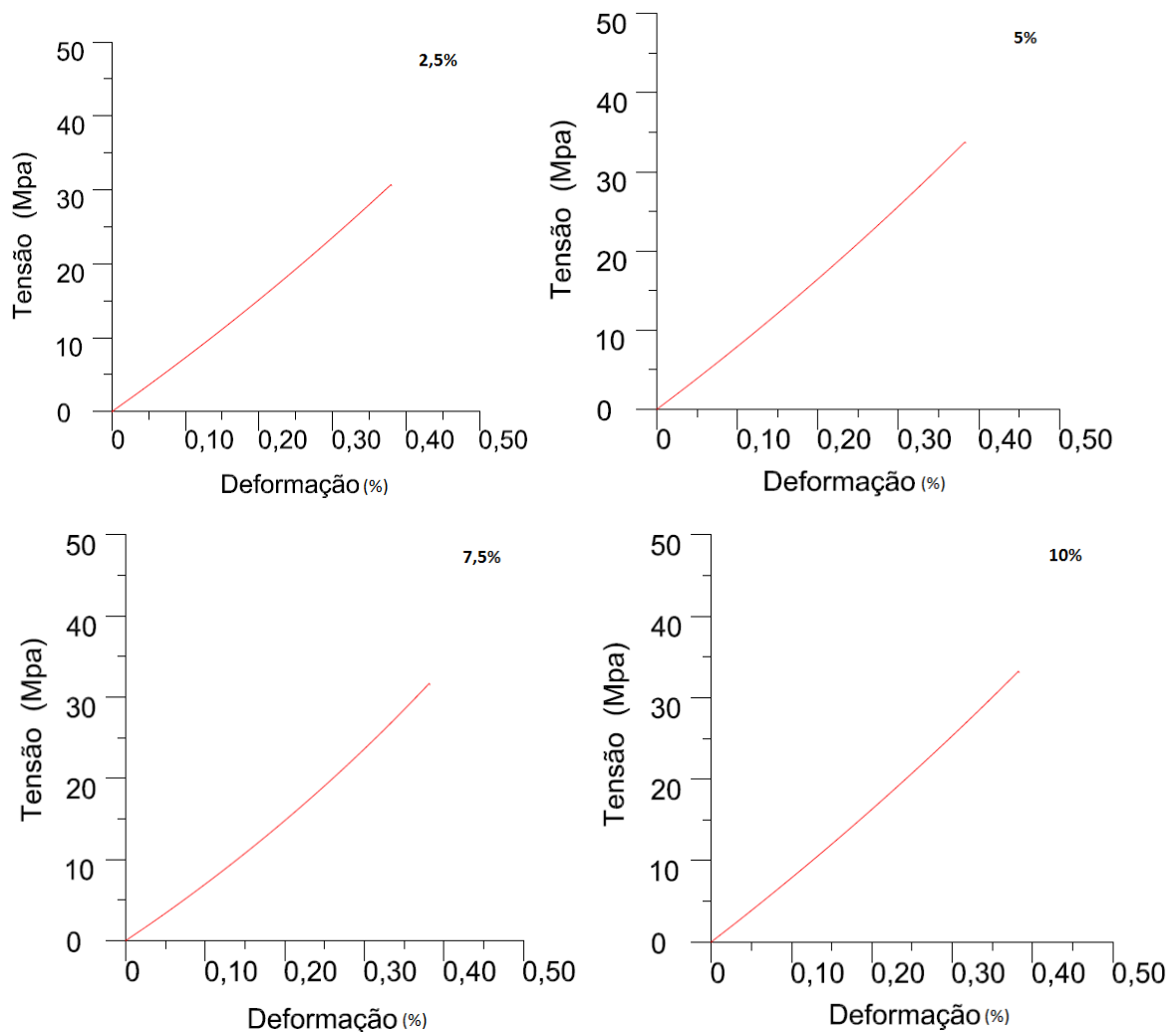
O valor de K_{IC} apresentou um pequeno decréscimo, quando foram adicionados 2,5% de partículas (5,55%). Porém, quando se adiciona mais partículas de tamanhos compreendidos entre 0,21 mm a 0,50 mm, o K_{IC} continua decaindo, ao contrário do que ocorreu com partículas com tamanhos inferiores a 0,21mm, onde o K_{IC} permaneceu constante.

Para a adição de 5% de partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm, houve um decréscimo no K_{IC} de 7,93% (de 1,26 MPa^{1/2} para 1,16 MPa^{1/2}). Esta diferença no K_{IC} não pode ser desprezada, pois através da Figura 51, não se pode considerar esta diferença pelo desvio padrão e sim, pela real diminuição da resistência à propagação de trincas do material. Além do mais, quando se adiciona uma porcentagem maior de partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm, o K_{IC} continua decaindo (considerando-se os desvios padrão). O comportamento diferente do K_{IC} com partículas compreendidas entre 0,21 mm e 0,50 mm em comparação com partículas menores que 0,21 mm, é devido ao maior acúmulo de micro vazios ao redor das partículas,

pois estas, sendo de maior tamanho, facilitam o acúmulo de micro vazios, fragilizando ainda mais o compósito.

A Figura 52 ilustra os gráficos tensão versus deformação para os compósitos contendo 2,5, 5, 7,5 e 10% de partículas compreendidas entre 0,21 mm e 0,50 mm.

Figura 52: Gráficos tensão versus deformação para partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm: (a) 2,5% em massa de partículas; (b) 5% em massa de partículas; (c) 7,5% em massa de partículas; (d) 10% em massa de partículas.



Fonte: Elaboração do autor.

Comparando as Figuras 48 e 52, assim como nos compósitos com partículas inferiores a 0,21 mm, os gráficos para os compósitos com partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm (Figura 52a, 52b, 52c e 52d) apresentam uma tensão maior para ruptura.

A linearidade dos gráficos (Figuras 52a, 52b, 52c e 52d) mostram que com a adição de partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm, o compósito não perdeu sua característica de material frágil, respeitando assim a Lei de Hooke.

4.2.3 Ensaio de tração com fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm.

Os resultados do Limite de Resistência à Tração (LRT), módulo de elasticidade (E) e Resistência à propagação de trincas (K_{IC}) para fibras compreendidas entre 0,50 e 2,00 mm são apresentados na Tabela 17.

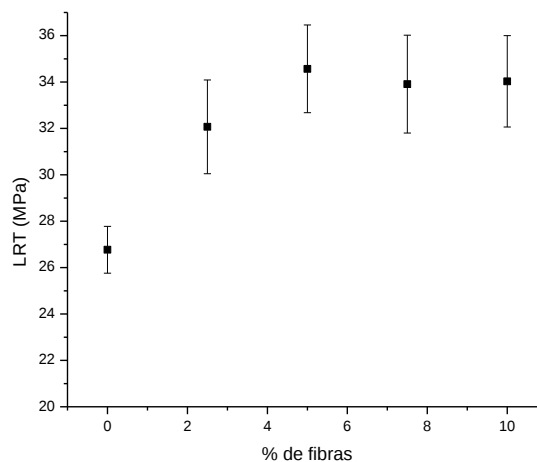
Tabela 17 - Resultados obtidos nos ensaios tração para fibras entre 0,50 e 2,00 mm.

% Fibra	LRT (MPa)	E (MPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
0,0	26,77 ± 1,01	1473,07 ± 10,13	1,26 ± 0,22
2,5	32,07 ± 2,02	1672,34 ± 15,45	1,17 ± 0,10
5,0	34,57 ± 1,89	1690,07 ± 13,77	1,14 ± 0,11
7,5	33,91 ± 2,11	1688,24 ± 16,01	1,12 ± 0,12
10,0	34,03 ± 1,97	1682,76 ± 13,53	1,12 ± 0,10

Fonte: Elaboração do autor.

Com os dados da Tabela 17, construiu-se um gráfico de LRT versus porcentagem de fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm, o qual é ilustrado na Figura 53.

Figura 53 - Gráfico obtido no ensaio de tração para LRT com fibras entre 0,50 e 2,00 mm.



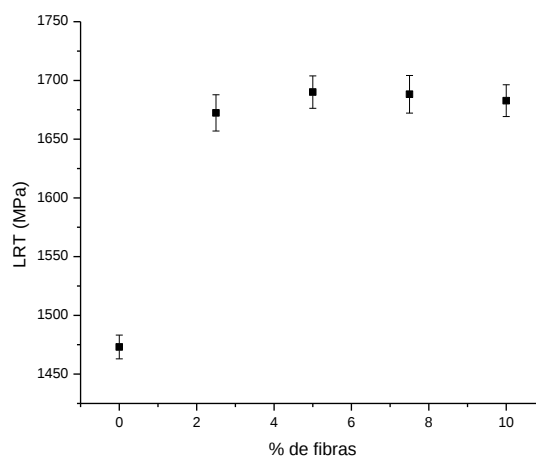
Fonte: Elaboração do autor.

Pelos mesmos motivos citados para o LRT com partículas menores que 0,21 mm e entre 0,21 mm e 0,50 mm, para as fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm, o desvio padrão manteve-se baixo.

Observando a Figura 53, tem-se que o único aumento considerável no LRT é quando se adiciona 2,5% de fibras, pois este tem um salto de 19,80% (5,30 MPa), passando de 26,77 MPa para 32,07 MPa. E, quando se adiciona porcentagens de fibras maiores que 2,5%, ou seja, 5, 7,5 e 10%, considerando-se o desvio padrão, o LRT mantém-se constante.

Através da Tabela 17, foi construído um gráfico de E versus porcentagem de fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm, que está ilustrado na Figura 54.

Figura 54 - Gráfico obtido no ensaio de tração para E com fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm.



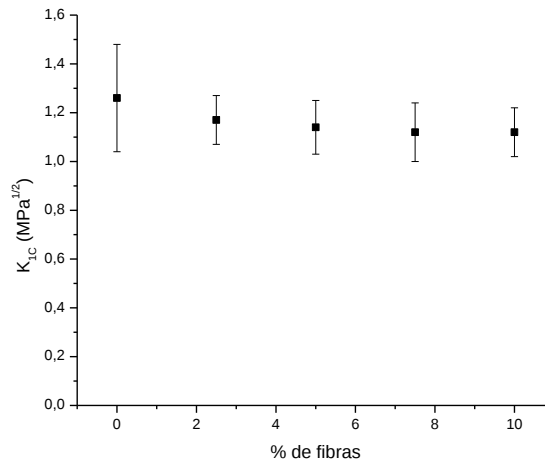
Fonte: Elaboração do autor.

O desvio padrão para fibras foi de 0,83%, ficando próximo aos desvios padrão para partículas.

O comportamento do módulo de elasticidade para fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm, considerando-se os desvios padrão, foram parecidos com o E para partículas, tanto as menores que 0,21 mm, quanto as compreendidas entre 0,21 mm e 0,50 mm, ou seja, houve um grande aumento no E com a adição de 2,5% de fibras e para porcentagens superiores, o módulo elástico permanece constante.

Através da Tabela 17, construiu-se um gráfico de K_{IC} versus porcentagem de fibras com tamanhos compreendidos entre 0,50 mm e 2,00 mm, que está ilustrado na Figura 55.

Figura 55 - Gráfico obtido no ensaio de tração para K_{IC} para fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm.



Fonte: Elaboração do autor.

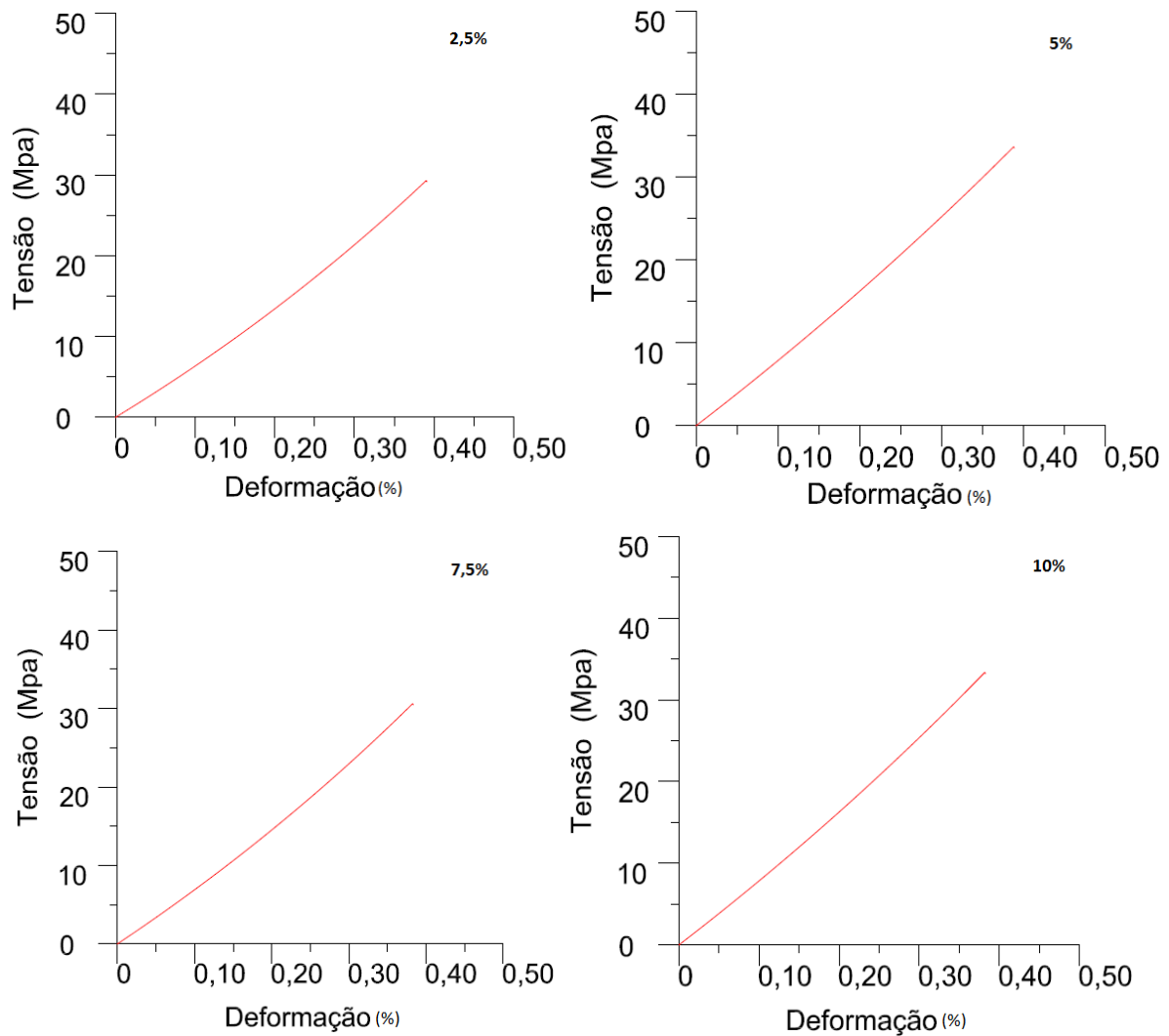
Pelos mesmos motivos citados para partículas menores que 0,21 mm e entre 0,21 mm e 0,50 mm, para fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm, o desvio padrão ficou elevado.

O comportamento para o K_{IC} , quando se adiciona fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm é parecido com os de partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm, ou seja, há uma considerável queda no K_{IC} quando se adiciona 2,5% de fibras e para porcentagens maiores de fibras, o K_{IC} continua decaindo. O que se pode notar, comparando o K_{IC} com partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm, é que o K_{IC} apresenta uma queda mais significativa quando se adiciona 7,5% e 10% de fibras, ou seja, para partículas entre 0,21 mm e 0,50 mm, quando se adiciona 10% de fibras, a queda é de 9,52% enquanto para 10% de fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm a queda é de 11,11% no K_{IC} .

Este comportamento pode ser explicado pelo maior acúmulo de microvazios em fibras de maiores comprimentos, acarretando assim, maiores pontos de inicialização de trincas no material.

A Figura 56a ilustra os gráficos tensão versus deformação para os compósitos contendo 2,5, 5, 7,5 e 10% de fibras compreendidas entre 0,50 mm e 2,00 mm.

Figura 56 - Gráficos tensão versus deformação para fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm: (a) 2,5% em massa de fibras; (b) 5% em massa de fibras; (c) 7,5% em massa de fibras; (d) 10% em massa de fibras.



Fonte: Elaboração do autor.

Para os compósitos com fibras entre 0,50 mm e 2,00 mm a fragilidade é mantida, pois se observa através da Figura 56 que os gráficos tensão versus deformação se situam somente no regime elástico, o que é característica de materiais frágeis.

4.2.4 Ensaio de tração com ciclodextrina.

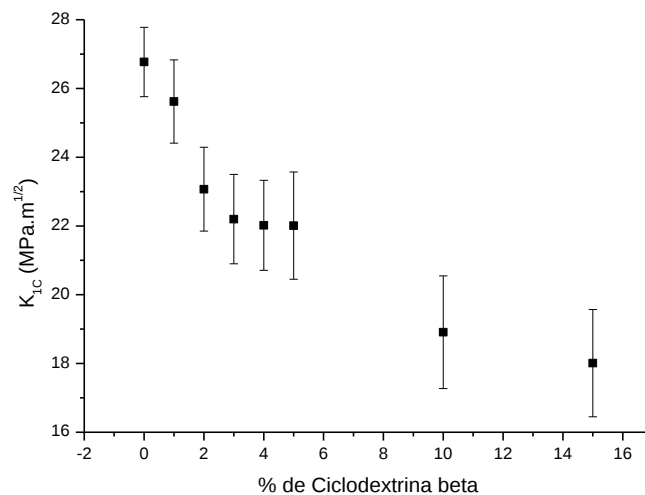
Os resultados do Limite de Resistência à Tração (LRT), módulo de elasticidade (E) e K_{IC} para o epóxi/ciclodextrina são ilustrados na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados obtidos nos ensaios tração para ciclodextrina.

% ciclodextrina β	LRT (MPa)	E (MPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
0	26,77 $\pm$ 1,01	1473,07 $\pm$ 10,13	1,26 $\pm$ 0,22
1	25,62 $\pm$ 1,21	1430,34 $\pm$ 22,04	1,45 $\pm$ 0,20
2	23,07 $\pm$ 1,22	1410,65 $\pm$ 23,98	1,90 $\pm$ 0,18
3	22,20 $\pm$ 1,30	1383,76 $\pm$ 24,04	2,37 $\pm$ 0,17
4	22,02 $\pm$ 1,31	1323,02 $\pm$ 27,89	3,01 $\pm$ 0,20
5	22,01 $\pm$ 1,56	1304,23 $\pm$ 34,23	3,28 $\pm$ 0,21
10	18,91 $\pm$ 1,64	1180,54 $\pm$ 38,54	2,66 $\pm$ 0,18
15	18,01 $\pm$ 1,56	1040,89 $\pm$ 67,76	2,40 $\pm$ 0,33

Fonte: Elaboração do autor.

Com os dados da Tabela 18, construiu-se um gráfico de LRT versus porcentagem de CD β , o qual é ilustrado na Figura 57.

Figura 57 - Gráfico obtido no ensaio de tração para LRT com epóxi/ciclodextrina β .

Fonte: Elaboração do autor.

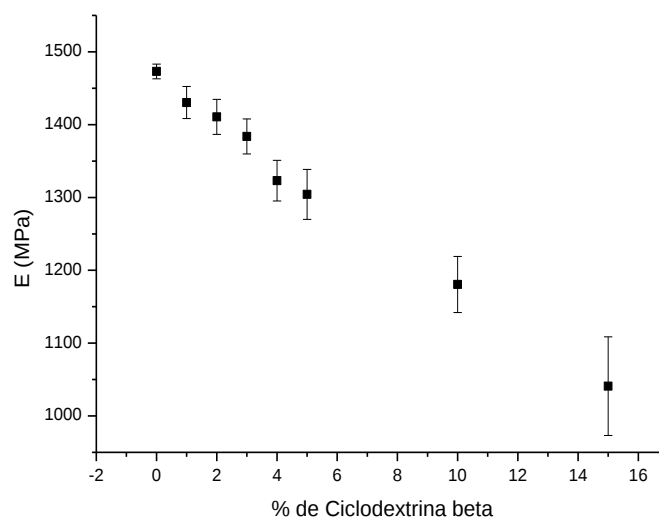
O desvio padrão das medidas foi baixo, sendo em média de 6,28%, porém, observa-se que com o aumento da porcentagem de CD- β , a partir de 5% em massa, há um aumento significativo no desvio padrão das medidas, o que pode ser explicado pela maior dificuldade de se realizar a mistura epóxi/CD- β em porcentagens acima de 5%, sendo que a mistura a

partir desta porcentagem começa a ficar distribuída de forma heterogênea no corpo de prova, como é mostrado na Figura 33.

Com relação ao epóxi puro, a adição de 1% de CD- β reduz o LRT em 4,29% (de 26,77 MPa para 25,62MPa) e para a adição de 2% de CD- β o LRT reduz 15,34% (de 26,77 MPa para 23,07 MPa) e para a adição de 3,4 e 5% de CD- β praticamente não há mudanças significativas no LRT. Já para a adição de porcentagens superiores à 5%, ou seja, 10% e 15% há uma queda significativa no LRT, sendo esta de 14,08% quando comparado o LRT do material com 5% de CD- β com o que contém 10% de CD- β .

Através da Tabela 18, construiu-se um gráfico de E versus porcentagem de CD- β , que está ilustrado na Figura 58.

Figura 58 - Gráfico obtido no ensaio de tração para E com epóxi/Ciclodextrina β .



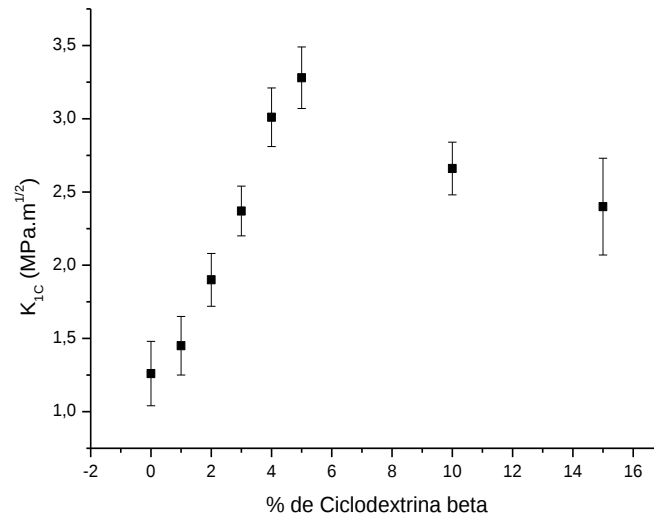
Fonte: Elaboração do autor.

Através da Figura 58, observa-se um aumento gradativo no desvio padrão das medidas. Este pode ser justificado pela grande dificuldade de se deixar a mistura epóxi/ciclodextrina homogênea, quando se aumenta a porcentagem de ciclodextrina na mistura.

Com a adição de 1% de CD- β ao epóxi, há uma queda de 2,9% do E. Para a adição de 2, 3, 4 e 5% de CD- β a queda no E continua de forma linear, porém quando se adiciona 10% e 15% de CD- β ao epóxi esta queda é mais acentuada, sendo de 9,48% para a adição de 10% de CD- β e 21,3% para a adição de 15% de CD- β , quando comparado com o epóxi/CD- β com 5% de CD- β .

Através da Tabela 18, construiu-se um gráfico de K_{IC} versus CD- β , que está ilustrado na Figura 59.

Figura 59 - Gráfico obtido no ensaio de tração para K_{IC} com epóxi/Ciclodextrina β .



Fonte: Elaboração do autor.

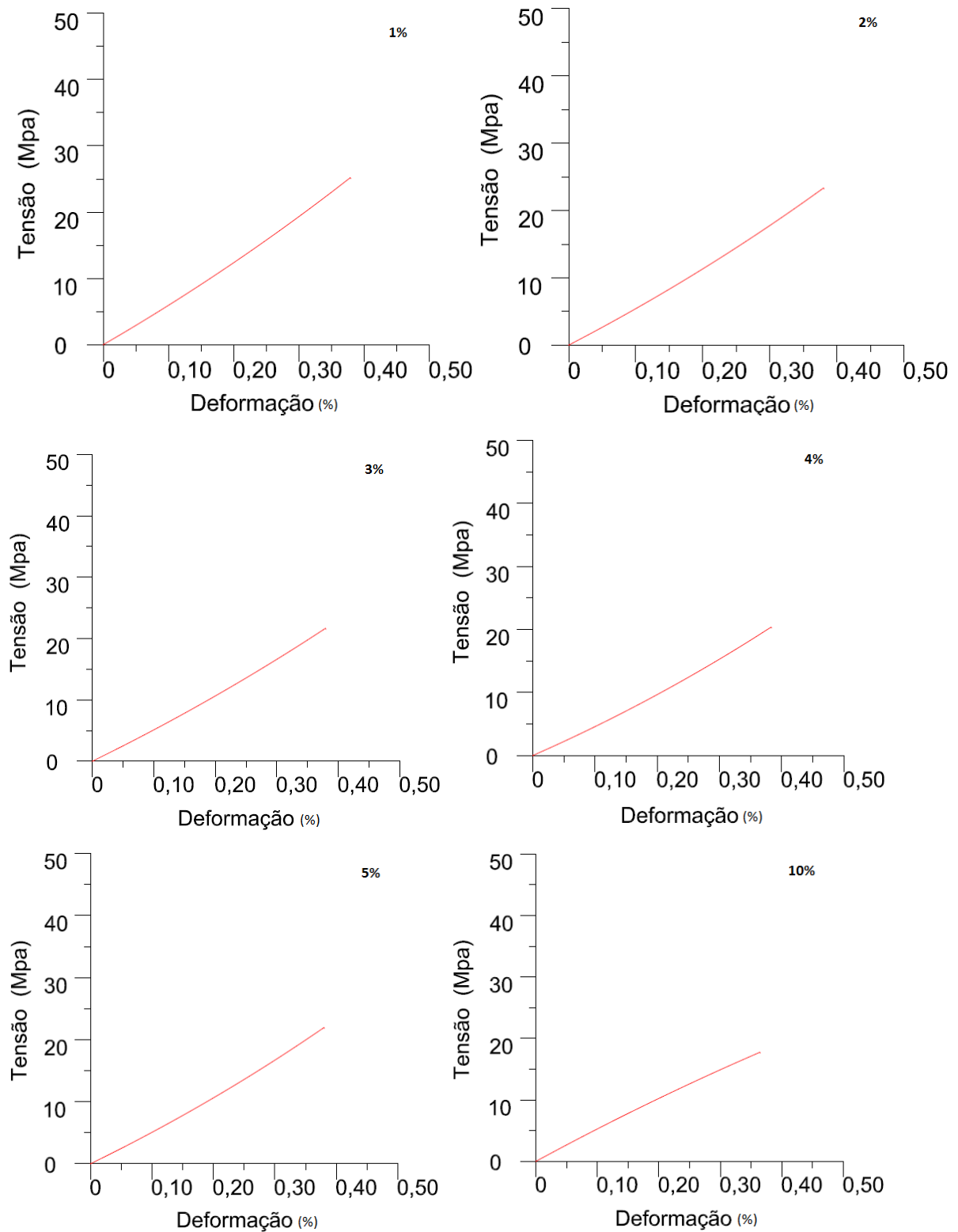
O desvio padrão nas medidas do K_{IC} foi em média de 10,18%. Este desvio, quando comparado com os desvios das medidas do LRT e K_{IC} foi alto, pois além da dificuldade de se obter uma mistura homogênea na mistura, há também uma imprecisão ao se realizar o entalhe em V.

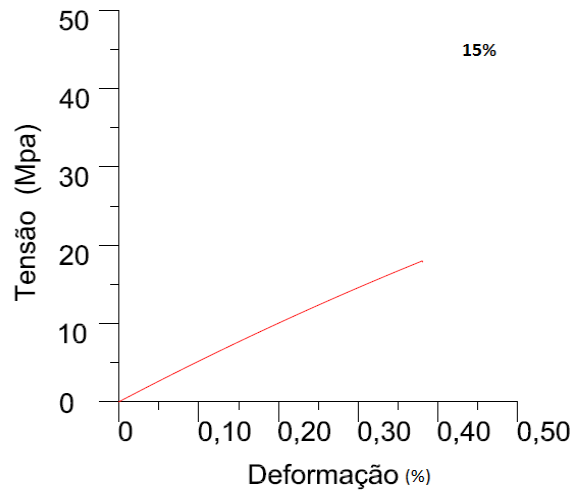
Com a adição de 1% de CD- β houve um aumento de 15,07% no K_{IC} . Com a adição de maiores porcentagens de CD- β ao epóxi, o valor do K_{IC} continuou aumentando, sendo que para a adição de 5% em massa de CD- β , o aumento no K_{IC} foi de 160,31% quando comparado com o epóxi puro. Já para porcentagens superiores, ou seja, 10% e 15%, o valor do K_{IC} começa a decair quando comparado com o epóxi contendo 5% de CD- β .

A ciclodextrina age como um agente plasticizante, pois sua resistência à propagação de trincas aumenta consideravelmente quando esta é adicionada ao epóxi. Grandes porcentagens de ciclodextrina (10 e 15%) não trazem o mesmo efeito, pois a distribuição não homogênea da ciclodextrina ao epóxi faz com que o K_{IC} não seja efetivo em toda a extensão do corpo de prova.

Para a análise da fragilidade do material, foram construídos gráficos tensão versus deformação para o sistema epóxi/Ciclodextrina- β em porcentagens de 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15% de CD- β que são ilustrados na Figura 60.

Figura 60 - Gráficos tensão versus deformação para epóxi/ciclodextrina: (a) 1% em massa de CD- β ; (b) 2% em massa CD- β ; (c) 3% em massa de CD- β ; (d) 4% em massa de CD- β ; (e) 5% em massa de CD- β ; (f) 10% em massa de CD- β ; (g) 15% em massa de CD- β .





Fonte: Elaboração do autor.

Através dos gráficos da Figura 60, observa-se uma diminuição na inclinação da reta da região elástica do material conforme aumenta-se a porcentagem de CD- β , o que reflete na diminuição do módulo de elasticidade, conforme ilustrado na Figura 54.

Com a adição de CD- β ao epóxi a característica frágil do material é mantida, o que pode ser comprovado observando as Figuras 60(a), 60(b), 60(c), 60(d), 60(e), 60(f), 60(g) e 60(h), onde o gráfico tensão versus deformação permanece no regime elástico.

4.2.5 Deformação (ϵ)

A Tabela 19 ilustra a diferença de comprimento e as porcentagens de deformações dos materiais estudados.

Tabela19: Deformações obtidas através do ensaio de tração.

	Material	ΔL (mm)	Deformação (%)
	epóxi puro	0,380	0,292
Menores que 0,21 mm	2,5%	0,384	0,295
	5%	0,382	0,293
	7,5%	0,385	0,296
	10%	0,385	0,296
Entre 0,21 mm e 0,50 mm	2,5%	0,385	0,296
	5%	0,390	0,300

Entre 0,50 mm e 2,00 mm	7,5%	0,387	0,297
	10%	0,387	0,297
	2,5%	0,386	0,296
	5%	0,388	0,298
	7,5%	0,390	0,300
Ciclodextrina	10%	0,389	0,299
	1%	0,382	0,293
	2%	0,384	0,295
	3%	0,382	0,293
	4%	0,386	0,296
	5%	0,384	0,295
	10%	0,385	0,296
	15%	0,384	0,295

Fonte: Elaboração do autor.

Analisando a Tabela 19, verifica-se que tanto para o epóxi puro, quanto para os demais compósitos, a deformação foi praticamente igual, sendo esta muito baixa quando comparados com outros materiais, tais como o aço. Isto 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. Portanto, a adição de partículas e fibras em uma matriz epoxídica não altera a estrutura molecular de ligações cruzadas do epóxi estudado.

Quando se adiciona partículas ou fibras, observa-se através da Tabela 18, que há um pequeno aumento na deformação, quando esta é comparada com o epóxi puro. Como o LRT aumenta de uma maneira considerável pela adição de 2,5% de partículas ou fibras, para todos os comprimentos testados. Além disto, o módulo elástico não aumenta em média na mesma proporção. A tendência é de que a deformação aumente, pois todos os materiais analisados seguem a Lei de Hooke, para os gráficos tensão versus deformação.

Por outro lado, quando se aumenta a porcentagem de fibras, a deformação praticamente fica constante, o que pode ser averiguado, analisando a Tabela 19.

O resultado era esperado, pois analisando o LRT e o módulo elástico dos compósitos com partículas e fibras, tem-se que estes praticamente ficam constantes quando adiciona-se maiores porcentagens de partículas e fibras, tanto para tamanhos menores que 0,21 mm quanto para 0,21 mm a 0,50 mm e 0,50 mm a 2,00 mm. Se o LRT mede a máxima tensão alcançada pelo material e, se o módulo de elasticidade mede a inclinação da reta do gráfico tensão versus deformação (Lei de Hooke), e se estes permanecem praticamente constantes para porcentagens de partículas e fibras de 2,5% a 10%, isto significa que a deformação também não deve mudar, o que foi comprovado pelos resultados da Tabela 18.

Já com a adição de ciclodextrina ao compósito, a deformação permanece praticamente constante, desde a adição de 1% até a de 15% de CD- β . Isto pode ser explicado analisando resultados de LRT e E, onde o LRT aumenta proporcionalmente à uma diminuição do E. Observando a Figura 60, tem-se que o gráfico tensão versus deformação para o epóxi/ciclodextrina, para quaisquer porcentagens, permanece no regime elástico, seguindo a Lei de Hooke. Portanto, se há uma diminuição do módulo proporcional a um aumento do LRT, é de se esperar que a deformação fique constante, como foi comprovado na Tabela 19.

4.2.6 Resiliência e Tenacidade

Para a medida de Resiliência e Tenacidade, utilizou-se a equação 4, obtendo-se os valores ilustrados na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores da Resiliência e Tenacidade para os materiais estudados.

Material		Resiliência/Tenacidade (MJ/m ³)
Epóxi puro		0,242
Menores que 0,21 mm	2,5%	0,291
	5%	0,350
	7,5%	0,346
	10%	0,339
Entre 0, 21mm e 0,50 mm	2,5%	0,286
	5%	0,339

Entre 0,50 mm e 2,00 mm	7,5%	0,354
	10%	0,351
	2,5%	0,307
	5%	0,353
	7,5%	0,340
Ciclodextrina	10%	0,344
	1%	0,458
	2%	0,377
	3%	0,356
	4%	0,366
	5%	0,371
	10%	0,302
	15%	0,311

Fonte: Elaboração do autor.

O valor da Resiliência será igual ao valor da tenacidade, pois tanto o epóxi puro quanto o epóxi com partículas, fibras e ciclodextrina apresentam comportamento de um material frágil, como ilustra as Figuras 48, 52, 56 e 60.

A capacidade do material absorver energia quando deformado, aumenta quando se adiciona 2,5% em massa de fibras, para todos os comprimentos, ficando praticamente constante em porcentagens superiores à 2,5% de partículas/fibras em massa. Isso pode ser explicado quando se analisa as Figuras 47, 52 e 56. Através delas, 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 21 ilustra alguns valores de Tenacidade para diferentes materiais.

Já para a adição de ciclodextrina ao epóxi, observa-se um pequeno decréscimo na Resiliência, o que é mais acentuado para a adição de 10 e 15% em massa de CD- β . Isto é

explicado pela grande queda nos valores, tanto do módulo elástico quanto no limite de resistência à tração do material, quando se adiciona 10 e 15% de CD-β.

Tabela 21 - 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

Fonte: Elaboração do autor.

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

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_{IC} . Para efeito de comparação, a Tabela 22 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-açúcar.

Tabela 22 - Materiais de grande utilização em estruturas de engenharia e epóxi/fibra de cana-de-açúcar.

Material	LRT (MPa)	ε (%)	E(GPa)	Densidade (g/cm³)	K_{IC} (MPa.m^{1/2})
Epóxi curado (sem fibras)	26,77	0,292	1,475	1,11 a 1,4	1,26

Epóxi + partícula menor que 0,21 mm (5% de partículas)	34,43	0,293	1,689	—	1,20
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 curuauá)	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	—	—

Fonte: Elaboração do autor.

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 22. 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, apresentam 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_{IC}), que fica demonstrado na Tabela 22 quando se compara o K_{IC} do epóxi ($1,26 \text{ MPa.m}^{1/2}$) com o do aço 1020 ($54 \text{ MPa.m}^{1/2}$) e com o da liga de alumínio 6061 ($30 \text{ MPa.m}^{1/2}$). 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 12 MPa para o Poliuretano puro, para 24,2 MPa para o Poliuretano, contendo 20% de fibras curtas de curuauá), esta resistência ainda é baixa quando comparadas com materiais compósitos feitos de fibras sintéticas.

O trabalho feito por Kuruvilla Joseph e colaboradores, mostra que a adição de fibras curtas de sisal (35mm) ao poliéster só tem bom efeitos, quando estas estão alinhadas longitudinalmente à carga aplicada, sendo que com a mesma porcentagem de fibras, e com o mesmo comprimento, é adicionada ao poliéster aleatoriamente e, o seu efeito de reforço decai

cerca de 267% (de 115,82 MPa para 43,36 MPa), demonstrando assim, a importância da orientação das fibras no compósito.

Para todos os tamanhos de bagaço de cana-de-açúcar estudados, os melhores valores encontrados para a resistência foram para a adição de 5% ou mais de partículas/fibras, sendo que para valores superiores a 5% a resistência permanece praticamente constante quando se leva em consideração o desvio padrão.

Outra propriedade importante estudada é o K_{IC} , o qual apresentou um pequeno decréscimo quando se adiciona 5% de partículas/fibras em comparação com composições menores que 5% de partículas/fibras. Para composições superiores a 5%, a resistência à propagação de trincas cai de forma acentuada, o que pode ser ilustrado pela visualização das Tabelas 15, 16 e 17.

Dentre os valores de K_{IC} e da resistência citados acima, o compósito com melhores propriedades mecânicas seria o que contém 5% de bagaço de cana-de-açúcar para todos os tamanhos estudados.

Para que pudessem ser alcançados melhores resultados de LRT 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, poderia se ter um aumento significativo nestas propriedades mecânicas.

O aumento de 28,61% no LRT do compósito com 5% de partículas menores que 0,21 mm pode ser considerado um grande avanço para aplicações de engenharia que não necessitem de grandes esforços, tais como revestimentos internos de veículos, móveis, etc. Isto, pois o custo para a produção desse compósito pode ser considerado baixo se comparados com o custo do epóxi, que seria utilizado no lugar das partículas (pois estas são encontradas a baixos custos em nossa região devido a expansão do setor sulco-alcooleiro). E ainda sim, ter-se-ia um aumento nas propriedades de LRT e K_{IC} . 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, tais como partículas menores que 0,21 mm, não oferece.

Para se obter um maior reforço do material estudado, poder-se-ia usar fibras contínuas ou aumentar o comprimento das fibras, sendo que existe um comprimento dito ótimo para

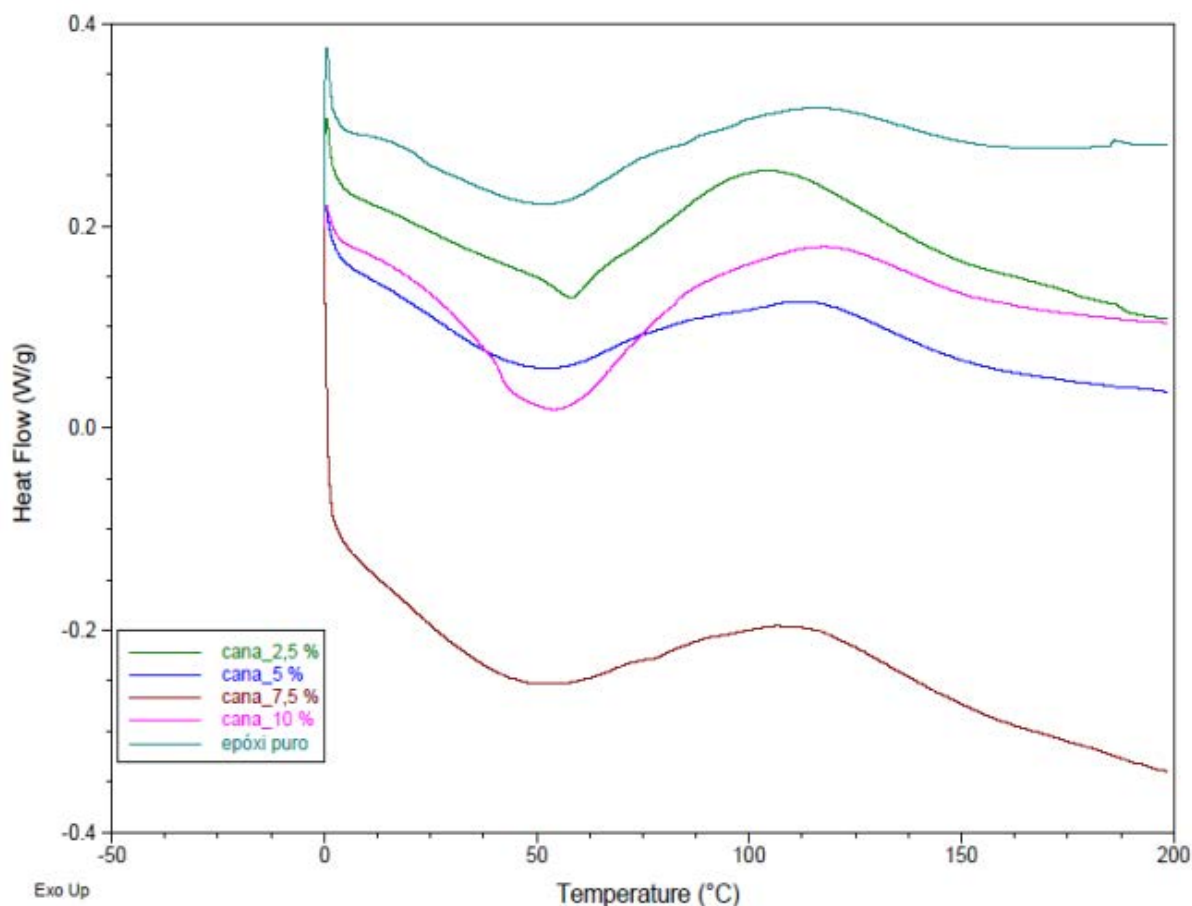
compósitos com fibras cortadas, mas esse procedimento requer maiores custos para sua fabricação.

Um outro fator a ser considerado é o alinhamento das fibras, pois fibras alinhadas longitudinalmente ao esforço apresentam uma resistência muito maior do que fibras desalinhadas, mas esta também requer maiores investimentos no processo.

4.3 ENSAIOS TÉRMICOS (DSC E TGA)

A Figura 61 ilustra o fluxo de calor x temperatura para todos os corpos de provas submetidos ao ensaio de DSC.

Figura 61 - Ensaio de DSC.



Fonte: Elaboração do autor.

Analisando o gráfico, pode-se observar que todas as amostras em diferentes proporções de fibras de cana-de-açúcar apresentam um comportamento semelhante quanto à sua linha base, porém seus fluxos de calor estão localizados em pontos variados, com reações endotérmicas e exotérmicas ocorrendo com diferentes taxas de fluxo de calor (W/g), no entanto suas transições vítreas, presentes no pico da reação exotérmica, estão localizadas numa pequena faixa de intervalo entre 104,39° C e 117,9° C.^{82, 83}

A resina epóxi é um polímero termoplástico que após um tratamento de cura, onde é misturada a um catalisador, passa a se tornar um polímero termofixo ou termorrígido. No entanto uma parte importante do processo é negligenciada por muitos usuários destes materiais quando da utilização de sistemas epóxi com cura à temperatura ambiente. Resinas epóxi com essa característica são sistemas que não necessitam o emprego de calor para o seu enrijecimento. Porém quando tais sistemas não recebem uma pós-cura, que é o emprego de calor após a cura à temperatura ambiente, as propriedades mecânicas podem se apresentar com uma defasagem de até 20%, comparado ao sistema devidamente pós-curado. A pós-cura garante um aumento da quantidade de ligações cruzadas, aumentando assim o grau de reticulação — processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes — do polímero termofixo. A aplicação de calor para se processar a pós-cura demanda cuidados quanto aos gradientes térmicos a que a peça será submetida. Variações bruscas de temperatura podem causar o empenamento e perda da peça.

Cada sistema epóxi possui um programa de pós-cura adequado, uma vez que há muitas opções em termos de resinas e endurecedores^{18, 83, 84}.

Na curva de DSC, a transição vítrea é determinada pela mudança no calor específico, caracterizada pela variação na linha base. Alguns resultados podem vir seguidos pela relaxação entálpica, caracterizada por um pico endotérmico logo após a Tg. Esta relaxação depende da história térmica da amostra. A Tg também é um fenômeno cinético, ou seja, quanto maior a taxa de aquecimento aplicada, melhor será a visibilidade da Tg na curva DSC, ou seja, o degrau característico da mudança de calor específico pode ser mais bem definido.

Podemos exemplificar fatores externos que podem variar a Tg, como a presença de líquidos plastificantes, adicionados propositadamente ou absorvidos pelo polímero. Essas moléculas que são geralmente pequenas, alojam-se entre as cadeias poliméricas, afastando-se uma das outras e ocasionando uma redução nas forças de atração intermoleculares secundárias, gerando um aumento na mobilidade das cadeias, o que reduz o nível energético necessário para mover toda a cadeia, reduzindo assim a Tg do polímero^{18, 82, 83, 84}.

Na Tabela 23, são ilustrados os valores dos picos de reação exotérmica que indicam a transição vítrea (Tg) do material.

Os gráficos de DSC para cada porcentagem de fibra encontram-se disponíveis no Anexo A.

Tabela 23 - Transição vítrea dos corpos de provas.

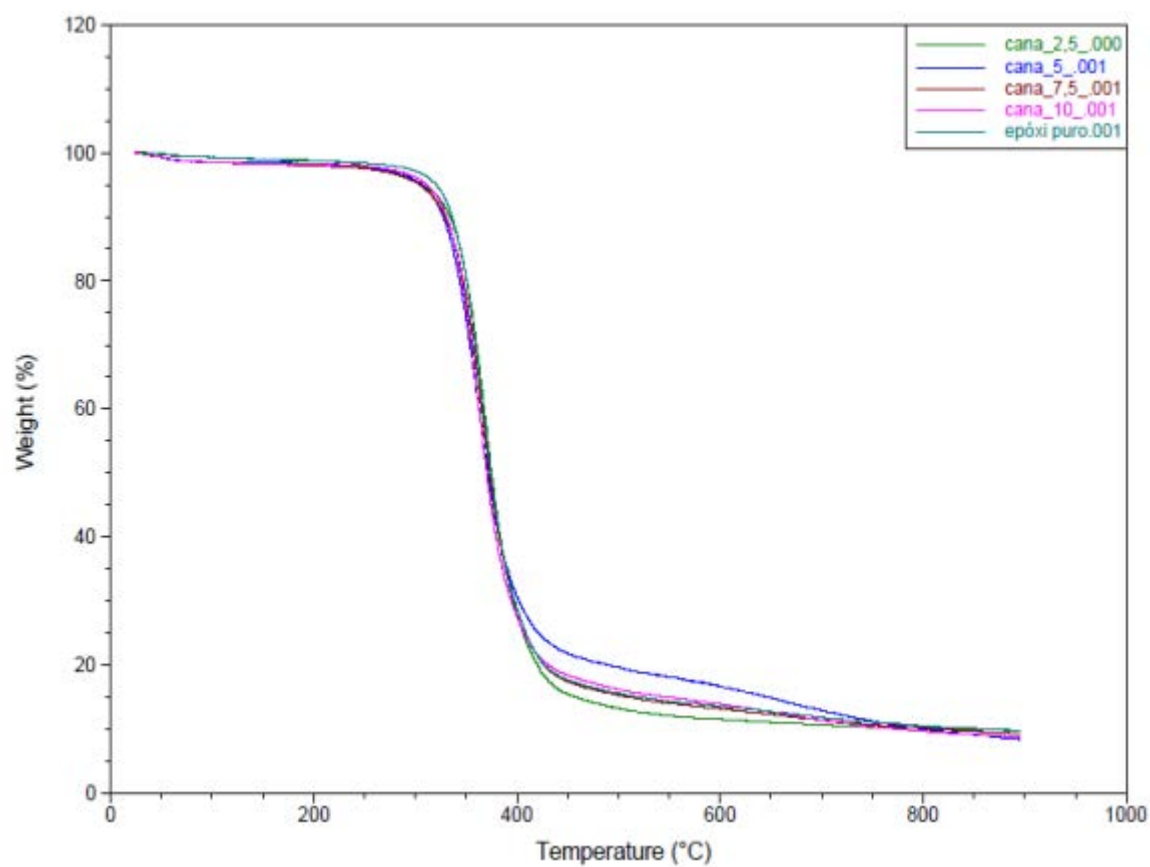
% de fibra	Tg (°C)
0	115,71
2,5	104,39
5	112,38
7,5	107,72
10	117,90

Fonte: Elaboração do autor.

Com base na Tabela 23, quanto á adição de partículas de fibra de cana-de-açúcar ao compósito, é possível observar que não se pode gerar uma conclusão quanto a sua proporção presente no material em relação a temperatura de transição vítrea (Tg), porque os valores das Tg não apresentam um comportamento linear e/ou diretamente ou inversamente proporcionais com o aumento da porcentagem de fibras.

O gráfico da Figura 62 ilustra simultaneamente o comportamento de perda de massa em função da temperatura dos compósitos estudados para o ensaio de Termogravimetria (TGA).

Figura 62 - Gráficos de TGA para os materiais estudados.



Fonte: Elaboração do autor.

A tabela 24 ilustra a temperatura onde há uma queda acentuada de massa no ensaio de TGA.

Tabela 24 - temperatura na qual há uma queda acentuada de massa.

% Fibra	Temperatura (°C)
0	366,24
2,5	369,00
5	363,41
7,5	366,24
10	363,41

Fonte: Elaboração do autor.

Analisando o gráfico da Figura 62, é possível observar que todas as amostras, em diferentes proporções de reforço, apresentam um comportamento semelhante, porém para a amostra contendo 5% em massa, há uma estabilização de perda de massa diferente das demais amostras, sendo que esta demora mais para se estabilizar.

Os gráficos de TGA para cada porcentagem de fibra encontram-se disponíveis no Anexo B.

Ao analisarmos os gráficos de TGA, identificamos que quando temperatura inicial (T_i) de degradação for mais baixa, menos estável termicamente é o material. Outra técnica de identificar a estabilidade térmica é fazendo a diferença da T_i e T_{max} (temperatura de pico), que pode ser visualizada na DTG (Anexo B). No final dos ensaios, observou-se indícios que ainda restava uma pequena quantidade de massa no cadinho, o que é chamado de resíduo. O resíduo encontrado nos cadinhos foram praticamente iguais, com valor de 11,05% de massa, o que corresponde a uma massa real de 0,4089 mg de material não volátil, pois o material volátil é eliminado do cadinho com o ar soprado pelo próprio aparelho de TGA.

A tabela 25 apresenta todos os pontos térmicos de degradação e transição vítrea das amostras.

Tabela 25 - Degradação e transição vítrea das amostras

% de fibra	T _g (°C)	T _i (°C)	T _{máx} (°C)
0	115,71	263,20	366,24
2,5	104,39	256,59	369,00
5	112,38	239,57	363,41
7,5	107,72	252,82	366,24
10	117,9	260,39	363,41

Fonte: Elaboração do autor.

O bagaço de cana-de-açúcar é constituído de uma porcentagem de caldo e o restante por componentes lignocelulósicos, como ilustrado na Tabela 26.

Tabela 26 - componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar.

Componente	% de massa no bagaço	Poder calorífico (MJ/kg)
Celulose	41	17,0
Hemicelulose	25	17,5
Lignina	20	20,1

Fonte: Elaboração do autor.

Nos gráficos TGA, é possível visualizar que existem de 2 à 4 reações exotérmicas para as amostras, as quais estão ligadas aos compósitos lignocelulósicos. Oscilações próximas a 100°C são identificadas como perdas de umidade que ficam espalhadas entre as moléculas. Picos iniciados próximos a 200°C são identificados como decomposição da matéria orgânica gerando materiais carbonizados, ou seja, começa a decomposição da celulose, hemicelulose e lignina.

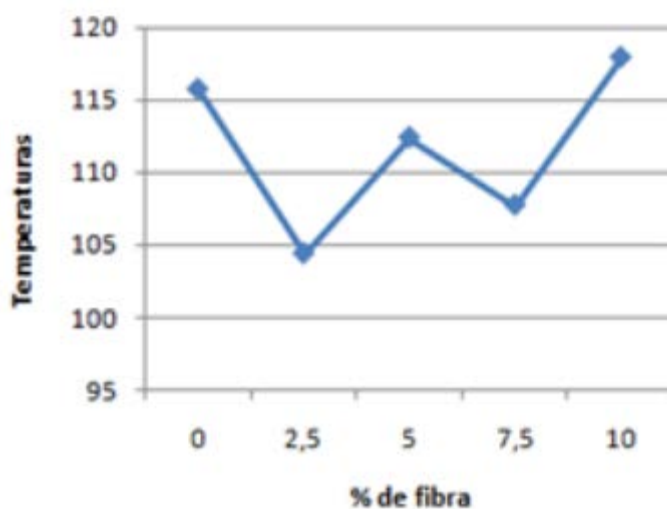
Há literaturas que abordam a adição de componentes lignocelulósicos em polímeros e estas nos mostraram que a decomposição da celulose ocorre em temperaturas menores a 350°C, pois acontece a quebra de ligações glicosídicas entre os carbonos e seus monômeros. Nas temperaturas acima de 400°C ocorrem a quebra das ligações C-O da celulose e ligações de componentes voláteis (CO e CH₄).

A lignina apresenta uma maior estabilidade térmica o que ocasiona a não decomposição total, formando resíduo (componentes fenólicos).

É importante notar que a lignina, substância presente nas fibras naturais, apresenta uma resistência quanto à adesão da fibra em outro material. Logo, sua decomposição em altas temperaturas seria ideal para materiais compósitos, onde é necessária uma boa adesão entre a fase matriz e a fase reforço, para que haja assim, uma boa distribuição dos esforços.

Porém, como abordado anteriormente, a lignina apresenta uma alta estabilidade térmica e acaba não se decompondo, sendo algo desvantajoso para a otimização do material compósito. Para uma melhor visualização do comportamento da temperatura de transição vítrea das amostras apresentadas anteriormente, foi construído o gráfico da Figura 63.

Figura 63 - Gráfico com as Tg das amostras.



Fonte: Elaboração do autor.

Com base na Figura 63 acima, quanto à adição de partículas de fibra de cana-de-açúcar como fase reforço em um material compósito, é possível observar que não se pode ter uma conclusão quanto à sua proporção presente no material, em relação a temperatura de transição vítrea (Tg), porque os gráficos não apresentam um comportamento linear e/ou diretamente ou inversamente proporcionais com a presença da fibra.

Quanto à influência de proporção de partículas do bagaço de cana-de-açúcar ao material compósito de resina epoxídica em relação à sua degradação, foram realizadas algumas análises, baseando-se nos ensaios TGA abordados anteriormente, dando ênfase em sua relação ao ponto térmico de início de degradação. A Tabela 27 ilustra a relação de proporção de fibra para temperatura de pico em degradação das amostras estudadas.

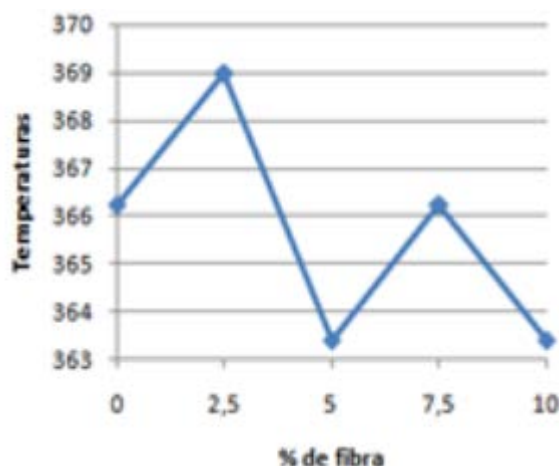
Tabela 27 - Temperaturas de pico de degradação.

% de fibra	Temperatura de pico (°C)
0	366,24
2,5	369,00
5	363,41
7,5	366,24
10	363,41

Fonte: Elaboração do autor.

Para uma melhor visualização dos dados da Tabela 27, construiu-se o gráfico da Figura 64.

Figura 64 - Temperaturas de pico de degradação.



Fonte: Elaboração do autor.

A temperatura de pico de degradação é o ponto após a temperatura de início da degradação obtida através do DTG, e nessa faixa de temperatura que ocorre a maior perda de massa do material.

Comparando os gráficos acima, do mesmo modo que os gráficos para transição vítrea, observa-se também que não se pode ter uma conclusão quanto à proporção de fibras presentes no material em relação à temperatura de pico para degradação.

Para todos os tamanhos de bagaço de cana-de-açúcar estudados, os melhores valores encontrados para a resistência foram para a adição de 5% ou mais de partículas/fibras, sendo que para valores superiores a 5% a resistência permanece praticamente constante quando se leva em consideração o desvio padrão.

Outra propriedade importante estudada é o K_{IC} , o qual apresentou um pequeno decréscimo quando se adiciona 5% de partículas/fibras em comparação com composições menores que 5% de partículas/fibras. Para composições superiores a 5%, a resistência à propagação de trincas cai de forma acentuada, o que pode ser visualizado nas Tabelas 15, 16 e 17.

Considerando os valores de K_{IC} e da resistência citados acima, o compósito com melhores propriedades mecânicas seria o que contém 5% de bagaço de cana-de-açúcar, seja este com tamanhos inferiores a 0,21 mm, entre 0,21 mm e 0,50 mm a 2,00 mm.

Dentre os três tamanhos com 5% em massa estudados, para a escolha do tamanho ideal é necessário fazer uma análise do processo de fabricação do compósito, pois através das propriedades mecânicas, os três apresentam valores muito próximos. No processo de fabricação de compósitos particulados/fibrosos, primeiramente é realizado a separação das partículas/fibras nos tamanhos requeridos, o que para este trabalho foi feito através do peneiramento. Como descrito anteriormente, este peneiramento consiste na passagem dessa partículas/fibras através de peneiras com granulações diferentes. Observou-se que através deste processo, que a obtenção de partículas menores que 0,21 mm é mais precisa e de mais fácil obtenção. Posteriormente, há a necessidade de analisar a adição destas partículas/fibras a resina epoxídica na confecção do material compósito. Nesta etapa, observa-se que quanto menor o tamanho da partícula/fibra, mais fácil é o manuseio e a homogeneização das fibras dentro do molde que formará o corpo de prova.

Portanto, o compósito que apresenta os melhores resultados no que diz respeito às propriedades mecânicas e o processo de fabricação é o compósito contendo 5% de partículas com tamanho inferior a 0,21 mm.

O objetivo da adição da ciclodextrina beta ao material é o de aumentar a resistência à propagação de trincas do material, já que este apresenta um baixo K_{IC} por se tratar de um material frágil. O melhor valor encontrado quando se adiciona ciclodextrina do tipo beta para esta propriedade é para a adição de 5% de CD- β , o que pode ser observado na Tabela 18, onde este valor foi de 3,28 MPa.m^{1/2}

Portanto, o compósito ideal, que une as propriedades de resistência, K_{IC} e que apresenta o processo de fabricação mais viável seria um compósito contendo 5% em massa de partícula menores que 0,21 mm e 5% de ciclodextrina beta.

Para os ensaios térmicos não é possível chegar a uma conclusão quanto à proporção de partículas de bagaço de cana-de-açúcar em resina epoxídica DGEBA/TETA, pois estas não apresentaram um comportamento linear em suas propriedades com o aumento/diminuição de porcentagem de partículas.

Há um desalinhamento quanto aos seus respectivos comportamentos em ponto vítreo e degradação máxima, pois a proporção que apresenta um alto ponto vítreo apresenta, simultaneamente, um baixo ponto térmico de degradação máxima, e vice-versa. Com isso, não é possível considerar uma amostra em proporção ideal para aplicação, sendo mais adequado seguir um protocolo de fabricação de acordo com a aplicação do material, ou seja, qual a propriedade mais importante para o seu uso, no caso, ou seu ponto vítreo ou seu ponto térmico de degradação máxima. A amostra compósita de 10% apresentou a T_g mais alta,

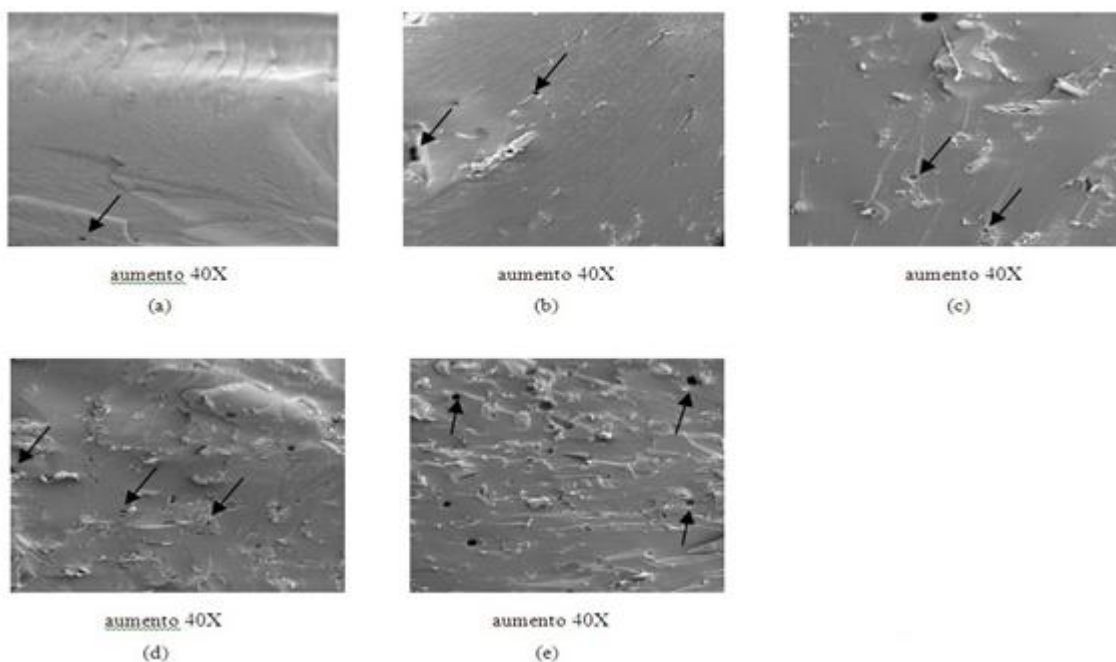
porém a temperatura de degradação mais baixa. E a amostra de 2,5% apresentou a Tg mais baixa, porém a temperatura de degradação máxima mais alta.

4.4 ENSAIO DE MEV

Para analisar os microvazios, foi realizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Na Figura 65, observa-se que no material sem a adição de fibras, há pouca formação de microvazios. Após a adição de partículas menores que 0,21 mm em proporções de 2,5, 5, 7,5 e 10% em massa à matriz, a quantidade de microvazios aumenta, indicadas pelas de setas nas figuras.

Figura 656 - Micrografias de varredura eletrônica das superfícies de fratura dos compósitos partícula/epóxi com 5% de partículas menores que 0,21 mm: (a) epóxi sem partículas, (b) 2,5% de partículas, (c) 5% de fibras, (d) 7,5% de fibras, (e) 10% de fibras.



Fonte: Elaboração do autor.

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 com que pontos de concentração de tensão fiquem dispersos por todo o material, como ilustrado na Figura 65.

Este aumento na quantidade de microvazios explica a queda na resistência do compósito conforme se aumenta a porcentagem de partículas, pois quanto mais partículas são adicionadas à matriz, uma maior quantidade de microvazios é formada, fazendo com que o material crie maiores quantidades de pontos de concentração de tensão, o que o torna menos resistente.

4.5 COMPÓSITO FINAL

Como descrito anteriormente, o compósito com as melhores propriedades foi o contendo 5% de partículas menores que 0,21 mm e 5% de ciclodextrina. Para estas porcentagens, foram construídos novos corpos de provas, para a realização de ensaios de tração, DSC, TGA e MEV. A Figura 66 ilustra o corpo de prova final estudado para o ensaio de tração e K_{IC} .

Figura 66 - corpo de prova final para o ensaio de tração: 5% de partículas menores que 0,21 mm e 5% de ciclodextrina beta.



Fonte: Elaboração do autor.

O ensaio de tração foi realizado na mesma máquina, onde foram realizados os ensaios descritos anteriormente neste trabalho. A Figura 67 ilustra este ensaio sendo realizado. O procedimento para construção do corpo de prova final, assim como para o ensaio, foram os

mesmos descritos anteriormente para os corpos de provas contendo somente epóxi, epóxi e fibras de bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 67 - Ensaio de tração no corpo de prova final.



Fonte: Elaboração do autor.

Através do ensaio de tração, foi construída a Tabela 28, a qual apresenta as propriedades obtidas através do ensaio de tração.

Tabela 28 - Propriedades obtidas através do ensaio de tração.

% Partícula/CD-beta	LRT (MPa)	E (MPa)	K_{IC} (MPa.m^{1/2})	Deformação (%)
5/5	33,94 ± 1,12	1681,14 ± 10,13	1,24 ± 0,29	0,292

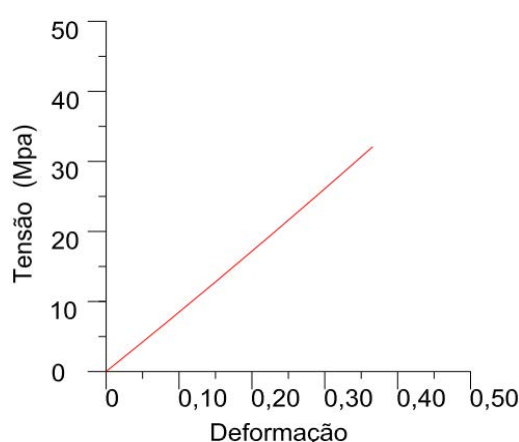
Fonte: Elaboração do autor.

Através da Tabela 28, pode-se observar que com a adição de 5% de ciclodextrina ao compósito contendo 5% de partículas, o LRT diminuir de 34,43 MPa para 33,94 MPa (7,23%), o módulo de elasticidade diminui de 1689 MPa para 1681 MPa (1,12%) e o K_{IC} aumento de 1,20 MPa.m^{1/2} para 1,24 MPa.m^{1/2} (3,33%). Os valores obtidas ficaram dentro do esperado, pois com a adição de ciclodextrina, era de se esperar um aumento no K_{IC}, pois este tem como principal característica, a redução na resistência à propagação de trincas. Porém, o módulo de elasticidade e o LRT diminuíram com a adição de ciclodextrina beta ao sistema epóxi/partícula, fazendo com que houvesse um equilíbrio entre as propriedades de K_{IC} e as de LRT e E, pois quando se aumenta o K_{IC} já é de se esperar uma diminuição no LRT e E.

Já com relação a deformação, praticamente permaneceu constante (de 0,293% para 0,292%) quando se adicionou ciclodextrina ao compósito contendo 5% de partículas. Esta baixa variação deve-se ao fato da diminuição do módulo de elasticidade, enquanto se diminui também o LRT, fazendo com que a diminuição do LRT seja compensada com uma menor inclinação da curva do gráfico tensão versus deformação.

A Figura 68 ilustra o gráfico tensão versus deformação do compósito final.

Figura 68 - Gráfico tensão versus deformação do corpo de prova final.



Fonte: Elaboração do autor.

Através da Figura 68, observa-se que a adição de ciclodextrina beta ao sistema contendo epóxi/partículas não alterou a característica de fragilidade do material, pois a curva do gráfico continua seguindo a Lei de Hooke. Este fato também pode ser comprovado quando se analisa a região de ruptura do corpo de prova (Figura 69), a qual fica paralela uma a outra, depois que o corpo de prova é rompido, o que é uma característica de material frágil.

Figura 69 - corpo de prova após ter sido rompido pela máquina de tração.

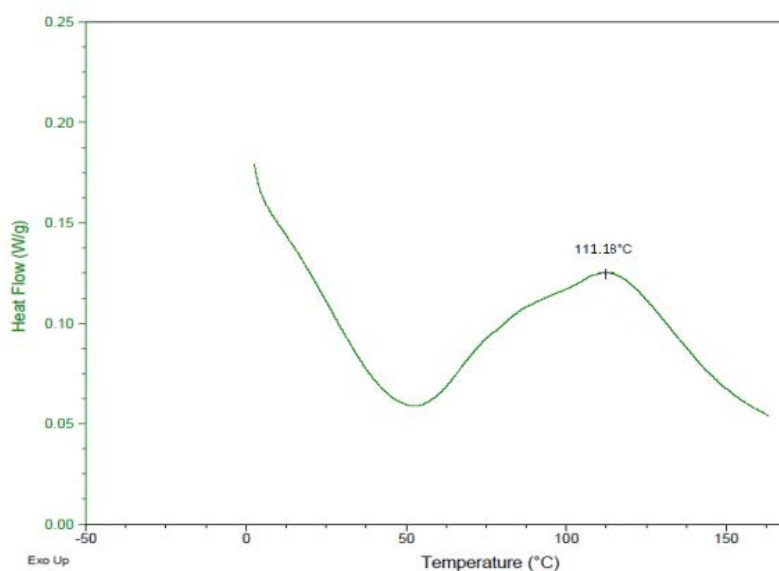


Fonte: Elaboração do autor.

O valor da Resiliência/tenacidade do compósito final foi de $0,334 \text{ MJ/m}^3$. Nota-se que este valor está abaixo do valor da resiliência/tenacidade do compósito contendo epóxi e 5% de partículas (que foi de $0,350 \text{ MJ/m}^3$). Esta diferença é explicada quando se analisa os valores da Tabela 28, pois com a diminuição do E e do LRT, sem haver uma queda significativa na deformação, faz com que a área abaixo da curva tensão deformação fique menor, diminuindo assim a propriedade de Resiliência/tenacidade.

As análises térmicas dos compósitos finais foram feitas com o mesmo procedimento citado anteriormente para as amostras epóxi/partículas. O ensaio de DSC é ilustrado na Figura 70.

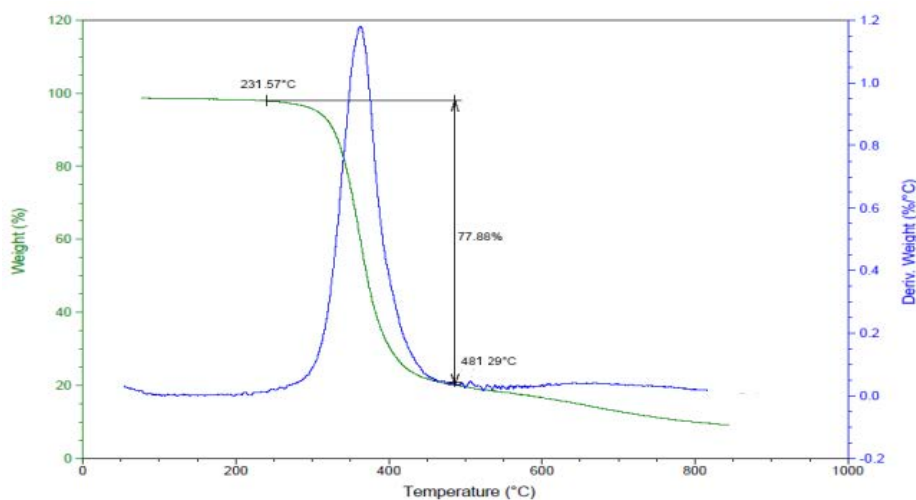
Figura 70 - Ensaio de DSC do compósito final.



Fonte: Elaboração do autor.

O ensaio de TGA é ilustrado na Figura 71.

Figura 71 - Ensaio de TGA no compósito final.



Fonte - Elaboração do autor.

A amostra do compósito de resina epóxi DGEBA/TETA com 5% de fibra de cana-de-açúcar e 5% de ciclodextrina beta apresentou um início da movimentação de sua cadeia estrutural em cerca de 54°C, marcando sua transição vítrea em 111,18°C. Ao chegar em seu ponto vítreo, essa amostra obteve uma perda de massa em torno de 2,5%.

O ensaio de TGA indicou um início de perda de massa significativa por volta de 267°C e manteve essa perda de massa até cerca de 447°C, apresentando de acordo com a sua DTG pico em sua perda de massa em torno de 353°C. Vale reforçar que seu ponto de Tg encontra-se muito antes de sua degradação, com 111,88°C.

Portanto, o compósito final pode ser usado até uma temperatura de 111,88°C, pois até esta temperatura, as cadeias moleculares não entraram em movimento, não permitindo que houvesse uma perda de resistência do material. Nesta temperatura (111,88°C), a perda de massa é insignificativa (2,5%).

Para uma melhor visualização das propriedades do compósito final, construiu-se a Tabela 29 com os dados de todas as propriedades (térmicas e mecânicas).

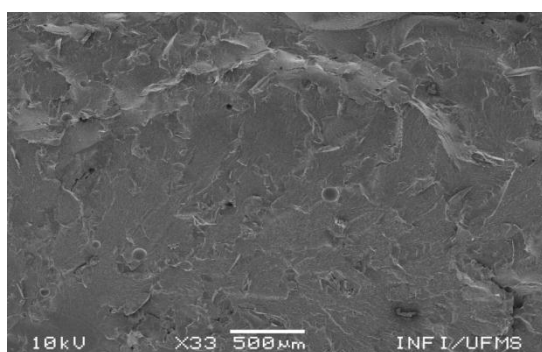
Tabela 29 - Propriedades do compósito epóxi/5% partículas/5% ciclodextrina beta.

LRT (MPa)	33,94
E (MPa)	1681,14
K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	1,24
Tenacidade/Resiliência (MJ/m ³)	0,334
Deformação (%)	0,292
TG (°C)	111,18
Temperatura de degradação (°C)	267

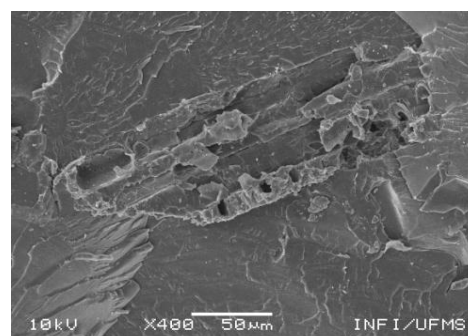
Fonte: Elaboração do autor.

Para o ensaio de MEV, foi utilizado o mesmo procedimento descrito anteriormente para partículas menores que 0,21 mm. As imagens obtidas no ensaio são ilustradas na Figura 72.

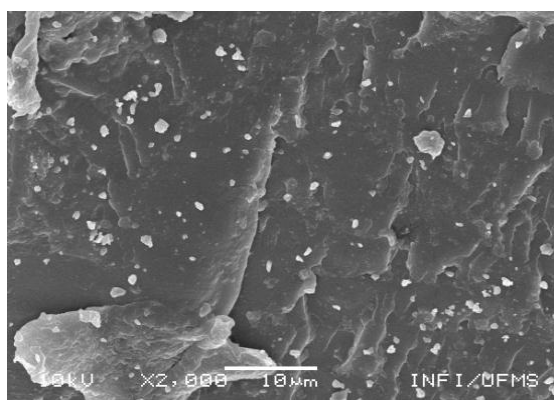
Figura 72 - MEV do compósito final contendo 5% de partículas de bagaço de cana-de-açúcar e 5% de ciclodextrina.



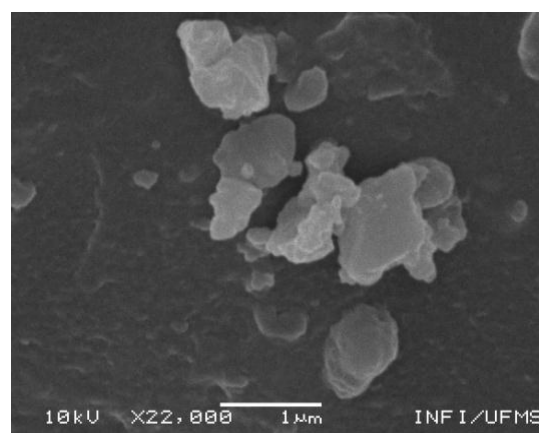
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Elaboração do autor.

Através das Figuras 72(a), 72(b) e 72(c), observa-se que com a adição de ciclodextrina ao sistema epóxi/partículas, os microvazios continuam presentes no compósito, o que acarreta na formação de pontos de concentração de tensão, tendendo a diminuir a resistência do material. É possível analisar, também, através da Figura 72 (c), que a ciclodextrina beta se distribuiu uniformemente sobre o material e que não reagiu nem com o epóxi e nem com as partículas de bagaço de cana-de-açúcar (que fica mais evidente na Figura 72 (d)). Portanto, se a ciclodextrina não conseguiu eliminar os microvazios, conclui-se que ela age como uma barreira à propagação de trincas, pois quando se adiciona ciclodextrina sem partículas o LRT do material (epóxi/5% de partículas) é de 22,01 MPa e adicionando-se 5% de ciclodextrina juntamente com o sistema contendo epóxi/5% de partículas, a resistência do material aumenta (devido à adição de partículas que age como agente de reforço) e a resistência à propagação de trincas também aumenta.

5 CONCLUSÕES

O aumento de 28,61% no LRT do compósito com 5% de partículas menores que 0,21 mm 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 comparado com o custo do epóxi, que seria utilizado no lugar das partículas (pois estas são encontradas a baixos custos na região de Ilha Solteira devido à expansão do setor sulco-alcooleiro). E ainda assim, ter-se-ia um aumento nas propriedades de LRT e K_{IC} . Por outro lado, 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, tais como partículas menores que 0,21 mm, não oferece.

Para que pudessem ser alcançados melhores resultados de LRT e K_{IC} no compósito contendo apenas epóxi/5% de partículas, seria necessário encontrar uma solução para eliminar os micro vazios presentes no compósito, que aumentam consideravelmente quando se aumenta a porcentagem em massa de fibras. Uma solução seria encontrar um método eficiente de vácuo que limite a formação de microvazios. 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, poderia se ter um aumento significativo nestas propriedades mecânicas.

Quando se adicionou 5% de ciclodextrina beta ao sistema contendo epóxi/5% de partículas, observou-se uma pequena queda na resistência do material mantendo-se constante o K_{IC} .

Para o compósito final, contendo 5% de partículas e 5% de ciclodextrina beta, mostrou-se que a sua temperatura de uso é de no máximo 111,18°C, que é a temperatura de transição vítrea, e que, a temperatura de degradação do material para esta composição é de 267°C, o que fica muito acima da sua Tg.

6 TRABALHOS FUTUROS

Para futuros trabalhos, pode-se analisar a influência de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas de compósitos naturais contendo epóxi/fibra de bagaço de cana-de-açúcar. Sabe-se que fazendo-se um sistema de pós cura na resina epoxídica, mais ligações cruzadas podem ser formadas no momento da cura do mesmo, fazendo com que suas propriedades, sejam elas mecânicas ou térmicas, tendam a se alterar.

Para tal análise, seria necessário a realização de tratamentos térmicos nos compósitos estudados para, posteriormente, fazer todas as análises (teste de tração, ensaios térmicos de TGA e DSC) para averiguar uma possível alteração nestas propriedades.

REFERÊNCIA

- 1 LEE, H.; NEVILLE, K. **Handbook of epoxy resins**. [S.l.]: MacGraw-Hil, 1967. 478p.
- 2 McDERMOTT, J. **The structure of the advanced composites industry**: advance composites bluebook. New York, 1990. 576p.
- 3 PEREIRA, 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.
- 4 TITA, 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.
- 5 RANGEL, S. A. **Nanocompósitos baseados no sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com uma resina epoxídica de silsesquioxano**. 2006. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2006.
- 6 ENCYCLOPEDIA of polymer science and engineering: emulsion polymerization to fibers, manufacture. [S.l.: s.n.], 1986. p. 3443-344.
- 7 JONES, R. M. **Mechanics of composite materials**. 2.ed. [S.l.]: Taylor & Francis, 1999. p. 2-52.
- 8 ALMEIDA, C. N. **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi/DGEBA/etilenodiamina modificado com nanoplateformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2005.
- 9 BALBINO, T. A. et al. Produção, separação e purificação da beta-ciclodextrina, utilizando como substrato o amido de milho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia: Minas Gerais, 2009. p. 1-5.
- 10 CUCOLO, G. R. **Produção de ciclodextrinas a partir de amidos de diferentes fontes vegetais e seu emprego na inclusão molecular de aroma cítrico**. 2009. 118 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Faculdade de Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2009.
- 11 GILFILLAN, W. N. Preparation and characterization of composites from starch and sugar cane fibre. **Industrial Crops Products**, Sidney, v.3, n.2, p. 45-54, 2012.

- 12 TEIXEIRA, E. et al. Aglomerados de bagaço de cana-de-açúcar: resistência natural ao ataque de fungos apodrecedores. **Scientia Forestalis**, Brasília, DF, v.1, n. 52, p. 29-34, 1997
- 13 SEBAIBI, N. et al. Mechanical Properties of concrete-reinforced fibres and powders with crushed thermoset composites: The influence of fibre/matix interaction. **Construction and building Materials**, Amsterdam, v.1, n.12, p. 332-338, 2012.
- 14 EL-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.
- 15 MULDER, 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
- 16 DIAS, N. L. et al. Propriedades mecânicas de polímeros termorrígidos modificados com ciclodextrina. **CEBECiMat**, Campos do Jordão, v.12, n. 23, 12-17, 2010.
- 17 GUEDES, F. L.; ALVES, G. M. C.; SANTOS, F. L. A. Ciclodextrinas: como adjuvante tecnológico para melhorar a biodisponibilidade de fármacos. **Revista Brasileira de Farmácia**, Rio de Janeiro, v. 89, n. 3, p. 220-225, 2008.
- 18 CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 135-173.
- 19 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 310-320.
- 20 AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2007. p. 184-187.
- 21 GERE, J. M. **Mecânica dos materiais**. 5. ed. São Paulo: Pioneira Thomsom Learning, 2003. p. 8-13.
- 22 PARDINI, L. C. **Comportamento dinâmico-mecânico e à fratura de materiais compostos epoxi/elastômero/fibra de carbono**. 1990. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.
- 23 RACHAVA, R. S. Development and characterization of thermosetting: thermoplastic polymer for applications in Damage: tolerant composites. **Journal of Polymer Science: part B**, Hoboken, v. 26, n. 1, p. 63-99, 1988.
- 24 JOSEPH, 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.

- 25 RONG, 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.
- 26 AMARAL, 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.
- 27 PEARSON, R. A. **Sources of toughness in modifield epoxies**. 1990. 249 f. Thesis (PHD) - University of Michigan, Ann Arbor, 1990.
- 28 MORALES, A. R. **Morfologia e propriedades dinâmicas e mecânicas de resina epoxi/elastômero reativo**. 1989. 204 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1989.
- 29 REZENDE 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.
- 30 PAIVA, 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
- 31 GUIMARÃES, 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.
- 32 MARIN, J. **Mechanical behavior of engineering materials**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1962.
- 33 MOROZOV, E. V.; VASILIEV, V. V. **Mechanics and analysis of composites materials**. Netherlands: Elsevier, 2001. p. 16-24.
- 34 REIS, 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.
- 35 CÂNDIDO, 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.
- 36 EL TAYEB, N. S. M. Development and characterization of low-cost polymeric composite materials. **Materials and Design**, Melaka, v.12, n.2, p. 1151-1160, 2009.
- 37 MAZUMDAR, S. K. **Composites manufacturing, materials, product and process engeneering**. Florida: CRC Press LLC, 2002. p. 23-50.
- 38 ANDRÉS, M. A.; GARMEDIA, A.; VALEA, A.; ECEIZA, A.; MONDRAGON, I. Fracture toughness of epoxy resins modified with polyethersulfone: influence of stoichiometry on the morfology of the mixtures. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 69, n.1, p. 183-191 1998.

- 39 CHELEUX, N. Mechanical properties of glass fiber-reinforced endodontic posts. **Science Direct**. New York, v. 3, n. 43, p. 12-17, 2009.
- 40 MOUHIMID, B.; IMED, A.; BENSEDIDQ, N. An experimental analysis of fracture mechanisms of short glass fibre reinforced polyamide 6,6. **Composite Science and Thechnology**. Kidlington, v. 3, n. 6, p. 45-51, 2009.
- 41 ZHAO, W.; SINGH, P. R.; KORACH, S. C. Effects of environmental degradation on nier-fiber nanomechanical properties of carbon fiber epoxy composites. **Composites**, Kidlington, v.5, n.23, p. 675-678, 2009.
- 42 LUO, X. W. R.; NY, Y.; ZHANG, R. WANG, S. Properties off chopped carbon fiber reinforced carbon foam composites. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 4, n. 32, p. 25-27, 2009.
- 43 DONG, Z.; SUN, C. T. Testing and modeling of yarn-out in plain woven Kevlar fabrics. **Composites**, Kidlington, v. 12, n. 2, p. 23-27, 2009.
- 44 MARINELLI, 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
- 45 VENTURA, 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.
- 46 NECHWATAL, 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.
- 47 ROMILDO, 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.
- 48 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.
- 49 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.
- 50 SALAZAR, 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.
- 51 MONTEIRO, 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.

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

53 JORNAL das Montanhas. Manguaçu: [s. n.], 2011. Disponível em: <<http://www.jm1.com.br/2011/02/conab-leilao-milho-e-sisal/>>. Acesso em: 08 jun. 2011.

54 MARTINS, M. A. G. L. S; MARTINS, M., A.; FERREIRA, F. C; JOB, A. E; MATTOSO, L. H. C. Estudo da influência de tratamentos químicos de fibras de sisal nas propriedades de compósitos de borracha Nitrílica. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, São Carlos, v. 20, n. 1, p. 25-32, 2010.

55 MARTINS, G. S. et al. Caracterização mecânica e térmica de compósitos de poli (Cloreto de Vinila) reforçados com fibras de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 14, n. 5, p. 326-333, 2004.

56 MOCHNACZ, S.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Caracterização e modificação superficial de fibras de sisal para utilização em compósitos poliméricos. In: CONGRESSO EM CIENCIAS DE MATERIAIS DO MERCOSUL, 2002, Joinville. **Anais...** Joinville: Santa Catarina, 2002. p. 1-9.

57 SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL DA BAHIA- SENAI/BA. Desenvolvimento de Compósitos de Polipropileno com Sisal – PP-SISAL. **Relatório técnico final**. Salvador, 2005. p. 5-29.

58 SILVA, C. C. et al. Estudo comparativo sobre a influência da adição da fibra de sisal nas propriedades de placas de gesso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53., 2009, Guarujá. **Anais...** Guarujá: [s. n.], 2009. p. 1-11.

59 TANOBE, V. et al. Caracterização de biocompósitos poliéster/ luffa cilíndrica ou sisal. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 58., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: [s. n.], 2003. p.1671-1680.

60 MONTEIRO S. N. et al. Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curauá. **Revista Matéria**, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 197 – 203, 2006.

61 MOTHE, 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.

62 SANTOS, P. A. et al. Processamento e tratamento da fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 1, p. 31-39, 2009.

63 ALCEU, 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.

- 64 SHIKIDA, 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.
- 65 EID, F. Progresso técnico na agroindústria sucroalcooleira. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 29-38, 1996.
- 66 BARROS, G. S. C.; MORAES, M. A. F. D. A Desregulamentação do setor sucroalcooleiro. **Revista de Economia Política**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 156-173, 2002.
- 67 LUZ, 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.
- 68 YANG, H. et. al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, Nanyang, v. 86, n.12-13, p. 1781-1788, 2007.
- 69 ALMEIDA, 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.
- 70 FERREIRA, A. et al. Avaliação de compósito de poliéster e fibra de cana de açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMat, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: [s. n.], 2006. p. 4001-4012.
- 71 BERTOLNI, A. C.; CEREDA, M. P.; CHUZEL, G. Fécula e farelo de mandioca como substrato na produção de ciclodextrinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 2, p. 224-229, 1998.
- 72 CEREDA, M. P. Ciclodextrinas: características e aplicações. **Tecnologia, usos e potencialidade de tuberosas amiláceas Latino Americanas**: culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. v. 3, p. 475-498.
- 73 DIAS FILHO, N. L. et al. Propriedades mecânicas de polímeros termorrígidos modificados com ciclodextrina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2010, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão, 2010.
- 74 DRUNKLER, D. A.; FETT, R.; LUIZ, M. T. B. Polímeros de ciclodextrina: características, formação de complexos de inclusão e aplicações industriais. **Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)**, Santa Catarina, v. 17, n. 1, p. 21-32, 1999.
- 75 GUEDES, F. L.; ALVES, G. M. C.; SANTOS, F. L. A. Ciclodextrinas: como adjuvante tecnológico para melhorar a biodisponibilidade de fármacos. **Revista Brasileira de Farmácia**, Rio de Janeiro, v. 89, n.3, p. 220-225, 2008.
- 76 SÁ BARRETO, L. C. L.; CUNHA-FILHO, M.S.S. Ciclodextrina: Importante Excipiente Farmacêutico Funcional. **Latin American Journal of Pharmacy**, Ouro Preto, v. 27, n. 4, p. 629-636, 2008.

77 SALTÃO, R.; VEIGA, F. Ciclodextrinas em novos sistemas terapêuticos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 37, n.1, p. 1-17, 2001.

78 NAVARRO, F. R. A evolução dos materiais. Parte II: A contribuição das civilizações Pré-Colombianas. **Revista eletrônica de materiais e processos**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 15-24, 2008.

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

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

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

82 BARROS C. **Apostila de polímeros**. [S. l: s. n],, 2011. Disponível em: <<http://edificacoes.files.wordpress.com/2011/04/apo-polimeros-completa-publicac3a7c3a3o.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2013.

83 COSTA A. P. O. **Estudo do comportamento cinético e mecânico: dinâmico de resinas epóxi a base de óleo de soja epoxidado**. [S. l: s. n], 2001. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/1707/000306388.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 04 mar. 13

84 MENEZES, G.W. **Influência do tempo e da temperatura de cura sobre o comportamentomecânico à tração de um sistema epóxi com diferentes razões resina/endurecedor**. 1999. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos, 1999.

ANEXO A – Gráficos de DSC

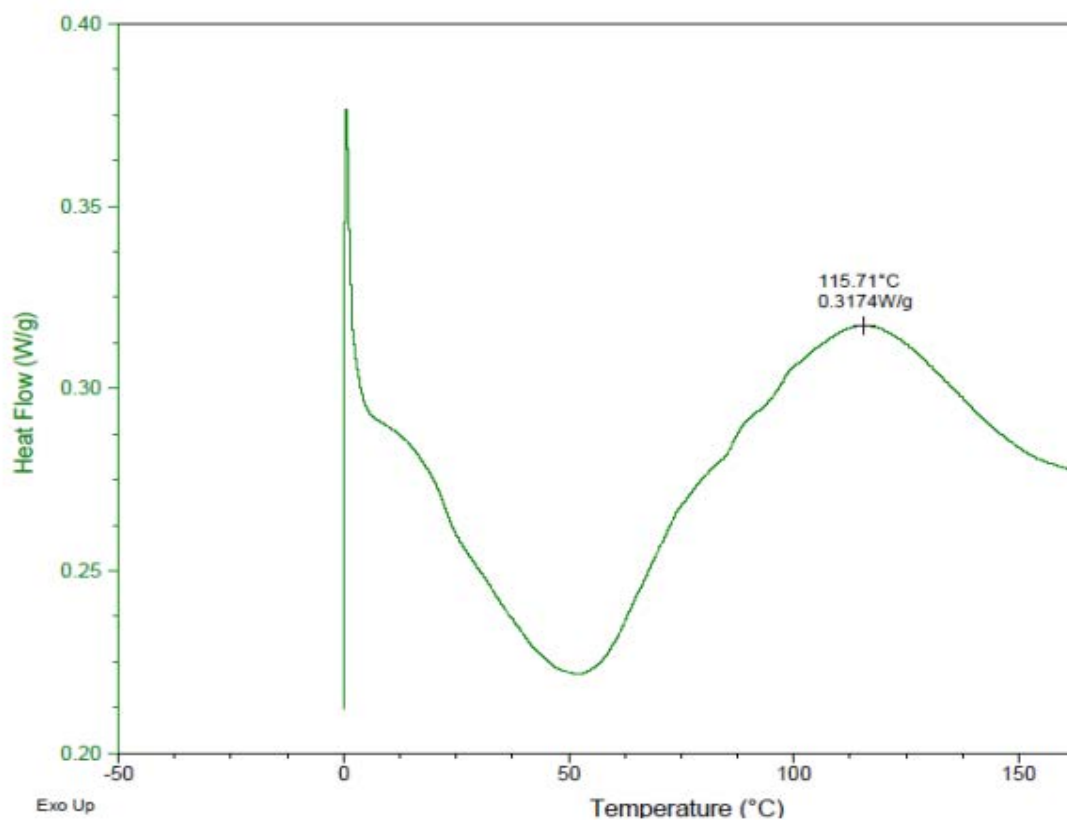


Gráfico DSC – resina pura

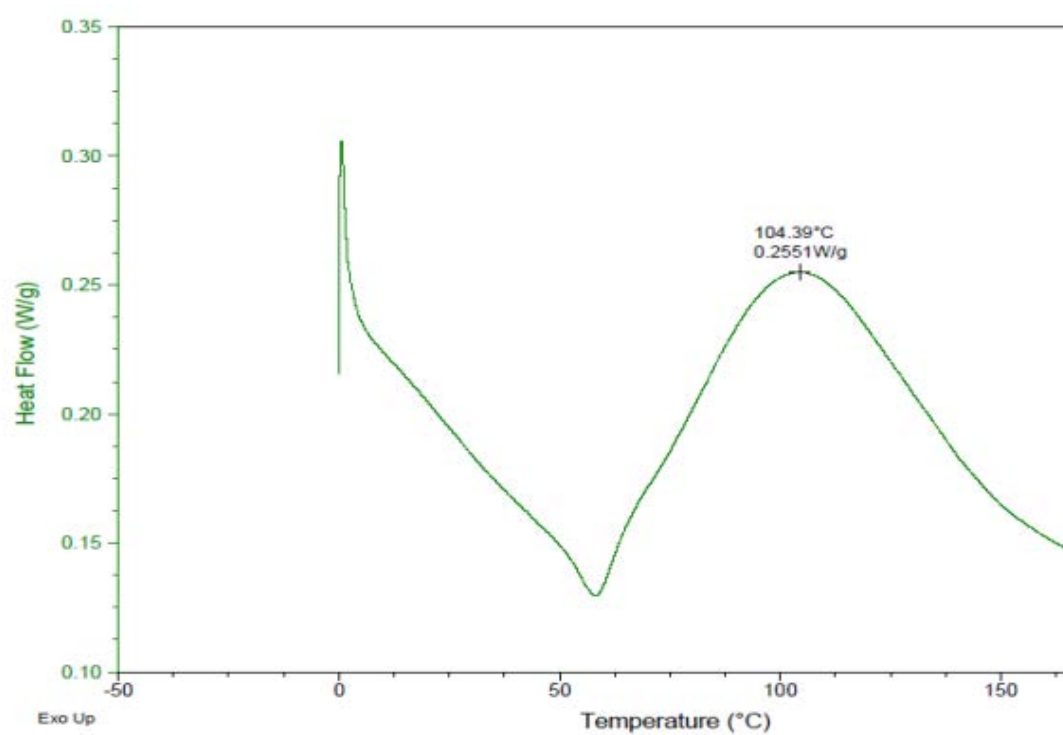


Gráfico DSC – 2,5% de fibra.

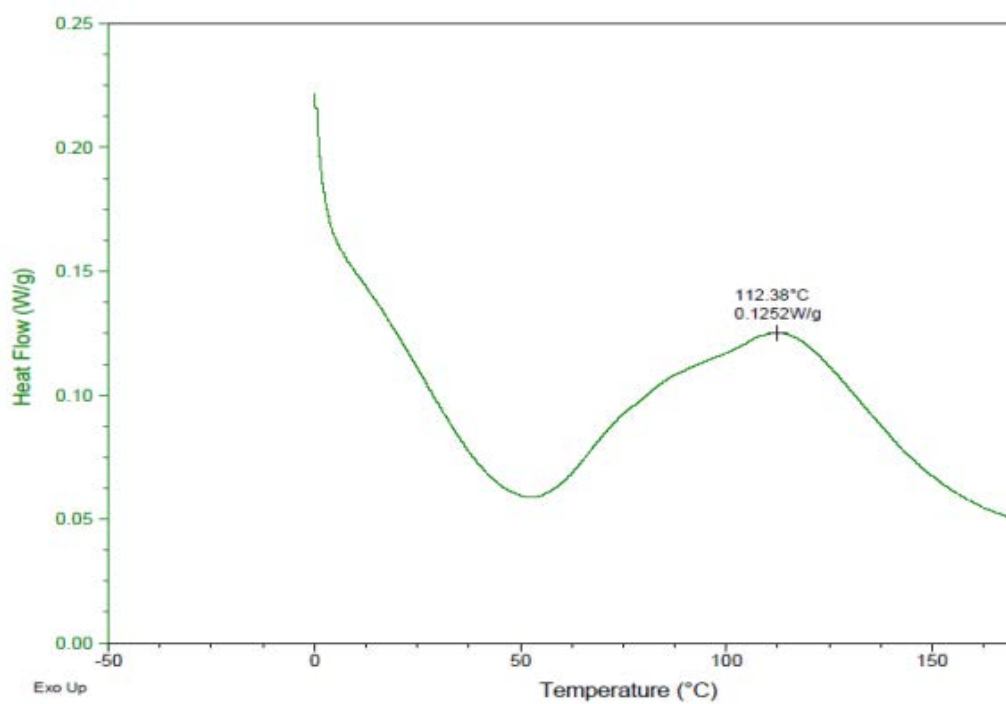


Gráfico DSC – 5% de fibra

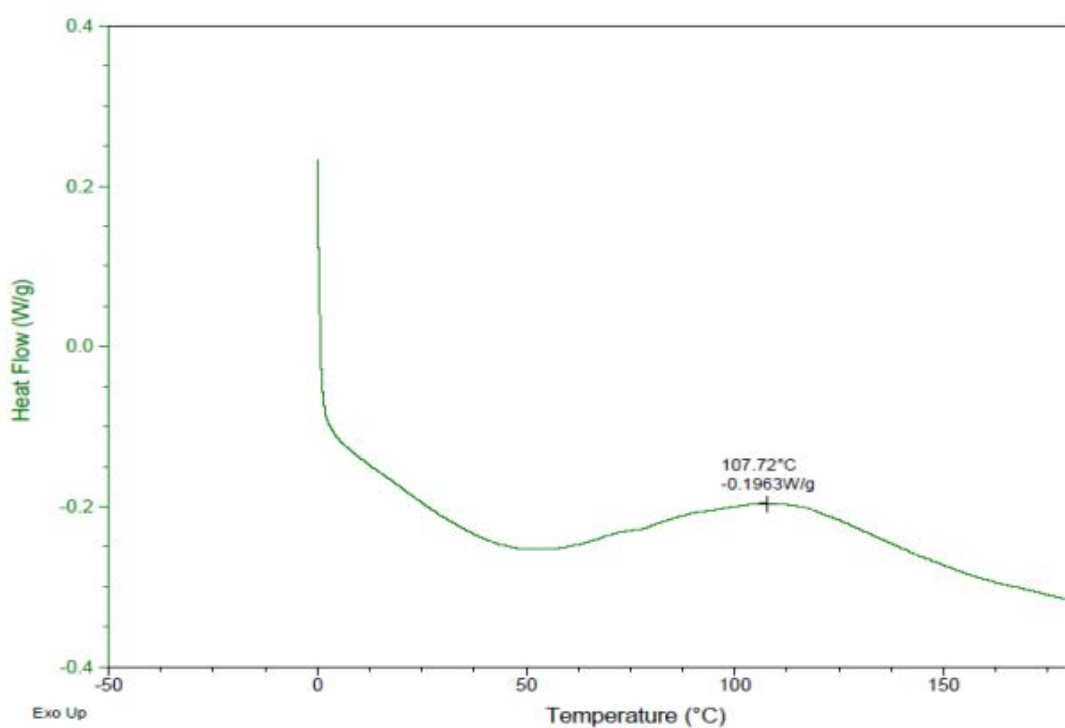


Gráfico DSC – 7,5% de fibra

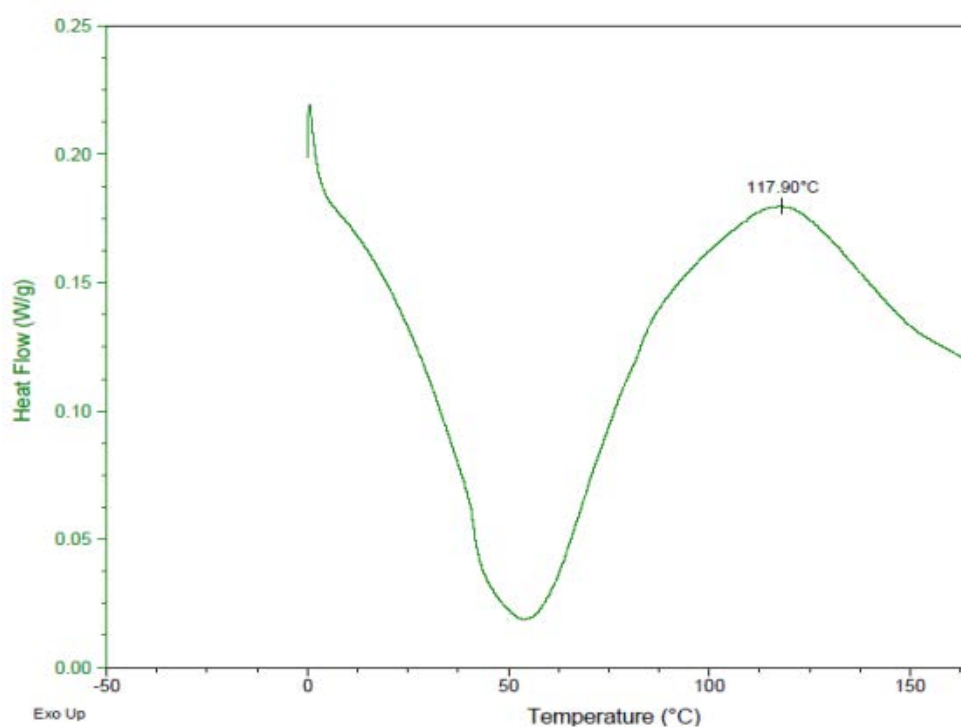


Gráfico DSC – 10% de fibra

Anexo B – Gráficos de TGA

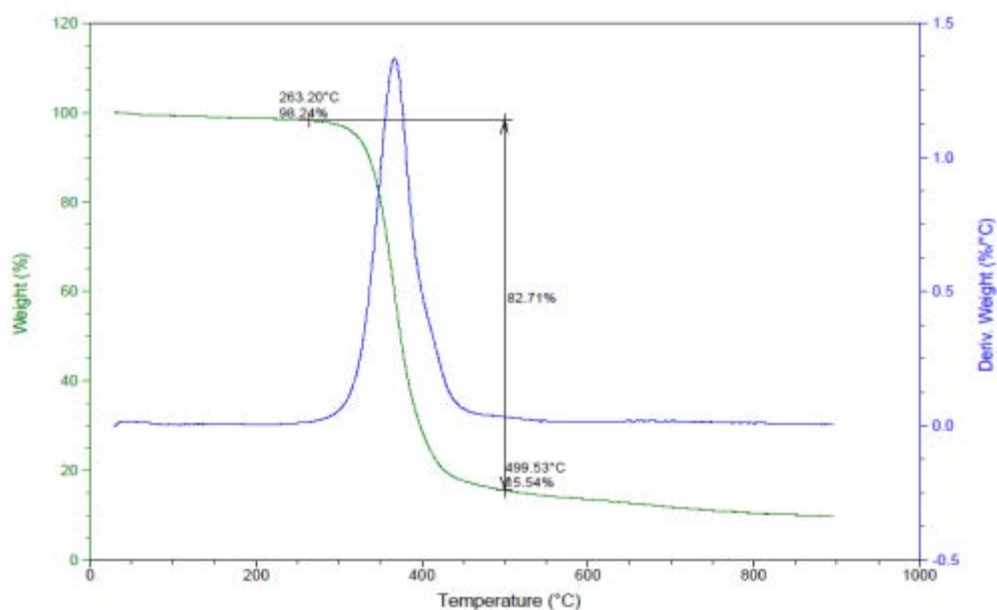


Gráfico: TGA epóxi puro

A amostra de resina epóxi DGEBA/TETA pura sem adição de fibras apresentou um início de perda de massa significativa por volta de 300°C e manteve essa perda de massa drástica até cerca de 450°C, apresentando de acordo com a sua DTG pico em sua perda de massa em torno de 355°C. Vale reforçar que seu ponto de Tg encontra-se muito antes de sua degradação, com 115,71°C.

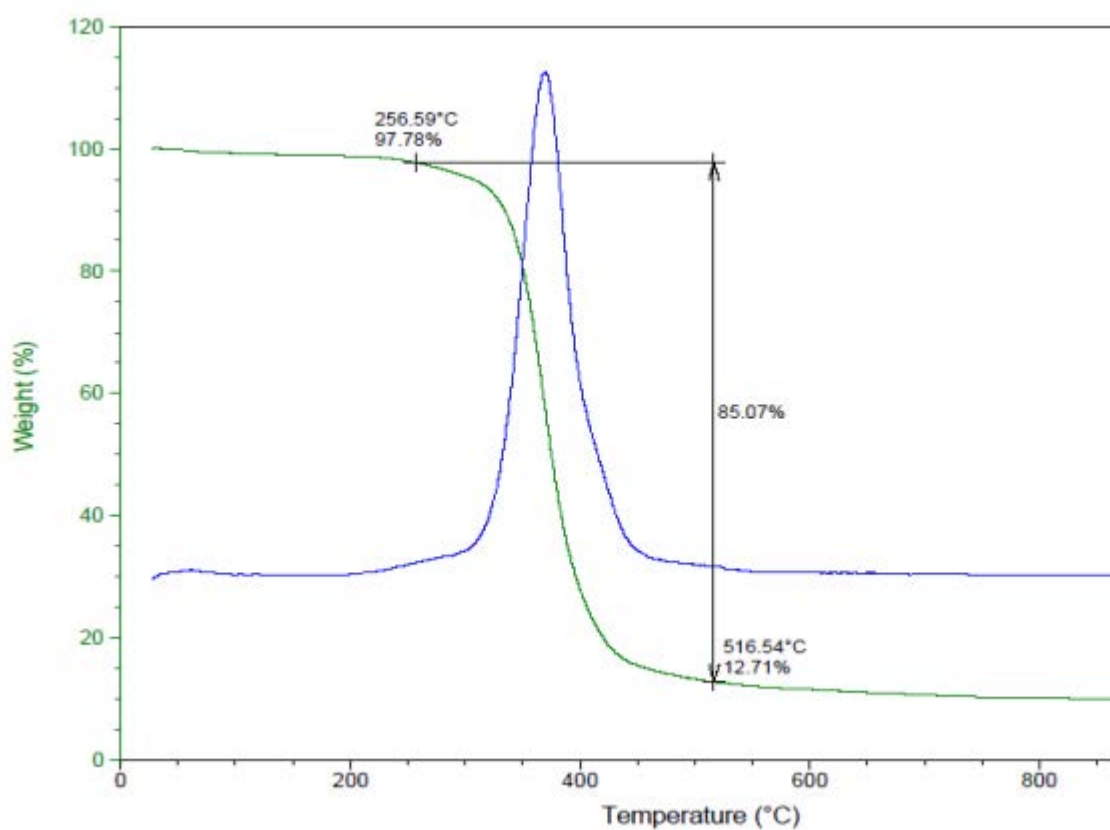


Gráfico: epóxi + 2,5% bagaço de cana-de-açúcar

A amostra do compósito de resina epóxi DGEBA/TETA com 2,5% de fibra de cana-de-açúcar apresentou um início de perda de massa significativa por volta de 250°C e manteve essa perda de massa até cerca de 450°C, apresentando de acordo com a sua DTG com pico em sua perda de massa em torno de 355°C. Vale reforçar que seu ponto de Tg encontra-se muito antes de sua degradação, com 104,39°C.

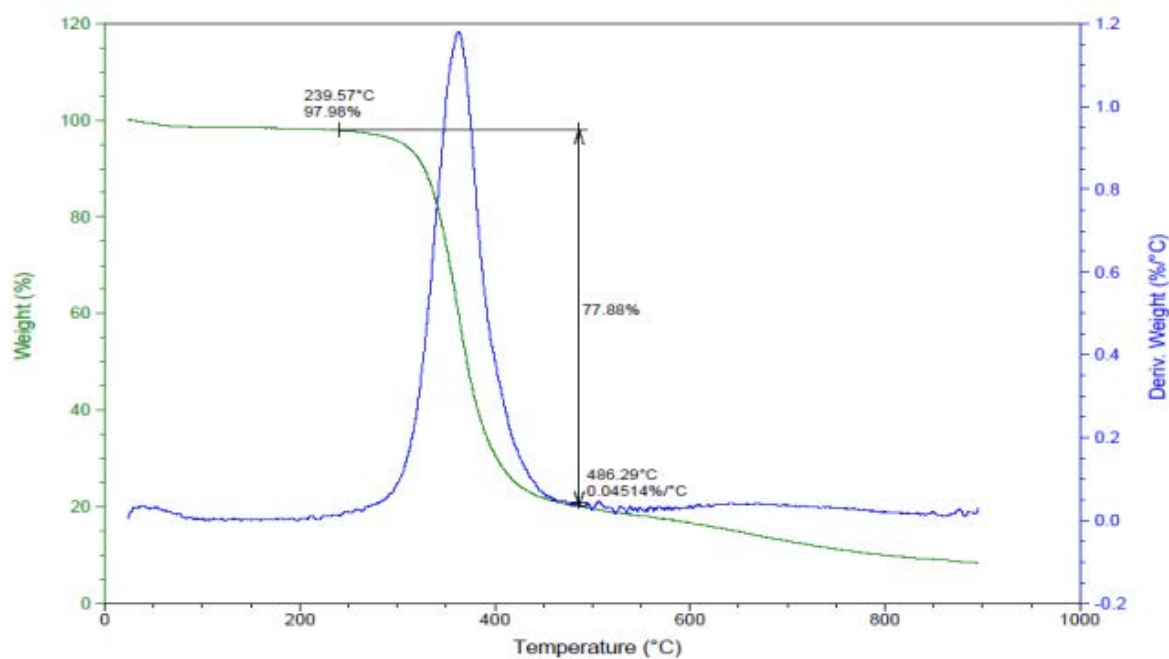


Gráfico: epóxi + 5% bagaço de cana-de-açúcar

A amostra do compósito de resina epóxi DGEBA/TETA com 5% de fibra de cana-de-açúcar apresentou um início de perda de massa significativa por volta de 270°C e manteve essa perda de massa até cerca de 450°C, apresentando de acordo com a sua DTG pico em sua perda de massa em torno de 355°C. Vale reforçar que seu ponto de Tg encontra-se muito antes de sua degradação, com 112,38°C.

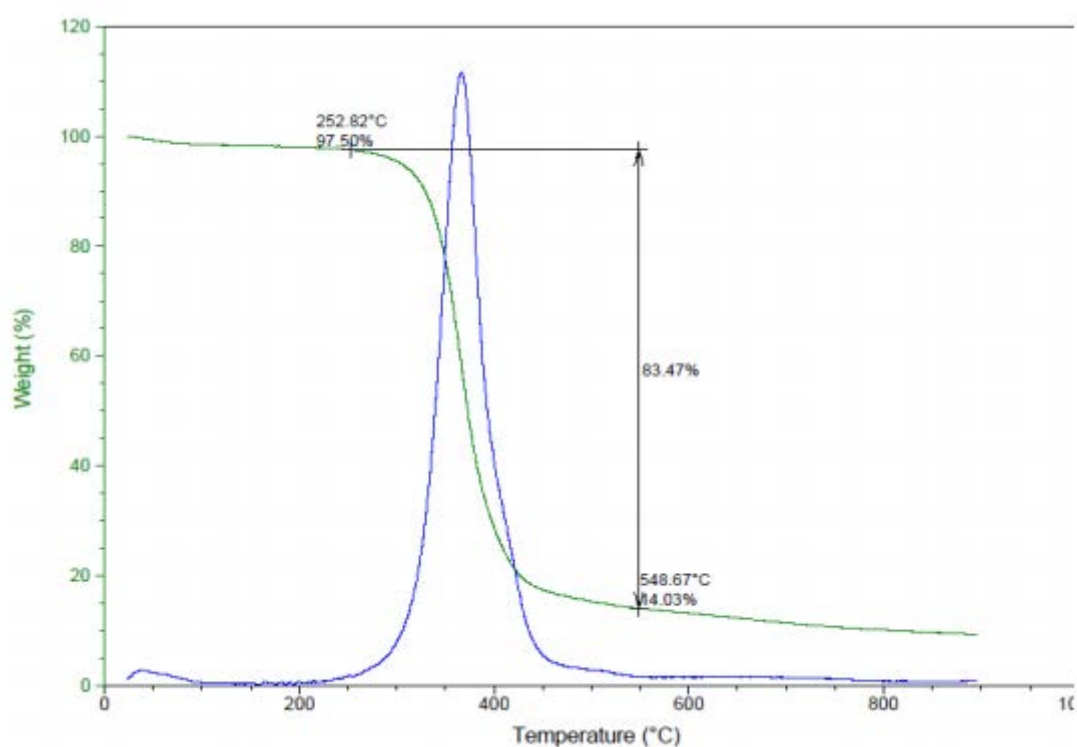


Gráfico: epóxi + 7,5% bagaço de cana-de-açúcar

A amostra do compósito de resina epóxi DGEBA/TETA com 7,5% de fibra de cana-de-açúcar apresentou um início de perda de massa significativa por volta de 250°C e manteve essa perda de massa até cerca de 450°C, apresentando de acordo com a sua DTG pico em sua perda de massa em torno de 355°C. Vale reforçar que seu ponto de T_g encontra-se muito antes de sua degradação, com 107,72°C.

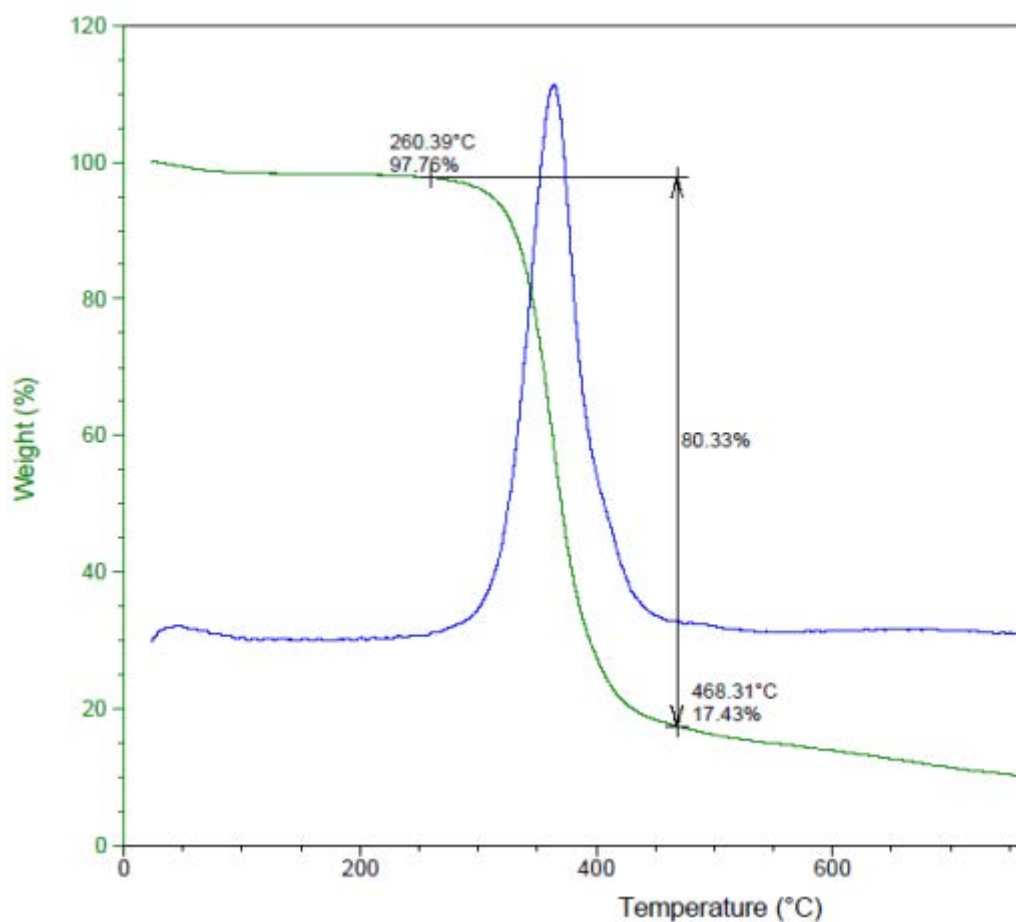


Gráfico: epóxi + 10% bagaço de cana-de-açúcar

A amostra do compósito de resina epóxi DGEBA/TETA com 10% de fibra de cana-de-açúcar apresentou um início de perda de massa significativa por volta de 300°C e manteve essa perda de massa até cerca de 400°C, apresentando de acordo com a sua DTG pico em sua perda de massa em torno de 355°C. Vale reforçar que seu ponto de Tg encontra-se muito antes de sua degradação, com 117,9°C.