

VALCINEIDE OLIVEIRA DE ANDRADE TANOBE



CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE ESPONJAS DE *Luffa cylindrica* PARA UTILIZAÇÃO EM COMPOSTOS COM MATRIZ POLIMÉRICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Área de Concentração: Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Thais H. D. Sydenstricker

Co-orientador: Sandro C. Amico

CURITIBA

2003

VALCINEIDE OLIVEIRA DE ANDRADE TANOBE

**CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE ESPONJAS DE *Luffa*
cylindrica PARA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS
COM MATRIZ POLIMÉRICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Área de Concentração: Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Thais H. D. Sydenstricker

Co-orientador: Sandro C. Amico

CURITIBA

2003

Tanobe, Valcineide Oliveira de Andrade
Caracterização de fibras de esponjas de *Luffa cylindrica* para
utilização em compósitos com matriz polimérica / Valcineide Oliveira
de Andrade Tanobe. - Curitiba, 2003.
139 f. : il.

Orientadora: Thais H. D. Sydenstricker
Co-orientador: Sandro C. Amico
Dissertação (Mestrado) – Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná.
Inclui Bibliografia

1. Materiais compósitos. 2. Compósitos poliméricos. 3. Polímeros.
4. Fibras. I. Sydenstricker, Thais H. D. II. Amico, Sandro C. III. Título.
IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 20.ed. 620.118



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE MESTRADO

Aos dezoito dias do mês de junho de 2003, no Auditório do SIMEPAR no Centro Politécnico, foi instalada pelo Prof. David Alexander Mitchell, coordenador do PIPE – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a quadragésima quinta defesa de mestrado, área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais. Estiveram presentes no Ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A banca examinadora, atendendo determinação do Colegiado do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, ficou constituída pelos professores doutores Umberto Klock (UFPR), Fernanda Margarida Barbosa Coutinho (UFRJ), Thais Helena D Sydenstricker (UFPR), Sandro Amico . (UFPR).

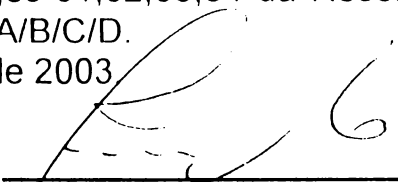
Às 16:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o(a) candidato(a) **Valcineide Oliveira de Andrade Tanobe** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “ Caracterização de fibras de esponjas de luffa cylindrica para utilização em compósitos poliméricos ”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes.

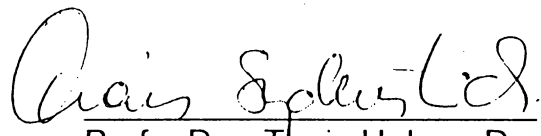
Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca atribuiu as seguintes notas: Profa. Dra. Fernanda Margarida Barbosa Coutinho Nota: A, Prof. Dr. Umberto Klock, Nota: A.

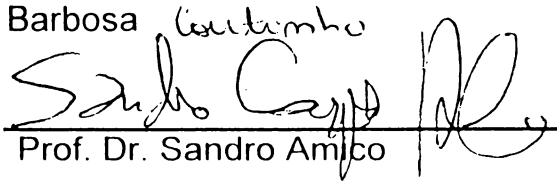
A média obtida: A, resulta na APROVADO da candidata, (de acordo com a determinação dos Artigos 61,62,63,64 da Resolução 38/96 de 14.06.96), e corresponde ao conceito A/B/C/D.

Curitiba, 18 de junho de 2003


Prof. Dr. Umberto Klock


Profa. Dra. Fernanda Margarida
Barbosa Coutinho


Profa. Dra. Thais Helena D
Sydenstricker


Prof. Dr. Sandro Amico

**“Somente vive quem luta,
Quem traz na alma e sobre a fronte
Um desígnio inabalável;
Quem galga o áspero cume
De um destino alevantado,
De sublime aspiração.
Levando diante dos olhos,
Toda noite, todo dia,
Ou algum santo trabalho
Ou então um grande amor”.**

(Victor Hugo)

A Jyun, Ryoo, Shooji e Terumi.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dra Thais Helena Demetrius Sydenstricker, por sua orientação, amizade, confiança e estímulo no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof^o Dr. Sandro Campos Amico, por sua co-orientação nesse trabalho, como pela paciência, expressa colaboração e incentivos de todos os momentos.

Ao Prof^o Umberto Klock, do Laboratório de Química da Madeira/Polpa e Papel da UFPR por ceder seus laboratórios para realização das análises químicas das fibras e pelas valiosas contribuições apresentadas.

Ao Prof^o Irineu Mazarro, do Departamento de Física da UFPR, pela realização das análises de Raios X e discussões sobre o tema.

Ao Prof^o.Luiz Carlos Marques Carrera e a Prof^a Maria Aparecida Biason Gomes, por todos estes anos de imensurável apoio.

A Prof^a Maria Rita Sierakowski, do Departamento de Química da UFPR, pela avaliação desse trabalho e suas valiosas contribuições e sugestões.

Ao Dr. Gabriel Pinto de Souza, do LACTEC, primeiramente pelas análises de DSC, TG e também, pelas sugestões e avaliação desse trabalho, e pelo carinho e estímulo de toda esta jornada.

Ao Dr.Maurício Pereira Cantão, Marilda Munaro, Lais Valgas de Castilhos e Paulo H. Brixel, Angelo R. Oliveira, do LACTEC, pelas valiosas contribuições na análise de FTIR, MEV, DSC e TGA e pelo estímulo de todas as horas.

Ao Prof^o. Dr. Wido Schraneir e Cássio Morilla, do Laboratório de Superfícies e Interfaces-LSI/UFPR/LACTEC, pelas análises de ESCAXPS e contribuições em discussões.

A Prof^a. Dra. Fernanda M.B.Coutinho (UERJ/IMA-URRJ), pelas valiosas correções nesse trabalho.

Aos meus amigos de todas as horas, Mitsuka Matsui, pela nossa longa amizade e apoio em todos os momentos agradáveis ou não, e João Antônio Claro Fontana e José Luiz Guimarães pela amizade e força, que muito me ajudaram.

Aos colegas da Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, especialmente, Cleuza Maria Wasilkoski e Joseane V. Gulmine, Paulo Cristina Rodrigues, pela contribuição no decorrer das análises.

Aos meus pais, Arnor e Maria e meus irmãos, Eva, José, Ana Paula, Luciana e Ana Lorena, pelo carinho e apoio e confiança depositada em mim todos estes anos.

A Luiza Gonzatto, bolsista do Curso Técnico em Petróleo, que muito contribuiu na realização deste trabalho.

A Dionéia Calixto de Souza, Luciane Paes Torquato, Ezequiel Zattoni, Alan Sulato de Andrade, Cristiane Crepaldi, Sílvia Romão e colegas do Laboratório de Química da Madeira, pela amizade e pelas lições do dia-a-dia, também pela ajuda nas análises químicas das fibras e discussões valiosas.

Ao Prof^o Dr. Luiz Pereira Ramos e Danyella Perissoto, do Laboratório de Química da Fitobiomassa, do Departamento de Química pelo uso do seu laboratório nas análises químicas das fibras e sugestões ao trabalho.

Ao Bruno Barbarotto, do Curso Técnico em Petróleo, ao JefersonÁvila de Souza (Doutorando em Ciências Térmicas-PIPE), pela ajuda na edição gráfica deste trabalho.

A Milena P.R.Ferreira, bolsista de Iniciação Científica, na ajuda dos ensaios de tração e análises estatísticas.

Aos meus amigos durante a graduação, Adriane Viana, Adolpho Klein, pelo apoio nas horas de estudos e companhia agradável.

Aos funcionários da Biblioteca de Ciência e Tecnologia, Sr. José D. da Costa, Giovana Lucas, Eliane Stoparro e Milena D. da Silva, pela valiosa ajuda todos esses anos.

A Eliane Rodrigues, da Driana Buchas, pelo fornecimento da esponjas de Luffa Cilíndrica, meu singelo agradecimento.

Ao Prof^o. José Viriato C. Vargas, Elizete Pires e Aparecida Martins (Cida), do PIPE por todos estes anos nos apoiando.

A Goreth Roberto, pela dedicação e valiosa ajuda nos momentos que precisei me afastar dos meus filhos.

Obrigada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS	xv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xvi
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
TRABALHOS PUBLICADOS	xix
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2 AS FIBRAS NATURAIS	5
2.1 Tipos de Fibras Vegetais	5
2.2. Composição Química dos Materiais Lignocelulósicos	7
2.2.1 Composição Química e Características Gerais dos Componentes	8
2.2.1.1 Celulose	8
2.2.1.1.1 Estrutura	9
2.2.1.1.2 Reatividade	12
2.2.1.1.3 Intumescimento e Dissolução	12
2.2.1.2.4 Reações Alcalinas e Tipo de Reações de Degradação das Moléculas de Celulose.	14
2.2.1.1.4.1 Reações Alcalinas	14
2.2.1.1.4.2 Reações de Degradação	16
2.2.1.1.5 Histerese	16
2.2.1.2 Hemiceluloses	17
2.2.1.3 Lignina	18
2.2.1.4 Extrativos	21
2.2.1.5 Componentes Inorgânicos e Outros	22
2.3 A <i>Luffa Cylindrica</i>	23
CAPÍTULO 3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS NATURAIS	27
3.1 Métodos Químicos de Modificação de Fibras Naturais	29
3.1.1 Acoplamentos Químicos	29
3.1.3 Tratamentos Alcalinos	31
3.2 Métodos Físicos de Modificação de Fibras Naturais	33
3.3 Caracterização das Propriedades de Superfície e Interfaces	34
3.3.1 Caracterização das Propriedades de Superfície por Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X (XPS) e Espectrometria Eletrônica para Análise	35

Química (ESCA)	37
CAPÍTULO 4 OS MATERIAIS COMPÓSITOS	
4.1 A Matriz Poliéster Insaturado (PI) Ortoftálico	37
4.1.1 O Poliéster	37
4.2 O Poliéster Insaturado Ortoftálico	
4.2.1 A Cura do Poliéster Insaturado	38
4.2.2 Matriz Polimérica e as Fibras Vegetais	40
4.2.2.1 Aplicações de Fibras Naturais Como Reforços em Compósitos de Matriz Polimérica	40
4.3 Caracterização das Propriedades Mecânicas em Compósitos	49
CAPÍTULO 5 MATERIAIS E MÉTODOS	51
5.1 Materiais	52
5.2 Métodos	53
5.2.1 Caracterização das Fibras	53
5.2.1.1 Composição Química Parcial das Fibras de <i>Luffa Cylindrica</i>	53
5.2.1.1.1 Teor de Umidade	54
5.2.1.1.2 Teor de Cinzas	54
5.2.1.1.3 Solubilidade em Água	54
5.2.1.1.4 Solubilidade em Álcool-Tolueno	54
5.2.1.1.5 Solubilidade em NaOH a 1%	55
5.2.1.1.6 Determinação de Lignina Klasson	55
5.2.1.1.7 Determinação de Extrativos	55
5.2.1.1.8 Determinação do Teor de Holocelulose	55
5.2.1.1.9 Determinação de α -Celulose CROS & BEVAN	56
5.3 Tratamentos Químicos nas Fibras	56
5.3.1 Tratamentos Alcalinos com solução aquosa de NaOH a 2%	56
5.3.2 Tratamentos com Metacrilamida	56
5.4 Caracterização das Fibras Não-tratadas e Tratadas	57
5.4.1 Espectroscopia na Região de Infra-Vermelho (FT-IR)	57
5.4.2 Difração de Raios X	58
5.4.3 Análise Termogravimétrica das Fibras Não-tratadas e Tratadas por TG	59
5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
5.4.5 Densidade das Fibras de <i>Luffa cylindrica</i>	59
5.4.6 Espectrometria Eletrônica para Análise Química (ESCA/XPS)	60
5.4.7 Determinação do Diâmetro Médio das Fibras por Microscopia Ótica	60
5.5 Formulação dos Compósitos com Fibras Curtas e Mantas	60
5.5.1 Cálculo do Volume dos Compósitos Produzidos	61
5.5.2 Cálculo da Fração Volumétrica de Fibras e Matriz para Compósitos	61

com Fibras curtas e Mantas	
5.5.3 Cálculo da Densidade Teórica dos Compósitos	62
5.5.4 Cálculo da Fração Mássica de Fibras e Matriz dos Compósitos	62
5.5.5 Cálculo do Teor de Vazios dos Compósitos	63
5.6 Preparação dos Compósitos	63
5.7 Caracterização das Propriedades da Resina e dos Compósitos	64
5.7.1 Análise Térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	64
5.7.2. Caracterização dos Compósitos	65
5.7.2.1 Densidade Relativa	65
5.7.2.2 Ensaio de Impacto	66
5.7.2.3 Ensaio de Tração	66
5.7.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67
5.7.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	67
5.7.2.6 Análise Termogravimétrica (TG) dos Compósitos	67
5.7.2.7 Absorção de Água Pelos Compósitos	67
5.8 Análise Estatística dos Ensaio Mecânicos	68
CAPÍTULO 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
6.1 Caracterização das Fibras	69
6.1.1 Composição Química Parcial das Fibras do Fruto da <i>Luffa cylindrica</i>	69
6.1.2 Tratamentos Químicos	70
6.1.2.1 Tratamentos Alcalinos com solução Aquosa de NaOH a 2%	70
6.1.2.2 Tratamentos com Metacrilamida a Temperatura Ambiente	71
6.1.3 Caracterização das Fibras Não-tratadas e Tratadas através de FTIR	73
6.1.3.1 Fibras Não-tratadas e Tratadas com Solução Aquosa de NaOH a 2%	73
6.1.3.2 Fibras Não-tratadas e Tratadas com Metacrilamida	74
6.1.4 Difração de Raios X (Método do Pó)	78
6.1.5 Caracterização Térmica das Fibras Não-tratadas e Tratadas por TG	82
6.1.5.1 Fibras Não-tratadas e Tratadas com NaOH	82
6.1.5.2 Fibras Tratadas com Metacrilamida	84
6.1.6 Caracterização por MEV da Morfologia da Superfície das Fibras Não-tratadas e Tratadas	86
6.1.6.1 Fibras Não-tratadas e Tratadas	86
6.1.7 Densidades (Aparente e Básica) das Fibras	94
6.1.7.1 Densidade Aparente	94
6.1.7.2 Densidade Básica	95
6.1.8 Caracterização da Composição Química e Energia de Superfície das Fibras	96
6.1.9 Determinação do Diâmetro Médio das Fibras por Microscopia Ótica	99
6.2 Determinação das Propriedades Físicas dos Compósitos	101
6.2.1 Densidades Relativas dos Compósitos	101
6.3 Caracterização das Propriedades Mecânicas dos Compósitos	101
6.3.1 Caracterização dos Compósitos com Fibras Curtas	101
6.3.2 Resistência ao Impacto	103
6.3.3 Resistência à Tração	104
6.4 Análise da Superfície de Fratura nos Compósitos	109
6.5 Caracterização das Propriedades Térmicas dos Compósitos	111

6.5.1 Avaliação por DSC dos Compósitos com Fibras Não-tratadas	111
6.5.2 Avaliação por TG dos Compósitos contendo Fibras Não-tratadas e tratadas	113
6.6 Caracterização das Propriedades de Absorção de Água	114
6.6.1 Absorção de Água	114
6.7 Caracterização Térmica da Resina de Poliéster (PI) Ortoftálico	117
6.7.1 Calorimetria Diferencial de Varredura-DSC da Resina PI	117
6.8 Formulação dos Compósitos	118
6.9 Preparação dos Compósitos	118
6.9.1 Compósitos com Fibras Curtas	118
6.10 Processamento dos Compósitos	119
6.10.1 A Influência da Umidade das Fibras no Processamento dos Compósitos	120
6.10.2 Compósitos com Mantas de Luffa	120
CAPITULO 7 CONCLUSÕES	124
CAPÍTULO 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

LISTA DE FIGURAS

2.1 Estrutura Química da Molécula de Celulose	8
2.2 Ligações de Hidrogênio nas Moléculas de Celulose, onde A é a ligação intramolecular e B a ligação intermolecular	9
2.3 Retículo Cristalino da Celulose I	11
2.4 Esquema de Reação na Celulose	15
2.5 Expansão/Contração das Cadeias de Celulose através da Absorção/Desorção de Água	17
2.6 Estruturas de Molissacarídeos que Compõem as Hemiceluloses: (a) β -D-Xilose; (b) β -D-Manose; (c) β -D-Glucose; (d) α -D-Galactose; (e) α -D-Arabinose(Furanose); (f) α -D-Arabinose (Piranose); (g) Ácido β -D-Galacturônico; (h) Ácido β -D-Gucurônico e (i) Ácido α -D-4-O-Metilglucurônico	19
2.7 Estruturas de Ligninas (Folhosas) propostas por NIMIZ, 1974	21
2.8 Fruto da <i>Luffa cylindrica</i> (Esponja) Verde (a), Esponja Madura (b), Corte Longitudinal (c) e Núcleo (d)	25
2.9 Variedades de <i>Luffa cylindrica</i> Utilizada nesse Estudo	26
2.10 Objetos Confeccionados com A Luffa (Buchas de Banho)	26
3.1 Modelo Esquemático de Modificação de Fibras	28
4.1 Reação de Obtenção Simplificada do PI Ortoftálico	38
4.2 Reações Químicas do Processo de Cura do PI	39
4.3 Fluxograma do Processo de Cura do Poliéster Insaturado (PI)	40
4.4 Esquema Simplificado Dos Mecanismos de Adesão:(a) Intertravamento Mecânico; (b) Atração Eletrostática; (c) Ligação Química Interdifusão;(d) Ligação química Polímero-silano; (e) Reação envolvendo polímeros e (f) Interdifusão	45
5.1 Distribuição de Tamanho de Fibras	57
5.2 Curva de DSC Da Resna PI Ortoftálica	65
5.3 Curva de DSC da Resina entre 30 e70°C	65
6.1 Espectros de Transmitância na Região do Infravermelho (FTIR) das Fibras (a) Não-tratada; (b) Tratadas com Solução Aquosa de NaOH a 2% por 10 min;(c) Tratada com Solução Aquosa de NaOH a 2% por 90 min	73
6.2 Espectros de Transmitância na Região do Infravermelho (FTIR) das Fibras: (a) Não-tratadas; (b) Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 3% por 60 min e (c) por 180 min	75
6.3. Espectros de Transmitância na Região do Infravermelho (FTIR) das Fibras:(a) Não-tratadas; (b) Tratadas com Metacrilamida a 1% por 180 min; (c) 2% por 180 min e (d) 3% por 180	76
6.4 Espectros de Transmitância na de (FTIR) das Fibras (a) Não-tratadas; (b) Tratadas com Solução Aquosa de NaOH 2% por 90 min; (c) Tratadas com Metacrilamida 3% po 180 min.	77

6.5 Espectros de Raios X para Fibras(a Não-tratadas e (b)Tratadas com Solução Aquosa de NaOH a 2% por 10 min; (c) 60 min e d)90 min	78
6.6 Espectros de Raios X para Fibras (a) Não-tratada; (b) Tratadas com Metacrilamida a 1% por 60 min;(c) por 120 min e (d) por 180 min	80
6.7 Espectros de Raios X para Fibras: (a) Não-tratadas; (b) Tratadas de Metacrilamida a 2% a por 60 min; (c) por 120 min e (d) por 180 min	80
6.8 Espectros de Raios X para Fibras (a) Não-tratadas; (b) Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 3% por 60 min; (c) por 120 min e (d) 180 min	81
6.9 Índices de Cristalinidade das Fibras Não-tratadas e Tratadas com NaOH e Metacrilamida	82
6.10 Curvas de TG das Fibras Não-tratadas e com Solução Aquosa de NaOH 2% em Diferentes Tempos	83
6.11. Curvas de TG das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 1%	84
6.12 Curvas de TG das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 2%.	85
6.13 Curvas de TG das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 3%.	85
6.14 Micrografia de MEV das Fibras Não-tratadas	87
6.15 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução aquosa de NaOH 2% por 10 min	88
6.16 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de NaOH 2% por 60 min	89
6.17 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução de NaOH a 2% por 90 min	89
6.18 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida 1% por 60 min.	90
6.19 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida 1% por 120 min	90
6.20 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida 1% por 180 min	91
6.21 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 2% por 60 min.	91
6.22 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 2% por 120 min	92
6.23 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 2% por 180 min	92
Figura 6.24 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 3% por 60 min	93
6.25 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 3% por 120 min	93
6.26 Micrografia de MEV das Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 3% por 180 min	94
6.27 Espectros de Raios X de Fotoelétrons (XPS) das Fibras: (a)	97

Fibras Não-tratadas; (b) Tratadas com Soluções Aquosas de NaOH a 2% por 90 min e (c) Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 1% por 60 min.

6.28 Deconvolução referente ao C-1s (XPS) das Fibras: (a) Fibras Não-tratadas; (b) Fibras Tratadas com Solução Aquosa de NaOH a 2% por 90 min; (c) Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 1% por 60 min e (d) por 180 min	98
6.29 Banda de O - 2s das Fibras: (a) Fibras Não-tratadas; (b) Fibras Tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida 1% por 60.min e (c) Fibras tratadas com Solução Aquosa de Metacrilamida a 1% por por 180 min	100
6.30 Fibras de Esponjas de <i>Luffa cylindrica</i> : (a) Fibras com Maior Diâmetro Médio e (b) Fibra com Menor Diâmetro Médio.	100
6.31 Resistência ao Impacto <i>Versus</i> Tipo de Compósitos	103
6.32 Resistência ao Impacto <i>Versus</i> Tipo de Compósitos com Fibras Não-tratadas e com Fibras Tratadas com Metacrilamida em Diferentes Concentrações e Tempos	104
6.33 Tensão <i>Versus</i> Deformação de Compósitos com Fibras Tratadas com Solução de NaOH a 2% para Diferentes Tempos	105
6.34 Curvas Tensão <i>Versus</i> Deformação de Compósitos com Fibras Tratadas com Metacrilamida a 1% por Diferentes Tempos	105
6.35 Resistência à Tração de Compósitos contendo Fibras Tratadas com Solução de NaOH a 2% por Diferentes Tempos	106
6.36 Resistência à Tração de Compósitos Contendo Fibras de Vários Tipos de Tratamentos	106
6.37 Resistência à tração de Compósitos Contendo Fibras Tratadas com Metacrilamida	107
6.38 Resultados do teste de ANOVA para os Valores Médios de Resistência à Tração de Compósitos Fabricados com Fibras Não-tratadas e Tratadas com NaOH a 2% por 90 min e com Metacrilamida a 1% por 180 min	108
6.39 MEV da Região de Fratura dos Compósitos contendo Fibras Não-tratadas	109
6.40 MEV dos Compósitos Contendo Fibras Tratadas com NaOH a 2% por 90 min	110
6.41 MEV dos Compósitos Contendo Fibras Tratadas com Metacrilamida a 1% por 60 min	110
6.42 Curva de DSC do Compósito Fabricado com Fibras Não-tratadas	112
6.43 Curvas de TG de Compósitos Fabricados com Fibras Não-tratadas e Tratadas	113
6.44 Massa de Água Absorvida <i>Versus</i> Tempo de Ensaio para Compósitos com Fibras Não-tratadas e Tratadas com NaOH a 2%	114
6.45 Massa de Água <i>Versus</i> Tipo de Compósitos	115
6.46 Massa de Água Absorvida <i>Versus</i> Tempo de Ensaio para Compósitos com Fibras Tratadas com Metacrilamida	116
6.47 Massa de Água <i>Versus</i> Tipo de Compósitos	116

6.48 Compósitos de Fibras Curtas Preparados (a) com NaOH a 2% por 90 min e (b) com Metacrilamida a 1% por 180min	118
6.49 Compósitos Fabricados com Mantas de <i>Luffa cylindrica</i>	120
6.50 Resistência à Tração <i>Versus</i> %V _f para os Compósitos Fabricados com Mantas Não-tratadas e Tratadas com NaOH a 2% por 90 min	121
6.51 Módulo <i>Versus</i> %V _f para Compósitos com Fibras Não-tratadas e Tratadas com NaOH a 2% por 90	122
6.52 Curva Tensão <i>Versus</i> Deformação da Matriz e dos Compósitos com Mantas	122

LISTA DE TABELAS

2.1 Propriedades Mecânicas de Fibras Vegetais e Sintéticas.	6
5.1 Características da Resina de Poliéster Insaturado (PI) Ortoftálico	52
6.1 Composição Química Parcial do Fruto da <i>Luffa cylindrica</i> Não-tratado	69
6.2 Teor de Solúveis nas Fibras de Esponjas de Luffa Não-tratada	70
6.3 Tratamento Químico com Solução Aquosa de NaOH a 2% a Temperatura Ambiente	71
6.4 Tratamento Químico das Fibras com Metacrilamida	72
6.5 Perda de Massa das Fibras Não-tratadas e Tratadas com NaOH por TG	84
6.6 Perda de Massa em Função da Temperatura por TG	86
6.7 Densidades Básicas das Fibras de <i>Luffa cylindrica</i> Não-tratadas e Tratadas	95
6.8 Características Químicas das Fibras Tratadas com Metacrilamida a 1% durante 180 min	97
6.9 Composição Química da Superfície das Fibras de <i>Luffa cylindrica</i> Não-tratadas e Tratadas	99
6.10. Diâmetro Médio das Fibras de <i>Luffa cylindrica</i>	101
6.11 Densidades Relativas dos Compósitos de Fibras Curtas Não- Tratadas e Tratadas	102

LISTA DE SÍMBOLOS

Co	Cobalto
Ni	Níquel
N	Nitrogênio
Mg	Magnésio
2θ	ângulo de difração
ρ	densidade
Kα	1º Nível atômico (raia α)
%	porcentagem
g	grama
° C	graus Centígrados (Celsius)
J	Joule
m	metro
mm	mílimetro
cm	centímetro
nm	nanometro
s	segundo
μm	micrômetro
p/p	peso/peso

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ABTCP	Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DP	Desvio Padrão
ESCA	Espectrometria Eletrônica para Análise Química
FTIR	InfraVermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LACTEC	Instituto de Tecnologia e Desenvolvimento
LW	Lifschitz-Van der Waals
MPa	Megapascal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MAN	Anidrido Maléico
META	Metacrilamida
PI	Poliéster insaturado ortoftálico
PE	Poli(etileno)
PP	Poli(propileno)
PMMA	Poli (metilmetacrilato)
PS	Poli(estireno)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PS	Poli(estireno)
PMEK	Peróxido de Metil-etilcetona
PTFE	Poli(tetrafluoretileno)
PA	Para Análise (Grau Analítico)
PAN-II	Poli(acrilonitrila) tipo II
PMEK	Peróxido de Metil Etil Cetona
TG	Análise Termogravimétrica
TAPPI	Technical Association Of Pulp and Paper Industry
XPS	Espectrometria de Fotoeletrônica de Raios X
GPa	Gigapascal
Pa	Pascal
mBar	milibar
UVA-UVB	Ultra-violeta do tipo A e B

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas fibras de esponjas de *Luffa cylindrica* e seus compósitos com matriz de Poliéster Insaturado Ortoftálico.

Fibras de esponjas de *Luffa cylindrica* (mesh 40-60-100) foram tratadas com soluções aquosas de NaOH a 2% (p/p) em diferentes tempos (10 a 90 minutos) e metacrilamida em diferentes concentrações (1 a 3% p/p) e tempos entre 60 a 180 minutos. Os tratamentos químicos causaram modificações superficiais nas fibras. As fibras foram caracterizadas através de determinações analíticas (holocelulose, celulose, hemicelulose, lignina e outros componentes), análise térmica, espectrometria na região de infravermelho (FTIR), Difração de Raios X, espectrometria eletrônica para análise química e fotoelétrons (ESCA/XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinações de densidades. Os compósitos produzidos foram caracterizados através de análise térmica, microscopia eletrônica de varredura, de suas propriedades físico-química e mecânicas e de absorção de água. Os ensaios de resistência à tração e impacto foram analisados através do teste de ANOVA. Numa segunda etapa foram preparados compósitos com mantas de Luffa com diferentes frações volumétricas de fibras (%Vf), sendo caracterizados através de resistência à tração. Os compósitos com manta (%Vf entre 24,4 a 36,3%) tratadas com soluções de NaOH 2% (p/p) apresentaram melhores resultados para os ensaios de resistência à tração do que os compósitos com fibras curtas (%Vf 46,6).

Palavras-chaves: *Luffa cylindrica*, Poliéster, Compósitos, Propriedades Mecânicas e Caracterização.

ABSTRACT

In this work, sponge-groudo of *Luffa cylindrica* fibers and their composites with polyester matrix were studied. *Luffa cylindrica* fibers (mesh 20-60) were treated with sodium hidroxide aqueous solution (NaOH 2% w/w) during different periods of time (10-90 minutes) and with Methacrylamide aqueous solution (1-3% w/w) also during different periods (60-180 minutes). The chemical treatment caused superficial modifications on the fibers than were characterized by analytical determinations (holocellulose, cellulose, lignina, ashes and the other components), thermal analysis, eletronic spectroscopy for chemcial analysis, infrared spectroscopy, x-ray diffraction, scanning electron microscopy and density determination. Composites were characterized by thermal analysis, scanning electron microcopy and their physico-chemical and mechanical properties else than their water absorption. Tensile and impact test were evaluated by ANOVA test. In a second stage of this work composites were prepared with *Luffa cylindrica* natural mats with different fiber content were characterized by tensile tests. Composites prepared with NaOH treated mats presented better tensile results than the composites prepared with short-fiber NaOH treated samples.

Key words: *Luffa cylindrica*, Polyester, Composites, Mechanical Properties and Characterization.

TRABALHOS PUBLICADOS

TANOBE, V.O.A; TORQUATO, L.P.; AMICO, S. C.;SYDENSTRICKER, T.H.D. **Influência dos Tratamentos Químicos Nas Propriedades Físico-Químicas das Esponjas de Luffa Cilíndrica.** Anais do XV CBECIMAT, 9-13 de Novembro /2002.Natal –RN,

TANOBE, V.O.A ; AMICO, S.C.; SYDENSTRICKER, T.H.D. **Caracterização de Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras de Luffa Cilíndrica.** Anais do II COBEF, 18-21 de Maio/2003Uberlândia – MG.

VALCINEIDE TANOBE, SANDRO MOCHANZ, IRINEU MAZZARO, THAIS H.D.SYDENSTRICKER E SANDRO C. AMICO. **Caracterização de Biocompósitos Poliéster/Luffa cylindrica ou Sisal.** Anais do 58º Congresso Anual da ABM,21-24 de Julho /2003. Rio de Janeiro-RJ

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Desde 1992 tem-se discutido as campanhas iniciadas pela Agenda 21, um programa que visa promover em escala mundial o desenvolvimento sustentável. Dentre os consensos que vêm sendo construídos (FRANCO, 1998) sobre o desenvolvimento local integrado e sustentável, a melhoria da qualidade de vida das populações é o maior objetivo. O consumidor brasileiro e o mercado de exportação exigem cada vez mais produtos de qualidade em conformidade com aspectos ambientais.

A Política Nacional de Resíduos, por meio da Lei Nº 203/91, estabelece uma série de diretrizes e normatizações que deverão alterar as práticas relativas ao destino dos resíduos urbanos, industriais, de mineração, construção civil, serviços de saúde e atividades rurais. O atendimento das empresas às normas da série ISO 9000 sobre a qualidade de produtos, processos e serviços abre mercados nacionais e internacionais (FORLIN e FARIAS, 2002). A série de normas ISO14000 regulamenta a atuação das empresas em relação à preservação ambiental e possibilita a rotulagem ambiental (selos verdes e análise do ciclo de vida) (FORLIN e FARIAS, 2002).

Embora a rotulagem ambiental não seja ainda uma exigência do mercado nacional, consiste de uma diferenciação importante na busca de novos mercados (FORLIN e FARIAS, 2002). Assim, esforços para a preservação ambiental, redução do uso de recursos naturais não renováveis e produção de riquezas através de tecnologias limpas têm sido empenhados por empresas que buscam se enquadrar nessas premissas.

A utilização de fibras vegetais em produtos comerciais contribui para gerar riquezas e reduzir o impacto ambiental causado pela produção e descarte de bens de consumo já que são materiais abundantes, de fonte renovável, biodegradável, de baixo custo, e contribuem para o maior aproveitamento do potencial agrícola brasileiro.

Dentro deste contexto em que a ciência evolui e tendo como objeto de interesse ressaltar as questões técnicas na concepção de novos materiais

poliméricos, pesquisadores e setores industriais buscam a pesquisa e aperfeiçoamento da utilização de matérias-primas de origem celulósica ou lignocelulósica, antes utilizadas apenas como carga em plásticos, e atualmente com um crescente número de publicações (MATTOSO et al., 2000; CALADO et al., 2002; BLEDZKI e GASSAN, 1999; ROUT et al., 2001; FROLLINI et al., 2000; SING et al., 1996; CARASCHI, 2000; MOCHNACZ et al., 2002; BOYNARD et al., 1998; TANOBE et al., 2002), onde são reportadas as fibras de coco, rami, sisal, juta, abacaxi, bagaço de cana e *Luffa cylindrica*, como reforço em materiais compósitos de matrizes termoplásticas ou termorrígidas e/ou híbridos com fibras de vidro, material potencial muito usado desde os anos 40 com a finalidade de reforço em poliéster, na confecção de botes, banheiras e outros (SELDON, 1982).

Materiais compósitos são resultantes da combinação de dois ou mais materiais de modo a formar um novo produto com características particulares dos seus constituintes originais. Estes materiais são produzidos através da mistura física de uma fase dispersa, que pode ser na forma de partículas, fibras ou mantas em uma fase contínua, denominada de matriz (SELDON, 1982; BODIG e JAYNE, 1993; HULL, 1981). Estes materiais não são novos em sua concepção, pois, têm-se conhecimento que em 5000 A.C o homem utilizou uma combinação de junco e piche na construção de botes, onde o piche serviu como adesivo (SELDON, 1982).

As fibras naturais têm sido investigadas para uso como reforço em compósitos de matrizes poliméricas, pois aliam propriedades que levam em consideração aspectos que vão de encontro a esta nova ordem mundial, de forte apelo ecológico, e características como baixo custo, baixa densidade, de fonte renovável, biodegradabilidade, atóxicas, não abrasivas, boas propriedades térmicas e alto módulo específico que as tomam fortes candidatas para estas aplicações (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

As fibras vegetais possuem as vantagens associadas citadas anteriormente, entretanto têm ainda o seu uso, de certa forma, limitado, justamente pela natureza polar e alta hidrofiliabilidade relativas aos grupos hidroxilas (-OH), das moléculas da celulose, o maior constituintes dessas fibras. Esse

caráter polar torna essas fibras vegetais incompatíveis com os polímeros que, na sua maioria, possuem caráter predominante apolar. Entretanto, estudos recentes (BLEDZKI e GASSAN, 1999; GASSAN e BLEDZKI, 1999; JOG et al., 1999; SING et al., 1996; CHAND et al., 1989) mostraram que modificações químicas e/ou físicas nas fibras podem alterar as características da energia de superfície, efetuar alterações morfológicas, da polaridade e adesão matriz/fibras, favorecendo assim as propriedades mecânicas dos compósitos (FROLLINI et al., 2000; LEÃO et al., 2000; PAIVA et al., 2000; TITA et al., 2002; TANOBE et al., 2002; BOYNARD et al., 2000; MATTOSO et al., 2000 e ROUT et al., 2000).

Entre as fibras vegetais, as de esponjas de *Luffa cylindrica*, têm sido as menos exploradas no que se refere à aplicação em compósitos. Recentemente, NAVARRO (1991) determinou a composição química; BOYNARD (2000) relata sobre a utilização como reforço em compósitos com poliéster na forma de híbrido com fibras de vidro e LEÃO et al., (2000) utilizaram como reforço em matriz de polipropileno.

As esponjas de *Luffa* têm alta produção em todo o mundo, principalmente em países em desenvolvimento como é o caso do Brasil, Índia e China, porém a sua maior utilização é na confecção de buchas para banho e objetos de artesanato de baixo valor agregado. O fator primordial que culminou neste trabalho foi justamente a escassez de estudos mais profundos sobre as características dessas fibras, aliados ao fato que a indústria subestima o seu emprego (os refugos dos processos de produção de buchas de banho são usados para embalagens).

A escolha da matriz de poliéster insaturado ortoftálico deveu-se principalmente, ao seu custo relativamente baixo, facilidade de processamento deste termorrígido em relação a termoplásticos, pois não exige equipamentos especiais, e à sua ampla utilização em trabalhos da literatura sobre compósitos com fibras vegetais.

OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho são:

1-Estudar as fibras de esponjas de *Luffa cylíndrica*, conhecendo sua composição química, propriedades físicas, químicas e térmicas.

2-Modificar as fibras através do emprego do hidróxido de sódio (NaOH) e metacrilamida, com o intuito de promover alterações em suas propriedades de superfície e morfologia, de modo que essas mudanças possam proporcionar maior compatibilidade dessas fibras com a matriz polimérica de PI ortoftálico.

3-Identificar dentre estes tratamentos as condições mais promissoras com o intuito de maximizar as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos.

4-Formular e produzir compósitos por moldagem por compressão.

5-Characterizar os compósitos produzidos, realizando ensaios mecânicos, físicos e químicos.

CAPÍTULO 2 AS FIBRAS VEGETAIS

2.1 TIPOS DE FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais são agrupadas em cinco tipos, dependendo da parte e do tipo de vegetal do qual foi retirada e podem ser assim classificadas: (YOUNG, 1997).

1-Fibras de Gramíneas: retiradas das hastes das plantas monocotiledôneas, tendo como exemplo os cereais (trigo, aveia, cevada, arroz e outros), junco, bambu e bagaço-de-cana.

2-Fibras de Folhas: retiradas ao longo do comprimento das folhas. São em sua maioria monocotiledôneas. Como exemplos, tem-se abacá, sisal e henequém.

3-Fibras de Caule: São de maços retirados do interior da casca (caule) de hastes de plantas dicotiledôneas, tendo como exemplos, linho, juta, cânhamo, rami e kenaf.

4-Fibras de Sementes e Frutos: Os exemplos mais comuns são o algodão e a esponja de *Luffa cylindrica*.

5-Fibras de Madeira: São as fibras provenientes do xilema de vegetais (angiospermas e gimnospermas). Exemplos incluem os eucaliptus, abetos, pinus, entre outros.

As características das distintas classes de fibras, como espessura e propriedades mecânicas são primordiais para sua aplicação dessas em compósitos.

As fibras de folhas de gramíneas são as mais comumente utilizadas como reforços em plásticos, pois são mais espessas e rígidas que as fibras de caule, mais empregadas com finalidades têxteis.

O campo de aplicação das fibras de madeira desde a década de setenta, tem sido a fabricação de compósitos (*laminados, plywood, particleboards, fiberboards*), destinados à construção civil (BODIG e JAYNE, 1993).

Como as aplicações das fibras estão atreladas às suas propriedades mecânicas, inferiores às de fibras sintéticas, geralmente estes compósitos são utilizados como painéis internos, caixas de ferramentas, móveis e tanques de estocagem de grãos (CARVALHO, 1996).

Na Tabela 2.1 são listadas algumas propriedades de fibras vegetais e sintéticas para comparação.

Tabela 2.1-Propriedades Mecânicas de Fibras Vegetais e Sintéticas

FIBRA	DENSIDADE (g/cm ³)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)	MÓDULO (GPa)	MÓDULO ESPECÍFICO
Juta	1,3	393	55	42
Sisal	1,3	510	28	21
Linho	1,5	344	27	18
Cânhamo	1,07	389	35	32
Vidro E	2,5	3400	72	29
Abacaxi	1,56	170	62	41
Kevlar-49	1,45	3600-4100	131	90
PAN-II	1,75	3300	390	223

Fonte: (SAHEB e JOG, 1999 ;CALLISTER, 1996).

Como se pode verificar a resistência à tração de fibras sintéticas, tais como Kevlar, fibra de vidro e fibras de carbono é substancialmente mais alta que as das outras fibras. Entretanto, quando a densidade da fibra é considerada, as fibras vegetais exibem valores de módulo comparavelmente maiores do que as das fibras de vidro. Estas propriedades específicas são a maior vantagem do uso de fibras naturais em compósitos para aplicações que requerem essas propriedades

aliadas a redução de massa. No entanto, o custo das fibras vegetais é menor e são materiais de fonte renovável e biodegradável. Se for considerada a densidade das fibras vegetais em relação à fibra de vidro, as fibras naturais apresentam excelentes propriedades específicas.

O conhecimento das propriedades mecânicas, aliado ao conhecimento da composição química das fibras vegetais é um outro fator importante, visto que as propriedades físicas e químicas são relacionadas com o teor dos diferentes componentes, como a celulose, hemicelulose, ligninas, além disso, permite a escolha adequada dos tratamentos superficiais ou de modificações das fibras.

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos são compostos constituídos, basicamente, por celulose, hemicelulose, lignina e constituintes menores (CHAND et al, 1988).

A composição química varia muito e é dependente do tipo de fibra. As propriedades de cada constituinte contribuem para as propriedades do material como um todo.

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar, a glicose.

As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem constituídas de vários tipos de unidades de açúcar, além de serem polímeros ramificados e de cadeias mais curtas.

A lignina é um polímero amorfo, de composição química complexa, que confere firmeza e rigidez estrutural ao conjunto de fibras de celulose (CHAND et al., 1988; IPT, 1988; FENGEL e WEGENER, 1989).

Os constituintes de baixo peso molecular incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em menor quantidade, os compostos inorgânicos. Os constituintes solúveis em solventes orgânicos, em água, ou ainda em ambos, são normalmente denominados extrativos.

As fibras contêm entre 60-80% de celulose, 5-20% de lignina e 20% de outros componentes, exceto para algumas espécies de algodão, onde o teor de celulose pode chegar até 95% (SAHEB e JOG, 1999; IPT, 1988; FENGEL e WEGENER, 1989; SJOSTROM, 1993).

2.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS COMPONENTES

2.2.1.1 CELULOSE

É o componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras tanto coníferas como folhosas. Pode ser caracterizada brevemente como um polímero de alta massa molecular, constituído exclusivamente de unidade β -D-glicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear. Devido as suas propriedades químicas e físicas, bem como à estrutura supramolecular, preenche sua função como o principal componente celular dos vegetais (IPT, 1988; MORRISON e BOYD, 1973; FENGEL e WEGENER, 1989; FRANZ e BLASCHEK, 1990). A Figura 2.1 mostra a estrutura química da molécula de celulose.

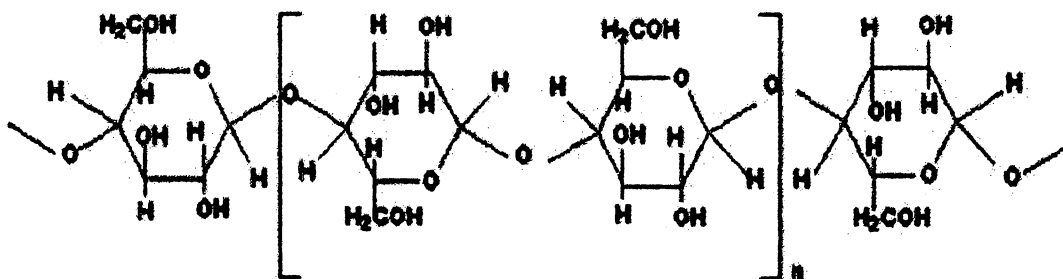


Figura 2.1-Estrutura Química da Molécula de Celulose.

2.2.1.1.1 Estrutura

Na molécula de celulose, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livres, ligadas aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Nesta molécula, os dois grupos terminais diferem entre si; um é redutor, devido ao grupo hemiacetal e o outro é não-redutor.

As moléculas de celulose (Fig.2.2) tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas próximas). O primeiro tipo de interação é responsável por uma certa rigidez das cadeias unitárias, e o segundo, pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose alinham-se formando as microfibrilas, que originam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares das fibras (SJOSTROM, 1993).

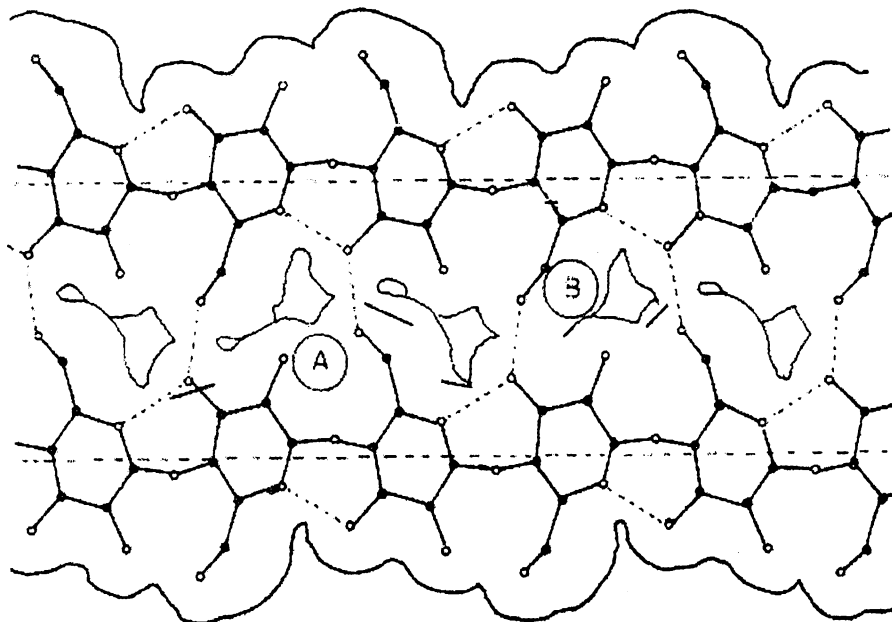


Figura 2.2-Ligações de Hidrogênio nas Moléculas de Celulose, onde A é a ligação intramolecular e B a ligação intermolecular (SJOSTROM, 1993).

Análise de Raios X relatadas em FENGEL e WEGENER (1989), mostraram que as fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado mais desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor. As regiões ordenadas são conhecidas sob os nomes de microcristalitos, cristalitos e micelas.

Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento, e a solvatação (absorção de solvente). A resistência à tração na região cristalina é quinze vezes o valor apresentado na região amorfa, onde a fibra tem sua maior flexibilidade (BROWNING, 1963).

A Figura 2.3 mostra a célula unitária cristalográfica para a celulose nativa, também denominada *celulose I*. Além da estrutura cristalina da *celulose I*, existem outras estruturas cristalinas, que não estão representadas nessa figura. As mais conhecidas são: *celulose II*, *celulose III* e *celulose IV*, dentre as quais a mais importante é a *II*.

A *celulose II* pode ser obtida através do tratamento da celulose com solução aquosa alcalina (mercerização), ou através de dissolução da celulose (em forma de derivado ou complexo) e sua posterior regeneração. A *celulose II* possui a célula unitária de dimensões diferentes da mostrada na Figura 2.3, fato atribuído à redução e alteração do empacotamento molecular e à distribuição das ligações de hidrogênio (BROWNING, 1963; FENGEL e WEGENER, 1989 e FRANZ e BLASCHEK, 1990).

Os planos cristalográficos da unidade espacial da celulose são representados no difratograma de Raios X por um pico em um ângulo de difração (2θ) característico. Embora, vários planos cristalográficos (hkl) contribuam para o padrão de difração da celulose, as reflexões obtidas nos planos (101) , $(10\bar{1})$ e (002) são, em geral, dominantes. Esses planos correspondem aos picos centrados nos ângulos de difração (2θ ou ângulo de Bragg) de 14,6; 16,2 e 22,6 graus, respectivamente, quando a linha alfa do cobalto ($\text{CoK}\alpha = 0,179 \text{ nm}$ com filtro de Ni) é utilizada, há um deslocamento homogêneo do difratograma em relação à linha

do cobre de aproximadamente + 3,5 graus (RAMOS, 1992). Este deslocamento não causa qualquer alteração analítica na determinação do índice de cristalinidade, há uma perfeita equivalência entre os perfis obtidos por difração de raios X em quaisquer destes casos.

O grau de cristalinidade de uma celulose pode ser determinado por difração de raios X, por infravermelho, ou por acessibilidade química (FENGEL e WEGENER, 1989). O grau de cristalinidade difere dependendo da origem das fibras, para o algodão e rami, este parâmetro varia entre 70 e 80% e para pastas de madeira entre 60-70%; enquanto que para a celulose regenerada (rayon viscoso) esse valor fica em torno de 45% (BROWNING, 1963 e IPT, 1988).

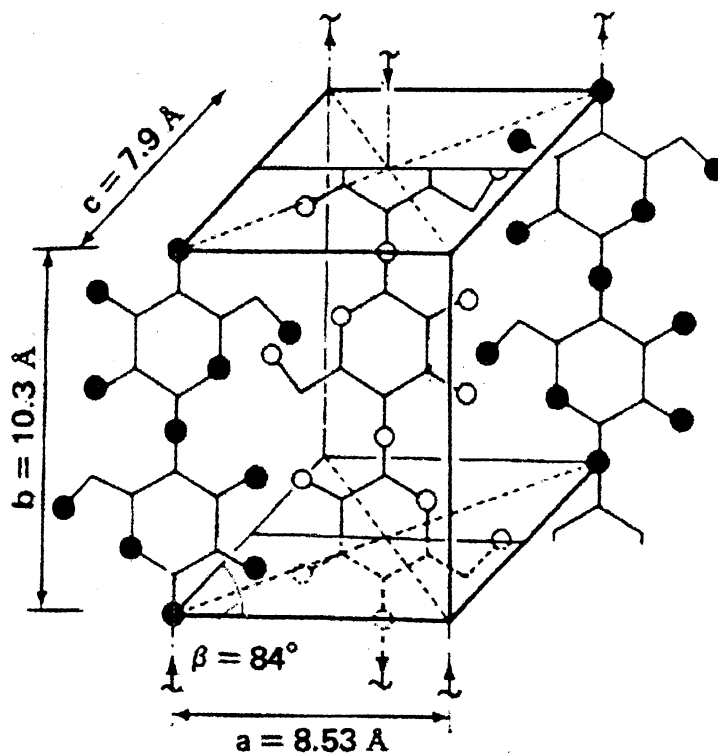


Figura 2.3-Retículo Cristalino da *Celulose I* (FENGEL e WEGENER, 1989).

O espectro de Infravermelho da celulose foi investigado por vários autores nos anos cinquenta (TSUBAI (1957), LIANG (1959) citados em FENGEL e WEGENER, 1989). Os grupos atômicos como CH_2 , CH , C-O-C com absorções em

regiões bem típicas (2700 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}) e também grupos O-H das ligações com água, observados em 1595 cm^{-1} e banda de estiramento de O-H oscilando entre $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$.

2.2.1.1.2 Reatividade

A reatividade da celulose é governada pela sua estrutura química e física. Com referência à estrutura química, têm-se que, os grupos hidroxila podem reagir com agentes de adição em reações de substituição e oxidação; os grupos acetais podem sofrer hidrólise tanto em meio ácido como em meio alcalino; os grupos aldeídos terminais podem ser reduzidos para grupo alcólico, oxidados para grupo carboxila, ou, quando na presença de álcali, rearranjados para formar grupos finais alcoólicos ou carboxílicos (MORRISON e BOYD, 1973; BROWNING, 1963; SJOSTROM, 1993; FENGEL e WEGENER, 1989).

Por outro lado, a estrutura física da celulose é responsável por suas reações não homogêneas e, também, por algumas de suas propriedades. Por exemplo, na estrutura supramolecular da celulose, a fração dos grupos hidroxila disponível para interagir com a água é limitada, a ponto de tornar a celulose insolúvel nesse meio, apesar de sua polaridade. Outro fato é a presença de regiões amorfas e cristalinas, nas quais a acessibilidade de agentes químicos normalmente difere, levando assim a produtos de reação heterogêneos (FENGEL e WEGENER, 1989; BROWNING, 1963).

2.2.1.1.3 Intumescimento e Dissolução

As fibras de celulose sofrem intumescimento, quando colocadas em contato com certas substâncias químicas. Este processo quando levado ao extremo ocasiona desintegração das regiões cristalinas das fibras, resultando assim na dissolução destas (IPT, 1988).

O intumescimento pode ocorrer de duas maneiras distintas: intercristalino e intracristalino. No primeiro caso, o agente intumescedor penetra nas regiões amorfas das microfibrilas e nos espaços entre elas, enquanto no segundo caso, o agente intumescedor penetra nas regiões cristalinas das microfibrilas (IPT, 1988).

O exemplo mais comum é o intumescimento intercristalino da celulose quando em contato com moléculas de água. Quando uma fibra completamente seca é exposta a uma umidade relativa do ar de 100%, o seu diâmetro pode aumentar em torno de 20-25%, devido à absorção de água. O mesmo fenômeno ocorre quando a fibra é colocada em imersão num recipiente contendo água, sendo o seu diâmetro aumentado de forma similar. Este fato faz com que durante as medidas do diâmetro das fibras estas devem estar totalmente secas e, se possível, as medidas devem ser realizadas em câmaras climatizadas, para evitar absorção de umidade ambiente. Na determinação do diâmetro é mais conveniente que esta seja realizada por meio de microscopia ótica (FENGEL e WEGENER, 1989).

O inchamento e o intumescimento das fibras dificultam as medidas para determinação de densidade, visto que a maioria dos solventes utilizados para esse fim reagem com as fibras e podem liberar gases, fato que torna as determinações da densidade aparente com o uso do picnômetro de certa forma inviável.

A extensão do intumescimento final em água varia de fibra para fibra e de acordo com o agente de intumescimento empregado e está relacionada também com a cristalinidade e orientação da amostra, sendo o intumescimento longitudinal das fibras geralmente muito pequeno (BROWNING, 1963; SJOSTROM, 1993; FENGEL e WEGENER, 1989).

Várias outras substâncias químicas como metanol, etanol, anilina, benzaldeído e nitrobenzeno, podem intumescer a celulose de modo intercristalino. Normalmente, quanto maior a polaridade do agente entumescedor, maior será a extensão deste fenômeno. Porém, a água é a que causa maior intumescimento, sendo seu poder aumentado pela adição de ácidos, bases e sais inorgânicos, bases orgânicas e compostos tais como tiouréia e resorcinol (BROWNING, 1963).

O intumescimento intracristalino pode ser efetuado pelo uso de ácidos e bases fortes e soluções de alguns sais. É possível ainda distinguir dois tipos de intumescimento intracristalino, limitado e ilimitado. Por exemplo, quando o agente entumescedor é um complexante forte e com de grupos volumosos, as cadeias adjacentes de celulose são separadas de modo que ocorre dissolução da celulose, ou seja, a intumescência é ilimitada. Em outros casos, o agente entumescedor combina-se com a celulose em determinadas proporções estequiométricas, provocando uma expansão do seu retículo cristalino sem, entretanto, causar sua dissolução. Neste caso, portanto, tem-se uma intumescência limitada, onde o composto formado possui um diagrama bem definido na difração de Raios X, embora diferente do material original (FENGEL e WEGENER, 1989; IPT, 1988).

Na intumescência intercristalina, o diagrama de Raios X do material intumescido é idêntico ao do material celulósico original. Isto significa que as regiões cristalinas não são afetadas. Já no caso da intumescência intracristalina, o diagrama de Raios X do material intumescido difere do material original, uma vez que, neste caso, o agente intumescedor modifica o retículo cristalino da celulose. Quando a celulose é intumescida, as forças intermoleculares são menores devido à solvatação, tornando as moléculas mais reativas (IPT, 1988).

2.2.1.1.4 Reações Alcalinas e Tipos de Reações de Degradação das Moléculas de Celulose

2.2.1.1.4.1 Reações Alcalinas

A celulose reage por adição quando em contato com agentes de intumescimento, formando compostos que podem ter propriedades básicas ou ácidas, dependendo da natureza deste agente. Dentre essas reações destaca-se, principalmente devido ao grande emprego industrial, as reações de celulose com

agentes alcalinos, dando origem a derivados alcalinos, denominados celuloses alcalinas. As Figuras 2.4 ilustra um esquema simplificado de reação nesses meios.

Neste grupo, a mercerização é o processo mais utilizado. Ele envolve o tratamento das fibras de celulose com solução de hidróxido de sódio em concentrações na faixa de 12-18%, acarretando transformações no retículo cristalino da *celulose I* para *celuloses II* (BROWNING, 1963; SJOSTROM, 1993; FENGEL e WEGENER, 1989).

As transições entre os dois tipos de celulose dependem das condições da mercerização, podendo ser observadas alterações dos espectros de raios X, pois as dimensões da célula unitária são bem definidas nestes casos.

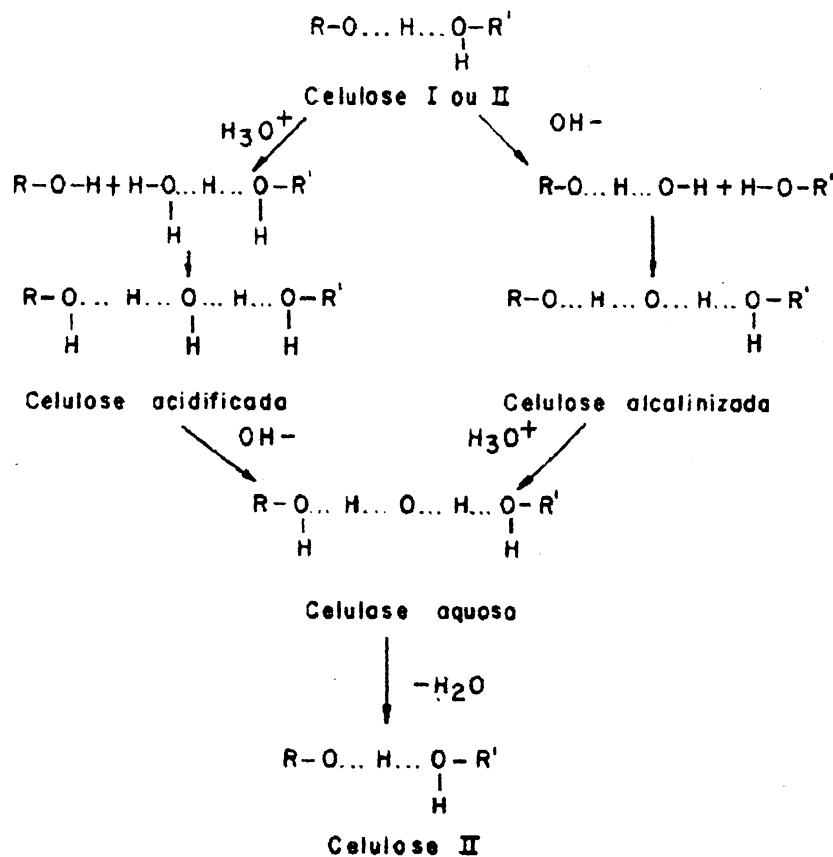


Figura 2.4-Esquema de Reação na Celulose (KLOCK e MUNIZ, 1988)

2.2.1.1.4.2 Reações de Degradação

A celulose sofre degradação por vários mecanismos e agentes. Entende-se por degradação a cisão da ligação 1,4-glicosídica da molécula de celulose (cisão de dois monômeros de glicose). Esta degradação produz moléculas com grau de polimerização menor afetando, portanto, as propriedades que dependem do comprimento da cadeia molecular da celulose, tais como viscosidade e resistência mecânica (SJOSTROM, 1993).

Dentre os vários mecanismos de degradação podemos citar a degradação hidrolítica, que ocorre quando em contato com meios ácidos e alcalinos; a degradação oxidativa, quando os grupos hidroxila e aldeídico (mais sensíveis ao ataque), levam à introdução de grupos carbonila e carboxila em várias posições das unidades de glicoses da cadeia de celulose. Estas reações são dependentes do pH e da especificidade do reagente utilizado. A maioria dos produtos das celulosas oxidadas contém grupos aldeídicos, cetônicos e carboxílicos (IPT, 1988).

Outros tipos de degradações podem ocorrer nas moléculas de celulose, como é o caso de degradação por raios ultravioleta (UVA-UVB) e degradação térmica, que acima de 140°C já é acelerada, principalmente na presença de umidade e acidez residual (SAHEB e JOG, 1999; BROWNING, 1963).

A degradação microbiológica também é um fator importante, e consiste na hidrólise enzimática muito semelhante à degradação hidrolítica. No entanto, neste caso, ela não é acompanhada por uma grande diminuição de massa e grau de polimerização, como na degradação hidrolítica (BROWNING, 1963; SJOSTROM, 1993).

2.2.1.1.5 Histerese

A celulose, embora insolúvel em água, possui grande afinidade com esta. Quando seca, ela absorve a umidade do ar até alcançar um equilíbrio com a

atmosfera. Quando a absorção prossegue até o ponto de saturação e a umidade relativa do ar é progressivamente diminuída, a quantidade de água absorvida também decresce de forma progressiva; porém os novos valores de equilíbrio para uma dada a umidade relativa do ar, é ligeiramente mais alto do que a da curva de absorção. Esse fenômeno é denominado histerese que, também, pode ocorrer com outros líquidos como os agentes usados para intumescimento. A Figura 2.5 ilustra o processo de absorção/dessorção de água (Adaptado de BROWNING, 1963).

A explicação para este fenômeno da histerese baseia-se na interconversão da ponte de hidrogênio de celulose-água e celulose-celulose. Durante a dessorção, muitas ligações de hidrogênio entre celulose e a água são convertidas em pontes de celulose-celulose, as quais somente podem ser desfeitas pela absorção de água e sob pressão de vapor elevada

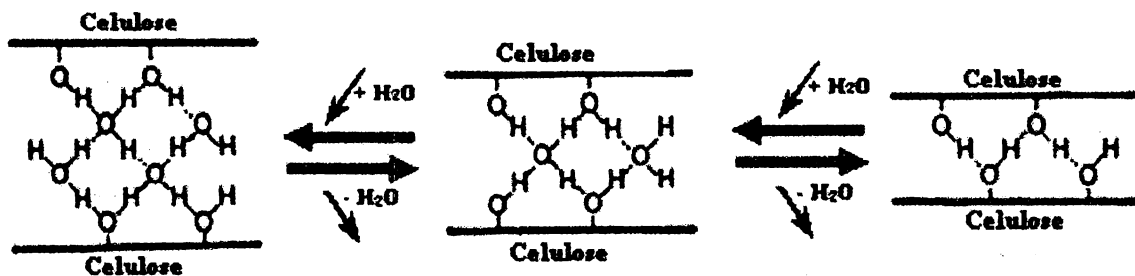


Figura 2.5-Expansão/Contração das Cadeias de Celulose Através de Absorção/Dessorção de Água.

2.2.1.2 HEMICELULOSES

As hemiceluloses são uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão em estreita associação com a celulose nos tecidos das plantas. Dentre os açúcares neutros, estão presentes as hexoses (glucose, manose, galactose) e pentoses. Dentre as pentoses, as xiloses e arabinoses constituem os principais constituintes. Algumas polioses contêm adicionalmente

ácidos urônicos. As cadeias moleculares são mais curtas do que as de celuloses, podendo existir grupos laterais e ramificações. Como no caso da celulose e ligninas, o teor e a proporção dos diferentes componentes, nas hemiceluloses de madeira e fibras variam acentuadamente conforme a espécie de árvore (IPT, 1988; FENGEL e WEGENER, 1989; SJOSTROM, 1993).

As hemiceluloses assemelham-se estruturalmente à celulose; portanto, as suas reações são bastante semelhantes. Podem formar compostos de adição e substituição com seus grupos hidroxila, bem como podem sofrer reações de oxidação e degradação (MORRISON e BOYD, 1971).

As hemiceluloses, ao contrário das celuloses, são amorfas, logo, a maioria dos reagentes químicos atinge-nas mais facilmente que as celuloses. As diferenças químicas existentes entre elas afetam as suas reatividades específicas, sendo estas diferenças utilizadas nos processos de separação e modificação.

As hemiceluloses, devido à ausência de cristalinidade, baixa massa molar e configuração irregular e ramificada absorvem água facilmente. Este fato contribui para o intumescimento, a molhabilidade interna e aumento de flexibilidade das fibras e aumento da área específica ou de ligação das fibras (IPT, 1988; FENGEL e WEGENER, 1989).

A hemicelulose é a responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da fibra. A Figura 2.6 mostra as estruturas químicas de alguns monossacarídeos que compõem as hemiceluloses (BROWNING, 1963; FENGEL e WEGENER, 1989).

2.2.1.3 LIGNINA

É uma substância macromolecular, componente da madeira. As moléculas de lignina diferem dos polissacarídeos, por serem constituídas de um sistema aromático de unidades de fenil-propano. Há maior teor de lignina em coníferas do que em folhosas, e existem diferenças estruturais entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas (FENGEL e WEGENER, 1989).

Do ponto de vista morfológico, a lignina é uma substância localizada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando nas fibrilas, enrijecendo as paredes celulares (BROWNING, 1963).

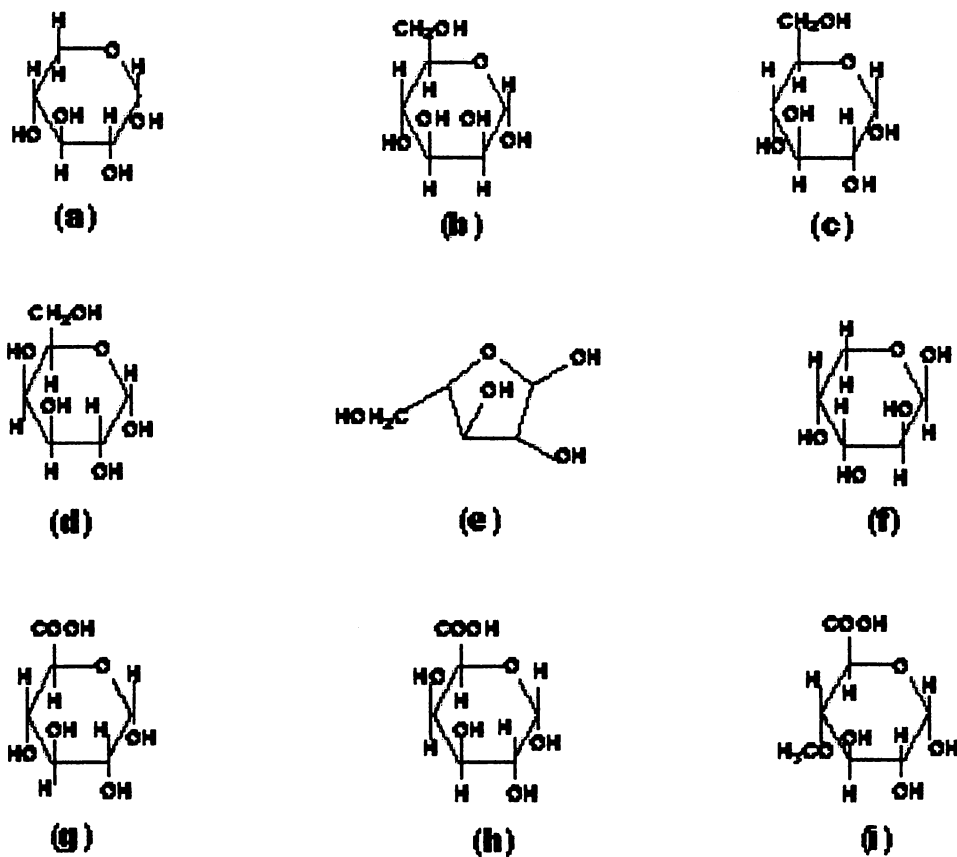


Figura 2.6-Estrutura de Monossacarídeos que compõem as hemiceluloses:(a) β -D-Xilose; (b) β -D-Manose; (c) β -D-Glucose; (d) α -D-Galactose; (e) α -D-Arabinose Furanose);(f) α -D-Arabinose (Piranoose); (g) Ácido β -D-Galacturônico; (h) Ácido β -D-Glucurônico e (i) Ácido- α -D-4-O-Metilglucurônico.

A lignina é uma substância química que confere rigidez à parede da célula e, nas partes da madeira, atua como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobras. Ela está presente nas paredes celulares das plantas e está sempre em estreita associação com as hemiceluloses através de interações físicas e ligações covalentes e é resistente à degradação por radiação Ultra-Violeta–UV (IPT, 1988).

A maioria das ligninas apresenta quantidades variáveis de certos ácidos carboxílicos aromáticos, na forma de ésteres. A constituição da lignina não é a mesma em todas as plantas, pois não é uma substância química definida, mas sim uma classe de compostos correlatos. Assim, sua macromolécula não pode ser descrita como uma combinação simples de algumas unidades monoméricas ligadas por alguns tipos de ligações, como no caso das celulosas e hemicelulosas (IPT, 1988; SJOSTROM, 1993).

Os principais grupos funcionais encontrados nas ligninas são os grupos metoxila ($-OCH_3$), que é o grupo funcional mais característico da lignina. Embora as hemicelulosas contenham alguns grupos metoxila em teores diferentes e em menor grau que nas ligninas; grupos hidroxila ($-OH$), que são de natureza diversificada isto é, fenólicos, assim como alifáticos primários, secundários e terciários; grupos carbonila ($C=O$), grupos carboxílico ($O-C=O$), grupos éter ($R-O-R$), que podem ser aromáticos ou alifáticos, duplas $C=C$ e grupos éster ($R-O-C=O$) estão, também, presentes (FENGEL e WEGENER, 1989).

Devido à natureza complexa das ligninas as reações envolvendo este composto também são consideradas complexas. As ligações podem ocorrer nos átomos de carbono da cadeia propânica lateral, no núcleo aromático, no grupo metoxila e, menos freqüentemente, nos grupos OH fenólico (SJOSTROM, 1993).

Um modelo possível para ligninas de folhosas, proposto por NIMIZ em 1974 citado por FENGEL e WEGENER (1989) é mostrado na Figura 2.7.

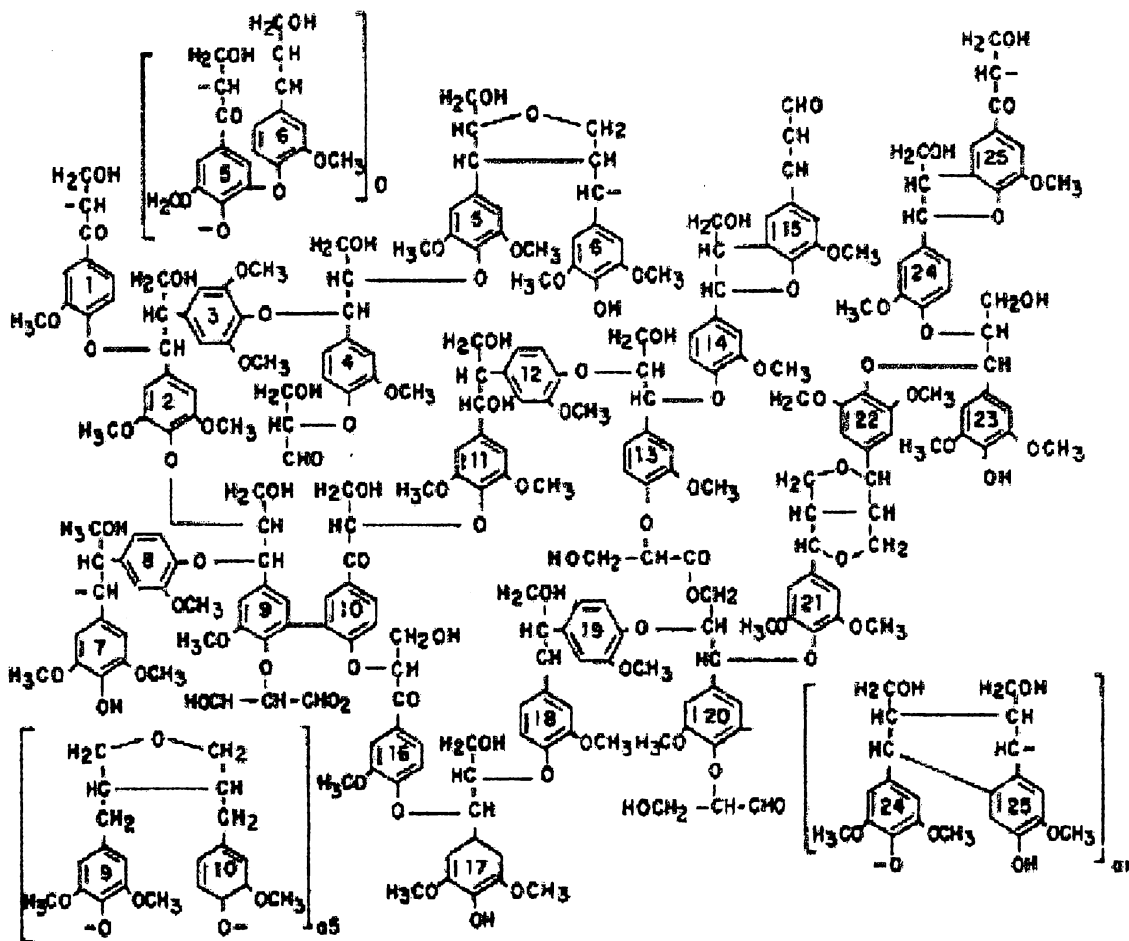


Figura 2.7-Estrutura de Ligninas (Folhas) propostas por NIMIZ, 1974 (FENGEL e WEGENER, 1989).

2.2.1.4 EXTRATIVOS

Os extrativos podem ser classificados em vários grupos, de acordo com as suas características estruturais, muito embora, haja uma freqüente sobreposição na classificação, devido à natureza multifuncional associada com alguns compostos, como terpenóides, ácidos graxos, flavanóides, esteróides e outros compostos aromáticos (ROWELL et al., 2000; IPT, 1988; SJOSTROM, 1993).

Esses compostos são chamados de extrativos devido a sua facilidade de serem extraídos com água, solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor.

São responsáveis por determinadas características das plantas como cor, odor, sabor e propriedades abrasivas (BROWNING, 1963).

Os extrativos são removidos durante os tratamentos químicos alcalinos (BLEDKZI e GASAN, 1999). Eles podem influenciar, inviabilizando a compatibilidade química entre as fibras e matriz polimérica, visto que muitos deles são ácidos graxos e compostos fenólicos (CHAND et al., 1989; TITA et al., 2002).

2.2.1.5 COMPONENTES INORGÂNICOS E OUTROS

Os componentes inorgânicos estão presentes nas madeiras em teores inferiores a 1%. São constituídos, geralmente, por sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de metais alcalinos (Na, K e Mg) e silício. Geralmente, são referidos nas análises quantitativas como cinzas (ROWELL et al., 2000).

No caso de folhas e fibras vegetais esses componentes estão em quantidades inferiores a 1%, como é o caso da Luffa, que apresenta 0,4 % de cinzas (TANOBE et al., 2002).

Outros componentes acidentais, tais como substâncias pécticas, proteínas e outros compostos orgânicos podem ser encontrados em madeiras, sendo a sua presença governada por fatores climáticos ou características da planta (FENGEL e WEGENER, 1989).

Assim, um estudo mais aprofundado das características de fibras vegetais, modificadas ou não, pode permitir a sua utilização em condições otimizadas, que acarretem em vantagens adicionais relacionadas à sua biodegradabilidade, resistência, abundância e baixo custo.

2.3 A *Luffa cylindrica*

Luffa é o nome genérico de um grupo de espécies conhecidas como esponjas vegetais. Pertencem à ordem Botânica das Curcubitales e Família das Curcubitaceae. Essas plantas são ervas anuais e perenes, rastejantes ou escandentes por meio de gravinhas, com representantes em quase todo o mundo, apesar da sua preferência pelas regiões tropicais (MEDINA, 1959).

É uma planta trepadeira herbácea, atingindo um comprimento de 10 metros ou mais, de caule anguloso. Flores masculinas dispostas em racimos, axilares, longo-pendunculadas; flores femininas solitárias, pendunculadas, geralmente axilares. A Luffa é um fruto oblongo-cilíndrico, verde, liso ou com 10 listas longitudinais pouco salientes, com numerosas sementes pretas, cinzentas ou pardo-claras e rugosas (MEDINA, 1959).

O tamanho dos frutos chega a variar de 15,0-25,0 cm e de 1,20-1,50 cm, e diâmetros de 8-10 cm, conforme a variedade.

A bucha é um produto vegetal de largo emprego doméstico. Os frutos verdes prestam-se para saladas e cozidos que, em alguns lugares, constituem parte regular da dieta alimentar.

Na indústria, seu campo de emprego é bastante amplo, como em fabricação de palmilhas, chinelos de banho, solados, peneiras, correias, filtros de óleo para automóveis e outros motores, luvas de banho, capachos, chapéus, etc. No fabrico de luvas de banho e palmilhas, ela é dividida ao meio e, depois de aberta, passada entre rolos compressores aquecidos (calandras). Com isso, o material é achatado e alargado em forma de chapas ou mantas, na qual são cortados os moldes de luvas e palmilhas (ENC. DE PLANTAS, 1988).

O rendilhado compacto e fechado da bucha confere ao material uma elasticidade que a torna útil para outros fins, como material de empacotamento de objetos frágeis, para enchimento de travesseiros e colchões, etc. Seu valor como material isolante térmico permite outros empregos, particularmente para manufaturas de chapéus tropicais (MEDINA, 1959).

A *Luffa cylindrica*, têm sido explorada há muitas décadas no campo da farmacologia, pois os extrativos possuem aplicações terapêuticas (NG, 1993). Ela também se mostrou promissora em diversas aplicações no campo da biotecnologia, sendo utilizada como meio reacional para imobilização de células (OGBONNA et al., 1996).

ROWELL et al. (2000) relataram os teores de α -celulose (56,38% de D-glucose), lignina (13,60%), hemiceluloses (14,89% de xilose, 0,24% de arabinose, 0,36% de galactose, 0,15% de rhamnose e 0,17% de manose) para a *Luffa cylindrica* e compararam esses valores com as de outras fibras. O teor de celulose e lignina está na faixa de fibras como a sisal, a juta e a hibiscus.

NAVARRO et al., (1991) determinaram o teor de celulose (54,0 %) e lignina (15,0%) em esponjas de *Luffa cylindrica* e estudaram propriedades mecânicas (tensão máxima), através da relação celulose/lignina. Esse estudo mostrou o potencial dessa fibra como reforço em polímeros.

Desde o final dos anos 90, essas fibras têm sido investigadas como reforços em compósitos de matriz poliéster (NAGLIS e D'ALMEIDA, 1995; BOYNARD e D'ALMEIDA, 1999; BOYNARD, 2000). Entretanto, esses trabalhos não foram abordados de forma completa ou definitiva quanto ao potencial das fibras no reforço em polímeros. Assim, é necessário, uma maior investigação sobre essa fibra, seja na sua caracterização ou no seu emprego como material de reforço de compósitos poliméricos.

As Figuras 2.8, 2.9 e 2.10 mostram, respectivamente, o fruto da *Luffa cylindrica*, as variedades utilizadas nesta Dissertação e exemplos de aplicações comerciais desse material fibroso.

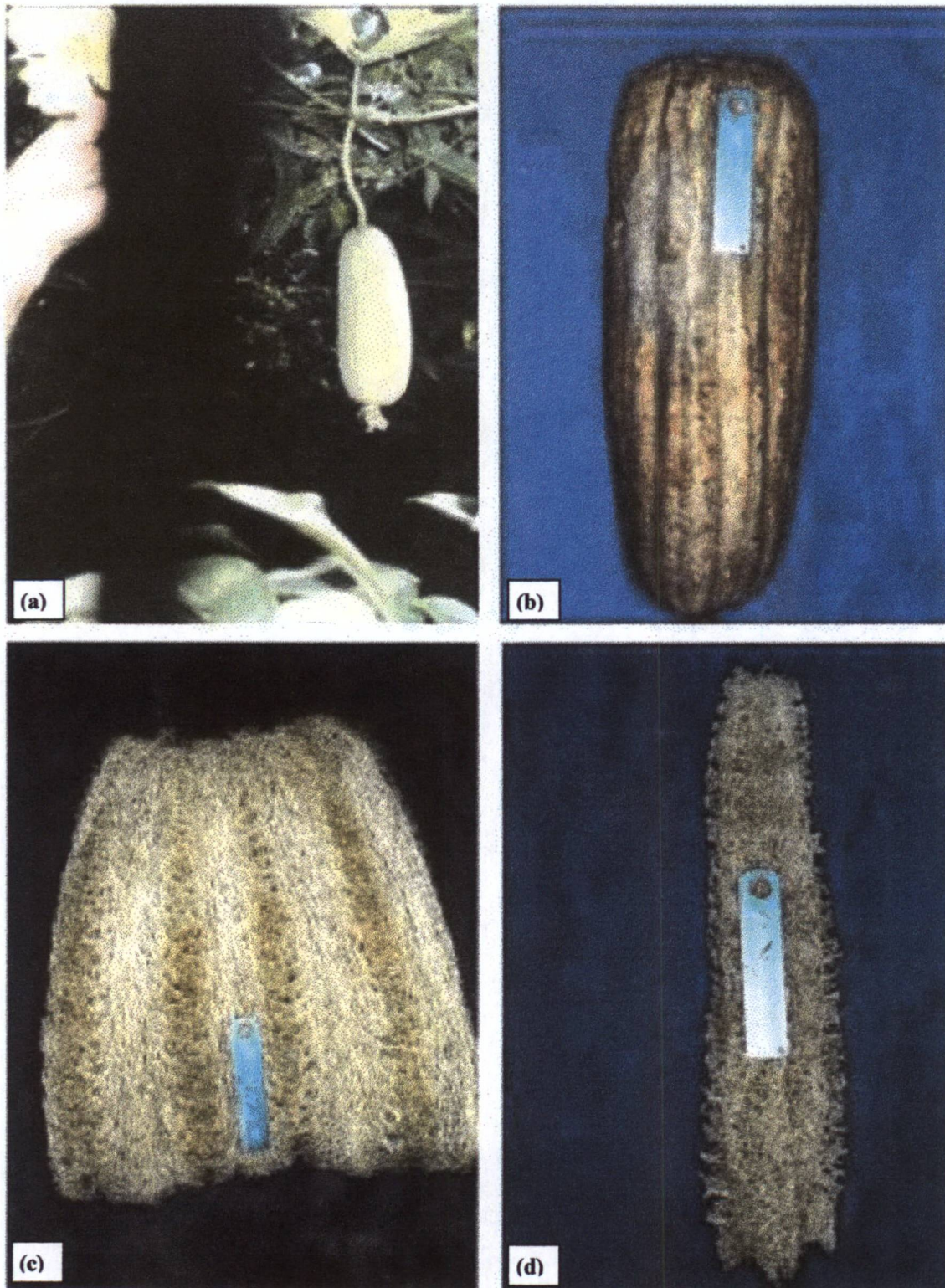


Figura 2.8-Fruto da *Luffa cylindrica* (esponja) verde (a), esponja madura (b), corte longitudinal (c) e núcleo (d).

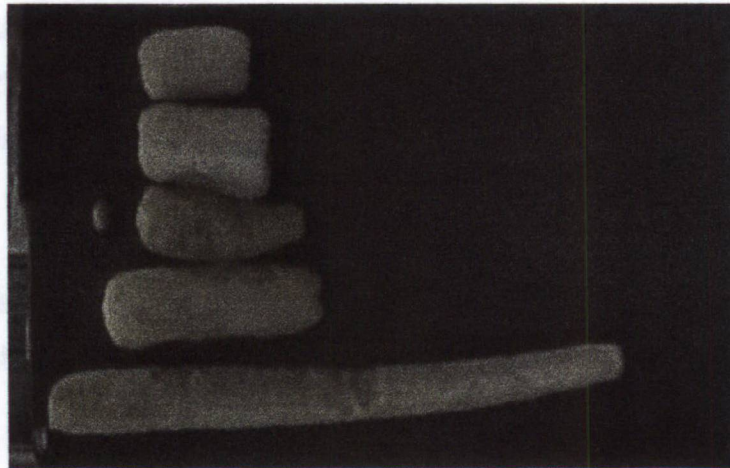


Figura 2.9-Variedades de *Luffa cylindrica* utilizadas nesse estudo.



Figura 2.10-Objetos confeccionados com a Luffa (Buchas De Banho).

CAPÍTULO 3 MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS NATURAIS

As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos que apresentam uma alta polaridade, incompatível com a maioria das matrizes poliméricas de caráter essencialmente apolar. A qualidade da interface da fibra/matriz determina o desempenho mecânico do compósito. Quando a adesão na interface é forte, o material apresenta alta resistência à tração em relação à sua matriz. Assim, um artifício utilizado para melhora da qualidade interface fibra/matriz é a modificação da fibra e/ou da matriz (BLEDZKI e GASSAN, 1999; GASSAN e BLEDZKI, 1998; SAHEB e JOG, 1999; JOSEPH et al.,1996; CHAND et al., 1987; LI et al.,2000; PAIVA et al., 1999).

A natureza do tratamento, se químico ou físico, imprimirá na fibra características diferenciadas, sendo selecionado a *“priori”* o que se pretende modificar para que as propriedades adesivas entre matriz e fibra sejam as desejadas, já que a eficiência dependerá do método escolhido.

Segundo ROWELL et al., (1996), a modificação química de fibras vegetais pode ser utilizada para melhorar a compatibilidade fibras-matriz plástica, a elasticidade dimensional à baixa temperatura de degradação, a temperatura de processamento e a resistência à degradação biológica.

De acordo com OASHI (2000) quando se considera o uso de fibras em ciência dos materiais, para a substituição parcial ou total de plásticos ou outras fibras sintéticas ou minerais, pelo menos três aspectos devem ser considerados:

a) O tratamento superficial das fibras para remoção de agentes cimentantes, com a obtenção da desfibração em fibras elementares individuais. As fibras elementares aumentam a área interfacial fibra/matriz, aumentando a região de transferência de solicitação mecânica da matriz para as fibras.

b) Modificação química da superfície das fibras, tomando-as apolares, e, portanto, mais compatíveis com as matrizes sintéticas comerciais, o que melhora a adesão entre a fibra e a matriz.

c) Termoplastificação da fibra; modificação química da fibra, em todo o volume, de modo a transformá-la em um polímero com comportamento semelhante ao dos termoplásticos comerciais.

Os grupos hidroxilas nas celuloses e ligninas são os locais susceptíveis às modificações, pois esses grupos podem ser envolvidos por ligações de hidrogênio. A modificação química servirá para ativação desses grupos e o efeito produzido poderá facilitar o intertravamento com a matriz polimérica, bem como modificar as características de superfície, como a molhabilidade e tensão superficial (BLEDZKI e GASSAN, 1999; LI et al., 2000; SING et al., 1996).

As irregularidades nas superfícies das fibras, provocadas pelos tratamentos químicos podem, também, promover o intertravamento mecânico na interface fibra-matriz (LI et al., 2000; JOSEPH et al., 2000).

A Figura 3.1 apresenta um modelo esquemático de modificação de fibras vegetais.

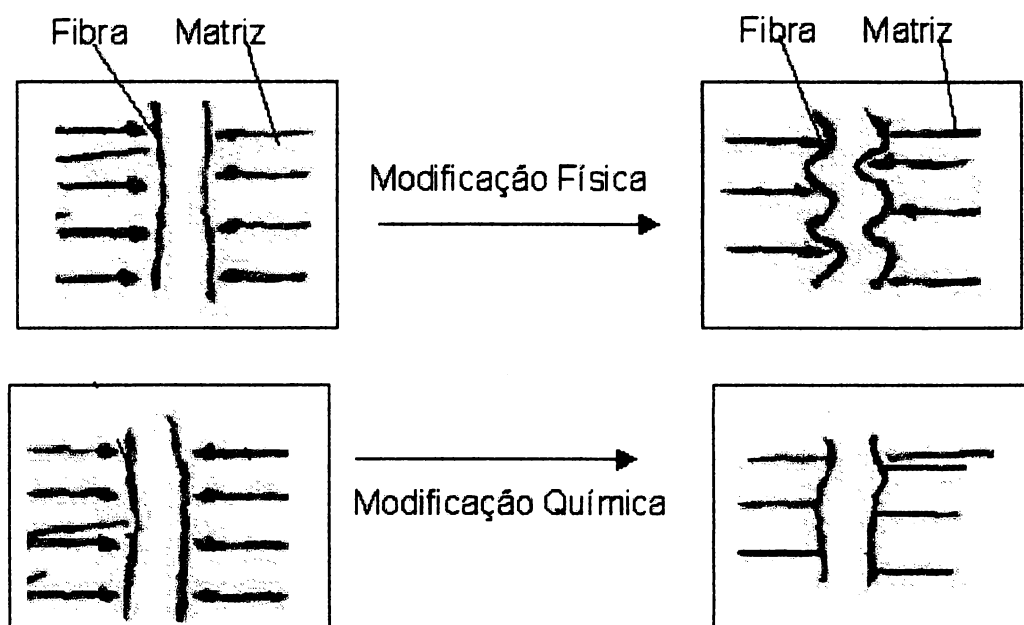


Figura 3.1-Modelo esquemático de modificação de fibras (JOSEPH et al. 2000).

3.1 Métodos Químicos de Modificação de Fibras Naturais

O tratamento químico melhora as propriedades físico-mecânicas e estabilidade higrotérmica em compósitos. Esse melhoramento é consequência da coesão interfacial entre a matriz e as fibras. Entretanto, os benefícios por aumento na molhabilidade ou ligação interfacial são limitados (BLEDZKI e GASSAN, 1999). A escolha do tratamento depende especificamente da resina polimérica escolhida.

Estudos recentes reportam que os vários parâmetros de otimização das fibras, como razão de aspecto, fração volumétrica, número de lâminas, podem afetar a performance do compósito (KALAPRASAD et al., 1997; TITA et al., 2002).

Buscando-se alterações nestes aspectos já mencionados anteriormente, temos vários métodos, dentro dos quais, os métodos químicos, que podem ser divididos em categorias, das quais podemos citar:

3.1.1 Acoplamentos Químicos

O acoplamento químico é um importante método de modificação das fibras, o qual promove a adesão interfacial, devido à formação de pontes ou ligações químicas entre matriz e as fibras (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

O acoplamento químico pode ser efetuado através de várias classes de compostos químicos, os quais possuem grupos ou funções que agem de modo específico ou seletivo em alguns grupos das fibras lignocelulósicas.

Os agentes acoplantes mais comumente usados são os silanos, isocianatos, zirconatos, titanatos, metacrilamidas N-substituídas e outros, os quais melhoram a molhabilidade e o acoplamento entre a matriz e a fibra. O grupo alcóxi dos agentes acoplantes reagem com a superfície dos grupos funcionais das fibras de forma covalente (fibra — O — M), onde M é o metal central), favorecendo uma interface tipo chave/fechadura (BLEDZKI e GASSAN, 1999; SAHEB e JOG, 1999; CHAND et al., 1999; GUPTA et al., 1998).

Os vários métodos de acoplamento podem assim ser classificados em:

a) Copolimerização ou Graftização

A Copolimerização é método muito usado na modificação de fibras. Consiste na modificação das fibras de celulose, através de tratamentos com íons seletivos e de alta energia, produzindo a quebra de moléculas de celulose em radicais livres. Através desses sítios ativos das moléculas as reações com agentes como acrilamida, metacrilato de metila, e outros, resultam em um copolímero graftizado (SAHEB e JOG, 1999; GUPTA et al., 1998).

HUA et al., (1987) trataram a celulose com compostos de metanolaminos antes de fabricação de compósitos com poliuretanos (PU), verificou-se que houve uma diminuição na absorção de umidade e aumento nas propriedades adesivas desses compostos.

b) Tratamentos com Organossilanos e outros

Os organossilanos são os principais agentes de acoplamento para polímeros reforçados com fibras de vidro. Incluem uma grande variedade de compostos, tais como ácido acrílico, silanos, poliesteramida, dimetanolmelamina, isocianatos, ácido esteárico entre outros [SAHEB e JOG, 1999; LI et al., 2000].

SINGH et al., (1996) estudaram o efeito de tratamentos químicos, como organotitanatos, zirconatos, silanos e metacrilamida N-substituída (substituintes como titanatos), nas propriedades físicas e mecânicas com compósitos de matriz poliéster insaturado reforçados com fibras de sisal. Os autores observaram que estas fibras foram modificadas e que os compósitos fabricados resultantes apresentaram uma redução de 30 para 44% na resistência à tração.

Outros tipos de tratamentos comum em fibras vegetais são acetilação (CALADO et al., 2000), benzilação e agentes como anidrido maleico. No caso específico de fibras de esponjas de *Luffa cylindrica*, recentemente BOYNARD (2000) utilizou uma solução xilênica a 40% de anidrido maleico (MAN) 40% , por

120 minutos a 140°C. O autor observou que este tratamento modificou a morfologia superficial das fibras, deixando-as com sulcos não uniformes, porém íntegras. Já em um tratamento com por 120 minutos a 50°C observou-se que a remoção de lignina ocorria de forma eficiente.

MARCOVICH et al.,(1996) empregaram o anidrido maleico no tratamento das fibras de *Eucalyptus saligna* e obtiveram um aumento das propriedades mecânicas dos compósitos produzidos com fibras e matriz poliéster

3.1.3.Tratamentos Alcalinos

O tratamento alcalino consiste no emprego de um agente básico, como hidróxido de metais alcalinos (sódio, lítio e potássio).

É um método antigo de modificação de fibras de celulose, sendo conhecido com o nome do seu precursor, John Mercer. A mercerização, é comumente denominada o tratamento com hidróxido de sódio em qualquer concentração e temperatura, porém, o têm seu uso normatizado e define uma faixa de concentração de 12-18 % do agente. Esse método têm sido largamente empregado em algodão para o beneficiamento das fibras. Nesse tratamento, variáveis tais como, concentração, temperatura e tempo de atuação do agente alcalino, podem ser selecionados, e conforme os parâmetros adotados, resultará em um aumento de tensão nas fibras vegetais.

Estudos relatam (BLEDZKI e GASSAN, 1999; GASSAN e BLEDZKI, 1999; LI et al., 1987; LI e FLODIN, 1987) que quando a hemicelulose é removida, a região interfibrilar fica provavelmente, menos densa e menos rígida e portanto, torna as fibrilas mais susceptíveis a rearranjos ao longo da direção da deformação de tensão. Quando as fibras naturais são estiradas, tais rearranjos entre as fibrilas resultam em um compartilhamento de carga, e, portanto, no desenvolvimento de tensão na fibra. Em contraste, o amolecimento pela matriz interfibrilar afeta adversamente a transferência de tensão entre as fibrilas e, portanto o desenvolvimento de tensão total na fibra sob deformação de tração.

Como a lignina é removida gradualmente, espera-se que a lamela média de junção da celulose seja mais plástica e homogênea devido à eliminação de microvazios, enquanto que a celulose é apenas afetada ligeiramente.

VARMA et al.,(1984) e SREENIVASAN et al.,(1996) reportaram variação na percentagem do índice de cristalinidade quando fibras de coco e linho sofreram tratamento alcalino. O aumento da percentagem do índice de cristalinidade de fibras tratadas pode ocorrer devido à remoção de materiais cimentantes, o que produz um melhor empacotamento das cadeias de celulose (VARMA et al.,1984 citados em BLEDKZI e GASSAN, 1999).

Adicionalmente, o tratamento alcalino leva a uma diminuição do ângulo espiral, por exemplo, mais próximo do eixo da fibra, e aumento da orientação molecular. Um grau razoável de aleatoriedade é introduzido na orientação dos cristalitos devido à remoção de material não celulósico (SREENIVASAN, 1996). É esperado um aumento no módulo elástico das fibras, com o aumento do grau de orientação molecular. Fibras celulósicas bem orientadas tal como o linho tem módulo de Young muito mais elevado que fibras com grau de orientação médio, tal como o algodão. Além do módulo da orientação e da consolidação de pontos fracos, outros fatores importantes, com relação às propriedades mecânicas, podem ser o comprimento do cristalito e o grau de cristalinidade das frações de celulose removidas e frações de celulose com grau de polimerização muito baixo.

A substância alcalina reage com o material cimentante, em particular com a hemicelulose, levando a destruição da estruturas de mantas e separação de fibras em filamentos finos. Este processo é denominado fibrilação, o qual quebra o feixe de fibras em fibras menores, aumentando a área específica efetiva, que são úteis para o aumento da molhabilidade da resina. A ligação entre a fibra e a matriz na interface pode assim ser favorecida (RAY et al., 2001).

BOYNARD (2000) recentemente, preparou compósitos de fibras de *Luffa cylindrica* com fibras tratadas quimicamente com solução aquosa de NaOH em concentrações variando entre 1 e 60% à temperatura ambiente e entre 1 e 5% a 100°C. O autor afirma que houve aumento da adesão nos compósitos com fibras tratadas com esse agente a 5% tanto à temperatura ambiente como a 100°C, e

que concentrações entre 40 e 60% não acarretaram em melhores propriedades mecânicas do material. No mesmo trabalho o autor usou solução aquosa de hipoclorito de sódio no tratamento das fibras. Os compósitos fabricados com as fibras assim tratadas apresentaram valores de resistência mecânica menores que os dos compósitos com fibras tratadas com NaOH a 40% à temperatura ambiente. O autor observou ainda que quanto maior foi o tempo de aplicação do hipoclorito de sódio nas fibras, maior foi o ataque e mais baixa é a resistência mecânica das fibras.

Segundo JOSEPH et al.(2000) o tratamento alcalino reduz o diâmetro da fibra aumentando a razão de aspecto (proporção entre comprimento e diâmetro) dessas.

3.2 Métodos Físicos de Modificação de Fibras Naturais

Os métodos físicos como, estiramento, calandragem e tratamento térmico não modificam a composição química das fibras. O tratamento físico modifica as propriedades de superfície das fibras e podem influenciar no mecanismo de ligação em polímeros (SAHEB e JOG, 1999).

Descarga elétrica (corona e plasma frio) é um outro modo de tratar fisicamente fibras. O método de descarga corona é uma das técnicas mais interessantes para ativação e oxidação de superfícies. Este processo modifica a energia de superfície de fibras de celulose e no caso da madeira, a ativação da superfície aumenta o número de os grupos aldeído (LEÃO e CARASCHI, 2000).

LEÃO e CARASCHI (2000) estudaram o efeito de descarga corona em pó de madeira (*woodflour-WF*) de *Pinus elliotti* de 60 mesh, com o objetivo de promover a formação de grupos aldeídos na superfície desse material e assim promover uma adesão com a matriz polimérica.

O efeito similar ao método corona é conseguido pelo tratamento com plasma frio. Dependendo da natureza e tipo de gás usado, variedades nas modificações superficiais podem ser conseguidas, tais como, ligações cruzadas na

superfície, modificação da energia da superfície, geração de radicais livres ou outros grupos reativos na superfície (SAHEB e JOG, 1999; KATO et al., 2003).

Os métodos de descargas elétricas são conhecidos pela sua ação efetiva em substratos poliméricos não-ativos, como o polietileno, poliestireno e o polipropileno, entre outros, embora seja ainda timidamente empregado em fibras naturais (BRIGSS e BEAMSON, 1992; KATO et al., 2003).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE E INTERFACES

A caracterização completa de muitas diferentes superfícies envolve:

a) Determinação da molhabilidade na superfície que estabelece o contato íntimo entre o adesivo e o substrato;

b) Determinação da morfologia da superfície para o estabelecimento de um contato físico entre o adesivo e o substrato;

c) Determinação da espessura da superfície;

d) Determinação da composição da superfície, que se estabelece coesivamente forte e não-destrutiva através do adesivo (KATO et al, 2003).

O conhecimento dessas características é importante, pois, através dessas informações é possível o entendimento dos fatores que afetam uma estrutura interfacial e que podem modificar as forças adesivas (SIBILIA, 1988; HAMILTON, 1972; HULL, 1981; KATO et al., 2003).

Várias técnicas têm sido empregadas para caracterizar interfaces entre dois ou mais materiais. Estas técnicas são variadas e dependem muito da natureza dos materiais envolvidos; a mais comum é a medida do ângulo de contato. Por meio dessa técnica pode-se determinar a energia de superfície (tensão superficial) e o ângulo de espalhamento entre um sólido-líquido (SIBILIA, 1988).

Em compósitos de fibras naturais ou sintéticas são usados os ensaios de *pull-out* para determinar as propriedades adesivas entre matriz/fibras e, recentemente foi reportado na literatura o uso da técnica de espectroscopia de fotoeletrônica (XPS) para a caracterização de propriedades adesivas e outras.

Quanto ao estudo das superfícies, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), têm sido muito usada no estudo de materiais fibrosos, compósitos, polímeros e outros materiais. Informações podem ser obtidas por exame da superfície do material ou da superfície de fraturas. Rugosidades topográficas, conteúdo de vazios e aglomerações de partículas são facilmente revelados, bem como componentes (fases) diferentes em um mesmo material (SIBILIA, 1988).

3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE POR ESPECTROMETRIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X DE (XPS) E ESPECTROMETRIA ELETRÔNICA PARA ANÁLISE QUÍMICA (ESCA).

Essas técnicas são aplicadas ao estudo de catalisadores heterogêneos, a problemas associados com a adesão ou molhabilidade, de materiais cerâmicos e outros. Adicionalmente têm-se informações sobre a estrutura eletrônica, ela permite também a determinação de uma composição média da superfície de um sólido com uma área de análise de muitos milímetros quadrados. Através dessa técnica, detectam-se grupos químicos, contaminações na superfície de um material, bem como o estado de oxidação dos grupos químicos (HAMILTON, 1972; BRIGGS e BEAMSON, 1992; KATO et al., 2003).

Na área de polímeros, a Espectrometria Fotoeletrônica têm sido empregada com sucesso para avaliar as propriedades adesivas de polímeros tratados com descargas corona ou plasma. A funcionalização dessa técnica permite determinar concentrações relativas de grupos carboxila e hidroxila na superfície de materiais.

ZADORECHI e RONNHULT (1986) reportaram o estudo de fibras de celulose modificadas por agentes de acoplamento derivados de triazinas através de ESCA.

COUTINHO et al., (1998) também reportaram o emprego da técnica XPS na determinação e composição química e energia de superfície de fibras de celulose tratadas com agentes de acoplamento silânicos, sendo possível verificar o acoplamento desses agentes nas fibras.

SAPIEHA et al., (1990) descreveram o uso da técnica de XPS/ESCA na determinação de grupos superficiais em polpa Kraft de celulose modificada através do emprego da técnica de plasma com CF_4/O_2 . Os autores avaliaram a energia de ligação característica para grupo químico presente.

BRIGGS e BEAMSON (1992 e 1993), relatam o uso da técnica XPS/ESCA na determinação dos grupos químicos presentes em vários polímeros, inclusive a polimetacrilamida, polímero formado pelo precursor metacrilamida, agente de tratamento objeto deste estudo.

CAPÍTULO 4 OS MATERIAIS COMPÓSITOS

4.1 A MATRIZ POLIÉSTER INSATURADO (PI) ORTOFTÁLICO

4.1 O POLIÉSTER

Poliésteres são polímeros de cadeia heterogênea, resultantes das reações de condensação entre glicóis e ácidos carboxílicos bifuncionais (SEYMOUR, 1996).

O poliéster insaturado (PI) usado neste trabalho é um polímero de cadeia linear e de baixa massa molecular. A cadeia principal apresenta uma série de insaturações que, na presença de um monômero vinílico e radicais livres (iniciadores), originam sítios que formam ligações cruzadas durante as reações de cura, tornando o material antes um líquido viscoso, em um estado sólido rígido (CARRERA, 1988; ALBA QUÍMICA, 1988).

O monômero vinílico, adicionado diminui a viscosidade do poliéster, facilitando o seu manuseio. Esse monômero, durante as reações de cura, copolimeriza-se com as insaturações do poliéster fazendo parte da estrutura e influenciando as suas propriedades. Geralmente utiliza-se o estireno, devido ao seu baixo custo, taxas de polimerização favoráveis, baixas pressão de vapor e viscosidade e por oferecer propriedades satisfatórias ao produto curado (BOENIG, 1978).

4.2 O POLIÉSTER INSATURADO ORTOFTÁLICO

O poliéster ortoftálico é sintetizado a partir do anidrido maleico, glicol propilenênico e ácido ortoftálico. A Figura 4.1 apresenta a estrutura esquemática do PI ortoftálico, matriz utilizada neste trabalho.

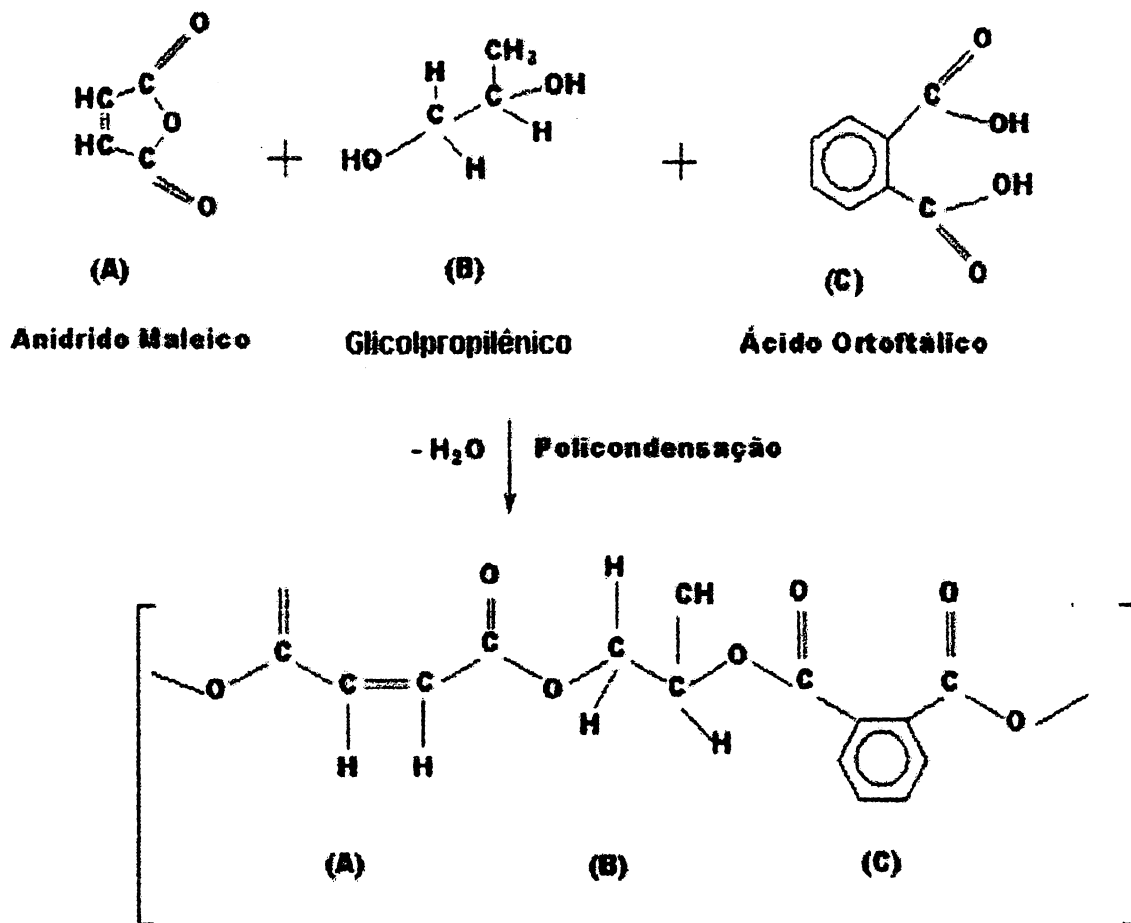


Figura 4.1-Reação de obtenção simplificada do PI ortoftálico

4.2.1 A Cura do Poliéster Insaturado

A cura das resinas de PI é um processo exotérmico irreversível, onde se formam ligações químicas primárias sem liberação de voláteis. O processo envolve a ligação de átomos de duas cadeias lineares, usando como pontes moléculas do monômero (estireno), formando assim as ligações cruzadas (CARRERA, 1988). A reação de cura é exotérmica, e a resina pura, sem carga, pode atingir temperaturas superiores a 150°C em moldes tridimensionais. A cura da resina a quente, apenas com o catalisador e também exotérmica (ALBA QUÍMICA, 1988). A Figura 4.2 apresenta um esquema de reação de cura do PI.

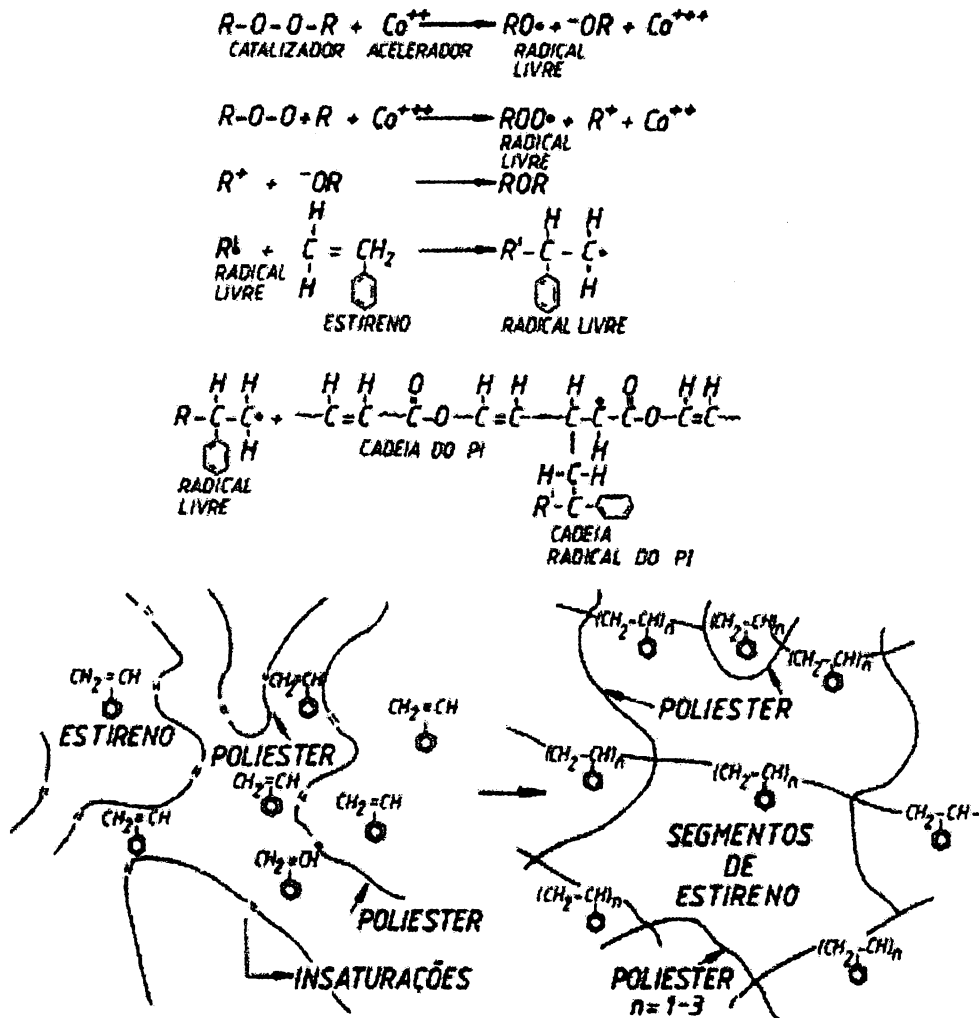


Figura 4.2-Reações químicas do processo de cura do PI (CARRERA, 1988)

O processo de cura pode ser iniciado termicamente com a adição de iniciadores (substância que dá partida à reação em cadeia), que atuam gerando radicais livres responsáveis pela cura do PI. Ao longo da reação de cura, a massa líquida catalisada passa a exibir uma consistência gelatinosa, que se solidifica progressivamente. Ao tempo transcorrido entre o início da reação e o início do estágio gelatinoso dá-se o nome de “tempo de gelatinização” ou “tempo de gel”.

Para a cura térmica do PI são empregados os peróxidos orgânicos, como o peróxido de benzoíla e o peróxido de metil-etilcetona (PMEK). Esses iniciadores, mesmo em pequenas concentrações (0,5 a 2%) e a temperatura ambiente, conseguem levar o poliéster a seu estado termofixo (ALBA QUÍMICA, 1988).

A Figura 4.3 mostra o fluxograma do processo de cura do poliéster (PI).

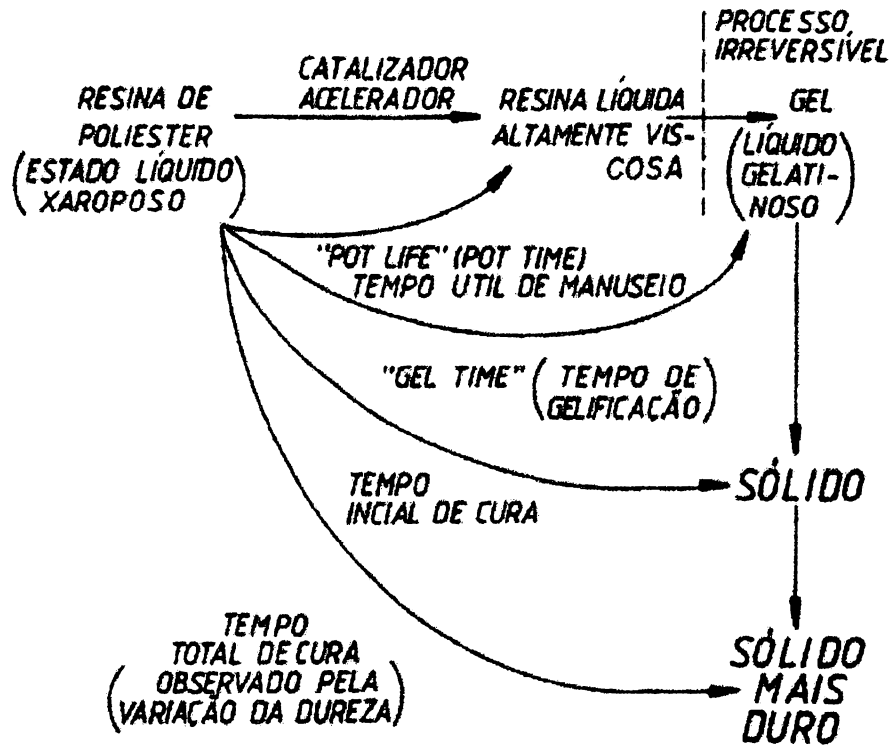


Figura 4.3-Fluxograma do processo de cura do poliéster insaturado (PI)
(CARRERA, 1988)

4.2.2 MATRIZ POLIMÉRICA E AS FIBRAS VEGETAIS

4.2.2.1 APLICAÇÕES DE FIBRAS NATURAIS COMO REFORÇO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.

As fibras naturais ao longo da história têm servido ao homem em várias aplicações. Têm sido utilizadas tanto na confecção de produtos têxteis, à base de seda e linho como em objetos de adorno e decoração e como primeiro papel de escrita à base de papiro (SELDON, 1982).

As fibras naturais se caracterizam pela sua diversidade e propriedades peculiares, as quais são inerentes à sua origem. São classificadas de acordo com

a sua origem em animal, como a lã e a seda; vegetal, como o linho, juta, rami, sisal, algodão e mineral, tais como o asbesto ou amianto (SAHEB e JOG, 1999).

Nestas últimas décadas os polímeros têm sido objeto de numerosas aplicações em engenharia, trazendo um grande avanço e conforto à vida moderna, devido as suas aplicações diversificadas. No entanto, devido a fatores relacionados à sua baixa degradabilidade, origem de fonte não renovável, comprometimento ambiental pelo seu acúmulo, a tendência é a modificação desses materiais, tornando-os mais compatíveis com a cultura da produção ecologicamente correta. Assim, materiais compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras vegetais, foram concebidos para atender a essa tendência, criando ainda materiais com características e propriedades diferenciadas (JOSEPH et al., 2002; LEÃO et al., 2002; EDWARDS, 1998).

Sendo assim, os polímeros ganharam em inovação e em diversificação de suas aplicações, considerando os diferentes materiais de reforços que são empregados nas distintas possibilidades de obtenção de designer e uso de outros processos de fabricação (EDWARDS, 1998)

Em relação aos compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras sintéticas, os materiais compósitos modificados pela adição de fibras naturais apresentam em geral propriedades mecânicas e térmicas inferiores. No entanto, apresentam vantagens como a biodegradabilidade e o fato de serem abundantes, e apresentarem baixo custo, baixa densidade e propriedades superiores. Entretanto, suas características químicas, como alta polaridade e alta tendência à formação de agregados durante o processamento têm sido consideradas como desvantagens, reduzindo o seu potencial de aplicação (SAHEB e JOG, 1999; ZAFEIROUPOULOS et al., 2002).

As fibras naturais ou sintéticas são os candidatos empregados neste contexto, pois oferecem vantagens sobre outros materiais convencionais.

O uso de fibras em compósitos como material de reforço não é uma inovação, pois no passado já se fabricaram compósitos de borracha reforçados por fibras de coco para uso em estofamento de automóveis, mas foram substituídos por poliuretanos (PU) na década de sessenta. Fibras naturais têm

sido recentemente objeto de atenção por parte de cientistas e tecnólogos devido o fato delas serem biodegradáveis, atóxicas, não abrasivas, e de baixo custo, baixa densidade, alta produção e possuírem propriedades específicas altas.

A escolha fase da matriz polimérica é de crucial importância para performance de compósitos poliméricos. Tanto termorrígidos como termoplásticos são materiais atrativos como matrizes de compósitos. Nos compósitos termorrígidos, a formulação é muito complexa devido aos inúmeros fatores associados aos componentes que envolvem a resina, os agentes de cura (substância utilizada para promover reações de reticulação em polímeros termoplásticos, transformá-lo em termorrígido), o catalisador, os agentes endurecedores e outros. Estes materiais compósitos são curados quimicamente, que resultam em estrutura tridimensional. Essas estruturas são altamente resistentes a solventes e são resistentes ao escoamento (SAHEB e JOG, 1999; PAIVA e FROLINI, 2000; HULL, 1981).

Termoplásticos podem oferecer muitas vantagens sobre os termorrígidos. As vantagens dos compósitos com essas matrizes são o baixo custo de processamento, além da flexibilidade de design e a fácil moldagem de partes complexas. Métodos simples como extrusão e moldagem por injeção são usados no processamento desses compósitos. Nos termoplásticos, o maior número de publicações tratam de polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietileno (PE) e policloreto de vinila (PVC); esse fato deve-se basicamente à temperatura de processamento que deve ser abaixo de 200°C já que fibras vegetais são bastante suscetíveis à degradação térmica e ao baixo preço desses polímeros (“comodities”) (PAIVA et al., 2000).

Nos compósitos termoplásticos, a dispersão das fibras é também um parâmetro muito importante, considerando que fibras polares têm uma alta tendência à aglomeração e menor afinidade com matrizes pouco polares, como a maioria dos plásticos. Os compósitos com termoplásticos exibem boa flexibilidade e boas propriedades mecânicas. Entretanto, a percentagem de reforço é limitada pela processabilidade do compósito, visto que há um faixa limite de reforço que

podem variar entre 10 e 65%, para não implicar em perda de propriedades mecânicas nos compósitos (LI et al., 2000).

Propriedades das fibras, tais como razão de aspecto (L/D, razão comprimento/diâmetro) e a qualidade da interface matriz/fibra governam as propriedades dos compósitos. A superfície de adesão entre a fibra e o polímero matriz é importante, pois governa a transmissão de tensão da matriz para a fibra e contribui para a boa performance do compósito (HULL, 1981; MATTHEWS e RAWLINGS, 1994).

Outro aspecto importante é a estabilidade térmica das fibras. As fibras consistem em materiais lignocelulósicos, principalmente celulose, hemicelulose e lignina, portanto podem sofrer degradação térmica (JOSEPH et al., 2000).

Compósitos poliméricos contendo fibras vegetais são materiais amistosos ao meio-ambiente e apresentam vantagens ecologicamente corretas no estágio de produção, processamento e disposição. Características como renovabilidade anual e baixo uso de energia na produção, métodos de processamento, propriedades conhecidas são compatíveis com os materiais reforçados por fibras de vidro; melhor elasticidade de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, especialmente quando modificados com fibras moídas e fibras tecidas. Quando queimados, os compósitos com fibras naturais liberam CO₂, CO; têm preço 2 a 3 vezes mais baixo que dos compósitos fabricados com fibras de vidro; e capacidade de absorção de vibrações em uma larga faixa de energia comparados as compósitos com fibras de vidro (KOZLOWSKI e MIELENIK, 2000; MATOSSO et al., 2000; BLEDZKI e GASSAN, 1999; LI et al., 2000).

Por outro lado, desvantagens como, variações nas propriedades dimensionais dos compósitos devido à natureza das fibras e suas propriedades físicas intrínsecas; tais como grandes áreas de cultivo, sendo requerida grande quantidade de material; a baixa densidade das fibras naturais pode ser desvantajosa, pois necessitam aplicar pressões durante o processamento; as propriedades das fibras necessitam ser modificadas para se tomarem satisfatórias e fraca ligação entre as fibras e os polímeros, limitam sua utilização (KOZLOWSKI

e MIELENIK, 2000; MATOSSO et al., 2000; BLEDZKI e GASSAN, 1999; LI et al., 1999).

A natureza da interface entre as fibras e a matriz determina as propriedades mecânicas dos compósitos (HULL, 1981; SHELDON, 1982). Pode-se obter coesão na interface através de métodos como ligação mecânica, física ou química. No processo da ligação mecânica, atua o elevado coeficiente de atrito entre as superfícies, como, por exemplo, o que ocorre entre as fibras em uma corda de cânhamo.

O processo de ligação física depende das forças de Van der Waals, que atuam entre as moléculas superficiais. O processo da ligação química é o método mais eficaz para se conseguir uma boa adesão entre dois sólidos (GARBASSI et al., 1994).

Adesão é a união entre dois ou mais materiais distintos. A condição especial para ter-se adesão é o estreito contato entre os meios. Como consequência, se uma fase é líquida (ao menos durante a operação de junção), a molhabilidade do outro meio é uma propriedade estritamente correlata; o primeiro passo na adesão de um material é umectá-lo eficientemente com o adesivo (GARBASSI et al., 1994; HULL, 1981; ALLEN, 1996)

Vários mecanismos sobre as teorias de adesão são conhecidos. A Figura 4.4 (MATTHEWS e RAWLINGS, 1994) apresenta um esquema simplificado desses mecanismos, a saber: intertravamento mecânico, interdifusão, atração eletrostática e interações químicas.

Os diferentes mecanismos atuam em escalas e distâncias diferentes entre os materiais, desde a escala atômica para ligações químicas até um limite indeterminado (dentro da escala de micrômetros) para o intertravamento mecânico (HIEMENEZ e RAJAGOPALAN, 1997).

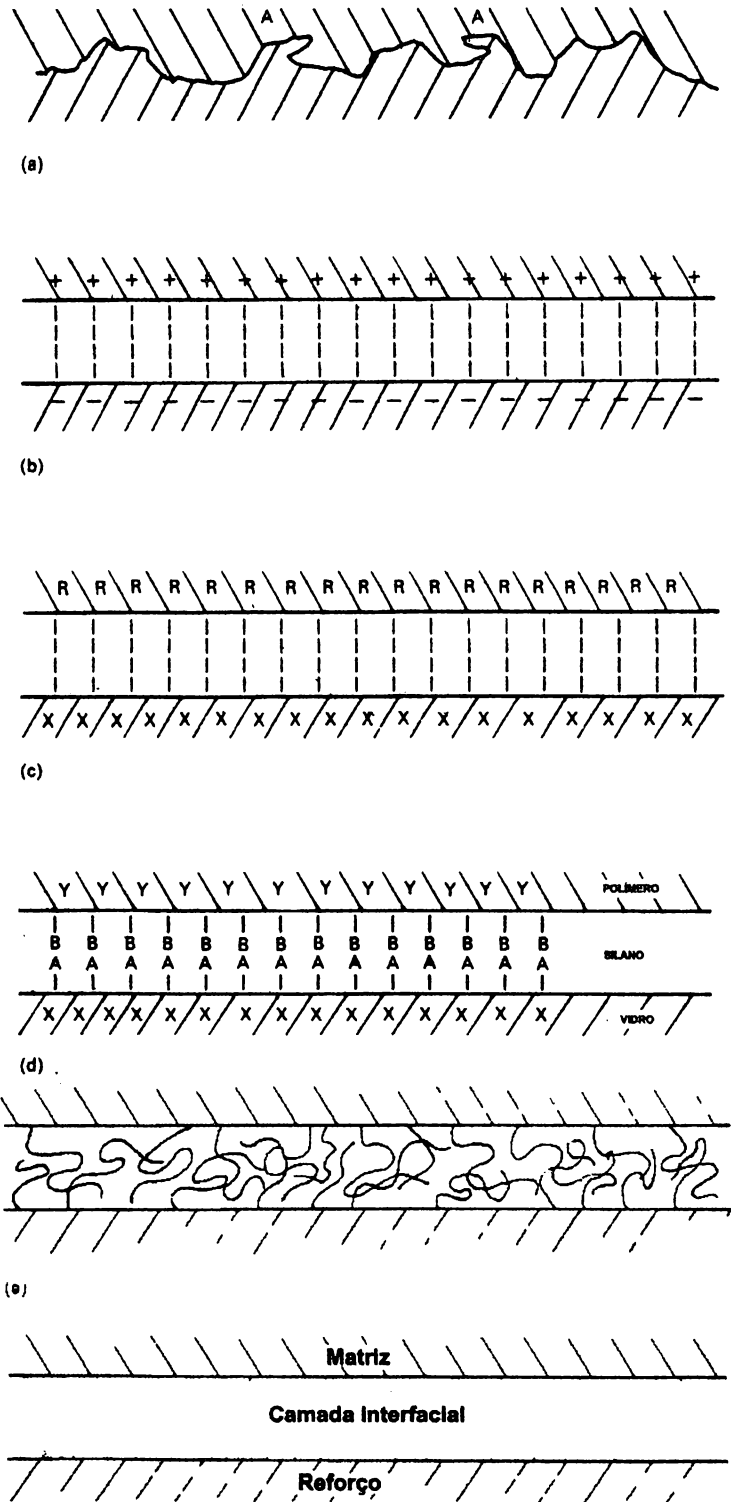


Figura 4.4-Esquema simplificado dos mecanismos de adesão: (a) intertravamento mecânico; (b) atração eletrostática; (c) ligação química; (d) ligação química polímero-silano; (e) reação envolvendo polímeros, e (f) interdifusão.

A teoria do intertravamento mecânico está baseada principalmente em observações práticas. É muito comum pensar que a adesão ocorre com mais facilidade entre superfícies rugosas e irregulares. Entretanto, muitas evidências de boa adesão podem ser encontradas entre superfícies lisas (em micas, por exemplo) (GARBASSI et al., 1994).

O intertravamento mecânico, contudo, também pode acontecer, como foi demonstrado por Maxwell. Após colar pedaços de madeira de diferentes rugosidades com uma resina de uréia-formaldeído e medir a força de adesão, foi observado um decréscimo na adesão com o aumento da rugosidade das superfícies (GARBASSI et al., 1994).

Uma área onde o intertravamento mecânico exerce influência relevante é no revestimento de polímeros por metais, quando o polímero é previamente tratado com agentes químicos (ALLEN, 1996). Os diferentes graus de rugosidade conferidos pelos diferentes tipos de tratamentos químicos são mais facilmente controláveis do que com os tratamentos mecânicos. Isto permite controlar a energia de descolamento em superfícies de rugosidades crescentes (KATO et al., 2003).

Sob certas circunstâncias o intertravamento mecânico pode contribuir para o mecanismo de adesão intrínseco. Para tanto, o substrato precisa ser pré-tratado, visando-se obter a topografia adequada, o que parecer ocorrer em apenas alguns casos. Os aumentos freqüentes observados em forças de junção com o aumento da rugosidade são mais facilmente atribuídos a outros fatores, como a remoção eficiente das camadas de baixa energia superficial e melhora no contato interfacial, como é o caso de fibras naturais, onde durante os tratamentos químicos extraem-se as substâncias de caráter amorfo, deixando as fibrilas mais expostas e com isso os sulcos podem promover o intertravamento mecânico (GASSAN e BLEDZKI, 1999; VALADEZ-GONZALEZ et al., 1999).

Interações químicas entre dois corpos englobam várias forças, como as forças de dispersão apolares (interações de London), interações dipolo-dipolo (interações de Keesom), interações dipolo-dipolo induzido (interações de Debye), todas, geralmente, referidas como forças de Van der Waals. Desse modo, as

forças de adsorção precisam ser consideradas, levando-se em conta também a formação de ligações químicas “verdadeiras” (HIEMENEZ e RAJAGOPALAN, 1997; HULL, 1981; GARBASSI et al., 1994; KINLOCK, 1987).

A tensão superficial é a medida direta das forças intermoleculares. A tensão em camadas superficiais é o resultado da atração direta do material “interno” pela camada superficial e tende a reduzir o número de moléculas na região da superfície, resultando num aumento da distância intermolecular. Este aumento requer a realização de um trabalho, que é devolvido ao sistema devido ao retorno à configuração original. Isto explica o porquê da tensão e a da energia livre superficial.

As forças referidas como de Van der Waals variam muito em intensidade, desde 2 até 1000 kJ/mol para distâncias de 1, 0 a 0,10 nm . Considerando que as ligações químicas dependem da natureza dos materiais envolvidos, as forças de Van der Waals, estão universalmente presentes. A condição básica para o estabelecimento destas forças é simplesmente colocar duas partes em contato íntimo, razão, portanto, por que as propriedades umectantes são tão importantes em se tratando de sistema adesivos.

Estudos recentes sobre a natureza das forças adesivas nas interfaces, baseadas nas componentes de forças Lifschitz-Van der Waals (LW) e ácido-base, concluíram que o poli-tetrafluoroetileno (PTFE) apresenta puramente forças apolares, ou seja, só a presença da componente LW. Já o poli(metacrilato de metila) (PMMA) e outros polímeros são sólidos monopolares, atuando como bases de Lewis. Desta maneira, pode-se dizer que somente as teorias baseadas em interações químicas possuem um caráter geral e aplicação ampla. Interações eletrostáticas podem ser consideráveis em adesão, mas sua importância é geralmente menor que as interações químicas. A interdifusão é importante para alguns casos, mas não é genérica. O intertravamento mecânico tem apenas importância periférica em adesão. Desse modo, para melhorar propriedades adesivas precisa-se verificar as propriedades químicas das superfícies envolvidas, modificando-as, eventualmente, se necessário (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997).

As medidas das propriedades adesivas dependem fortemente da natureza do sistema sob investigação. Quando polímeros estão envolvidos, três casos principais são discutidos: sistemas polímero/metalo, sistemas polímero/polímero e polímeros/fibras em materiais compósitos.

O comportamento interfacial em um compósito é um fator decisivo para o desenvolvimento das propriedades mecânicas. É, portanto, essencial que as fibras sejam bem umectadas pela resina durante o processo de manufatura do compósito. A principal contribuição é dada pelas interações químicas; o intertravamento mecânico e as atrações eletrostáticas atuam marginalmente. Em se usando fibras de vidro como agentes de reforço, silanos são comumente utilizados como agentes compatibilizantes. Fibras de carbono são muito inertes e, portanto, precisam ser ativadas para ter adesão com uma matriz polimérica. Para tanto, tratamentos oxidativos por gases ou líquidos são normalmente empregados. Nesses casos, observa-se a remoção da camada externa da fibra e a formação de grupos contendo oxigênio na superfície, os quais são capazes de interagir com a matriz polimérica (COLON et al., 2003).

A interface em compósitos é caracterizada de três modos diferentes, sendo métodos físico-químicos (ângulo de contato, balança de Wilhemy e outros), testes mecânicos ou teste de fibra única (*pull-out* teste), os mais usados. Os testes mecânicos dão a medida da tensão dos compósitos, onde as propriedades mecânicas da interface devem ser inferidas. Os testes como os de tensão de cisalhamento, tração, compressão e tensão de flexão devem ser realizados. No entanto, o teste de tensão de tração transversa a 90° é considerado como uma primeira medida da força da tensão interfacial. O uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece uma boa idéia do grau de adesão. Fibras soltas e aquelas completamente cobertas pela matriz polimérica correspondem às duas situações limites de adesão.

Os resultados dos ensaios para avaliar o grau de adesão devem ser interpretados com critérios rígidos, pois representavam a soma de um grande número de pequenos eventos, com naturezas distintas (HIMENEZ e ROJAGOPOLAN, 1997).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM COMPÓSITOS

As propriedades mecânicas são decisivas e definirão as possibilidades de aplicação dos compósitos.

Os ensaios mecânicos permitem a determinação de propriedade mecânicas referentes ao comportamento de um material sujeito à ação de forças e esforços, que são expressos como função de tensões e/ou deformações. As tensões representam a resposta interna aos esforços externos que atuam sobre uma determinada área em um corpo (GARCIA et al., 1999; CALLISTER, 1996).

A finalidade desses ensaios é obter informações de rotina de produtos como, também, no desenvolvimento de novos materiais, dos processos de fabricação entre outros.

Os principais testes mecânicos realizados em amostras plásticas são o de tração e o de impacto. No caso de compósitos poliméricos, a resistência à tração avalia, entre outros, o desenvolvimento de adesão na interface fibras/matriz (FOLKES, 1985).

A medida direta da resistência e da ligação da interface pode ser algumas vezes obtida através da aparência da superfície de fratura (HULL, 1981), porém isso é muito empírico.

O ensaio de tração consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo-de-prova específico até a ruptura. Mede-se a variação do comprimento (l) como função da carga (P). Desses ensaios podemos obter as seguintes informações: limite de resistência a tração (σ_u) e módulo de elasticidade (E) e outros. Os resultados de tração são fortemente influenciados pela temperatura, pela velocidade de deformação, pela anisotropia do material, além de outras.

O ensaio de impacto é um ensaio dinâmico empregado para a análise do comportamento dúctil-frágil dos materiais. O resultado é simplesmente representado pela medida de energia absorvida pelo corpo-de-prova, não fornecendo indicações seguras sobre o comportamento de toda uma estrutura em

condições de serviço. Entretanto, permite a observação de diferenças de comportamento entre materiais que não são observadas em um ensaio de tração.

A carga é aplicada pelo impacto de um martelo pendular, que é liberado a partir de uma posição padronizada e uma altura fixada. Após o pêndulo ser liberado, sua ponta choca-se e fratura o corpo-de-prova.

Os ensaios mais conhecidos são do tipo Izod e Charpy, dependendo da configuração geométrica do entalhe e do modo de fixação do corpo-de-prova na máquina.

É importante ressaltar que biocompósitos são materiais suscetíveis à degradação térmica devido à presença de fibras lignocelulósicas e que o processo de fabricação é bastante relevante para o desempenho do material. Assim, é importante a obtenção de uma mistura homogênea em compósitos e fibras curtas, a molhabilidade das fibras pode ser aumentada para facilitar a dispersão das fibras através de agentes que facilitam à dispersão, os quais podem ser utilizados como modificadores da matriz (por exemplo, graxas de polipropileno e polietileno maleatado em biocompósitos de matriz PP ou PE) (COSTA, 1997).

As propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados por fibras curtas, dependem de muitos fatores como adesão fibra-matriz, fração volumétrica de fibras, razão de aspecto das fibras e orientação (HULL, 1981; AGRARWAL e BROUTMAN, 1980). A razão de aspecto é um fator crucial no compósito e o valor máximo deve ser sempre determinado, pois irão afetar a transferência de tensões e pode causar fratura em compósitos.

A orientação das fibras, também, é um outro fator significativo nas propriedades mecânicas de compósitos. Sabe-se que fibras orientadas têm uma resistência à tração ao longo do seu eixo e a transferência de tensão no compósito assim fabricado é favorecido (AGARWAL e BROUTMAN, 1980; FOLKES, 1985).

As frações volumétricas e mássicas de fibras também são fatores que devem ser adequadamente estudados, visto que há uma faixa mínima e máxima que irá influenciar no reforço. Geralmente o aumento do reforço promoverá as propriedades mecânicas (PAIVA e FROLINI, 2000; JOSEPH et al., 1999;

MURKHERJEE e SATYANARAYANA, 1984) embora um alto carregamento de reforço poderá favorecer a aglomeração de fibras e a baixa dispersão da matriz.

Outro fator importante, que envolve os compósitos, são os teores de vazios que se formam durante o processamento destes materiais.

Os vazios podem ocorrer por duas causas: primeiramente, devido à incompleta molhabilidade da resina sobre as fibras, resultando em formação de bolhas de ar que podem ficar presas devido a alta viscosidade da resina; segundo, devido a presença de compostos voláteis que se formam no processo de cura das resinas termorrígidas. O conteúdo de voláteis depende da distribuição, da fração volumétrica, das propriedades da resina e das condições de processamento, com a temperatura, a pressão e o tempo (HULL, 1981).

Todos os fatores mencionados anteriormente devem ser investigados e otimizados, já que, em conjunto, irão influenciar na performance dos compósitos.

CAPÍTULO 5 MATERIAS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

As esponjas de *Luffa cylindrica* (sem epiderme) utilizadas neste trabalho foram usadas como recebidas do comércio ou tratadas quimicamente com NaOH (REAGEN) e metacrilamida PA (ALDRICH).

Foi utilizada a resina poliéster (PI) ortoftálico (ARAZIN 1.0#11), da marca (ARAASHLAND) e catalisador P_{MEK} (ARAASHLAND), numa concentração de 3% p/p com relação à resina.

As características da resina poliéster, conforme boletim técnico, são apresentadas na Tabela 5.1. A densidade experimental dessa resina é 1,23 g/cm³.

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

Tabela 5 1- Características da Resina de Poliéster Insaturado (PI) ortoftálico
AZ 1.0# 11 (ARAASHLAND)

PROPRIEDADES	ESPECIFICAÇÕES
Viscosidade Brookfield (25°C sp 2/30 rpm)	510-540 cps
Tempo de gel a 25 °C	7 a 9 minutos
Intervalo simples	Máximo 11 minutos
Pico Exotérmico	Máximo. 170°C
Índice de Acidez, mg KOH/g	Máximo 30
Aspecto	Cristalina
Teor de Sólidos	Mínimo 63%

Fonte: (AraAshland, 2002)

5.2 MÉTODOS

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

5.2.1.1 Composição Química Parcial da Esponja de *Luffa cylindrica*

A análise química de materiais lignocelulósicos compreende a determinação da composição, bem como a extração, purificação e caracterização dos seus constituintes.

A principal dificuldade na análise geral de lignocelulósicos está no número de componentes, os quais são muito diferentes na sua composição química e comportamento, mas, no fato que as macromoléculas da parede celular estão em estreita associação ultraestrutural e química.

No presente trabalho, as análises foram conduzidas determinando-se os constituintes principais da parede celular, ou seja, celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e cinzas, onde as análises são aditivas, onde os resultados podem variar numa faixa entre 98-102% são aceitáveis (KLOCK, 1998).

As esponjas não-tratadas foram analisadas para as determinações os teores de holocelulose, α -celuloses, hemiceluloses, lignina, extrativos, cinzas, umidade e solubilidade.

As amostras de esponjas foram preparadas para as análises de composição química, de acordo com Método TAPPI T 262 m-88 (Amostragem e Preparação da madeira) para análise, sendo as amostras moídas em moinho tipo Wiley e usadas a porção de fibras que ficou retida na malha nº 24 Internacional (60 mesh ASTM). Todas as análises descritas nesta seção foram realizadas no Laboratório de Polpa e Papel/Química da Madeira do Departamento de Tecnologia Florestal/UFPR ou no Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ/DQUI/UFPR).

5.2.1.1.1 Teor de Umidade

O método utilizado foi o ABCP M1, determinando-se o teor de água como umidade presente na amostra. Neste método, utiliza-se 2 g de amostra do material e determina-se a massa antes e depois da permanência dessa por 24 horas em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ ou até o peso constante ser atingido.

A determinação de umidade é muito importante, visto que materiais lignocelulósicos são altamente higroscópicos.

5.2.1.1.2 Teor de Cinzas

Foi utilizado o método TAPPI T 211 om-93, que tem por objetivo a determinação de componentes inorgânicos (K, Ca, Si e Mg), reportados como cinzas; pode ser aplicado para todos os tipos de madeiras e fibras. A amostra é analisada por incineração do material orgânico em forno mufla a temperatura entre 600 e 850°C.

5.2.1.1.3 Solubilidade em Água

Utilizou-se o método TAPPI T 207om-88 para determinação do teor de solúveis em água fria e quente. Água quente é usada para extrair taninos, gomas, açúcares, amidos e material colorido.

5.2.1.1.4 Solubilidade em Álcool-tolueno

Os teores de substâncias solúveis foram quantificados baseados no método TAPPI T 204 om-88. Esta fração de extrativos da madeira solúvel em álcool-benzeno é representada por resinas, óleos, ceras, graxas, compostos insolúveis em éter etílico, além de outros solúveis em água.

5.2.1.1.5 Solubilidade em NaOH a 1%

Utilizou-se o método TAPPI T 212 om-88, que tem por objetivo a determinação da solubilidade da amostra em NaOH a 1% quando reduzida à forma de serragem. É usado geralmente para a determinação do grau de ataque da madeira por fungos ou outros agentes de degradação. A análise é conduzida a temperatura de 100°C. Numa amostra normal a solubilidade nesse agente situa-se na faixa de 11,0 a 17,5 % .

5.2.1.1.6 Determinação da Lignina Klasson

Neste método, TAPPI T 222 om-88, os carboidratos da amostra livre de extrativos são hidrolisados por ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 72%. A lignina insolúvel no ácido é filtrada, depois seca e pesada.

5.2.1.1.7 Determinação de Extrativos

Foi utilizado o método TAPPI T 264 om-88. Extrativos da madeira são materiais solúveis em solventes neutros e geralmente não são considerados como parte da substância madeira. Esses materiais devem ser removidos antes de qualquer análise química, exceto quando o processo de extração e subsequente lavagem possa interferir com certas análises químicas.

Etanol-tolueno é usado para extrair graxas, gorduras, algumas resinas e possivelmente algumas porções de gomas.

5.2.1.1.8 Determinação do teor de Holocelulose

O teor de holocelulose (celulose + hemicelulose) foi determinado pelo método TAPPI T 257 om-85, com as amostras livres de extrativos.

5.2.1.1.9 Determinação da α -celulose CROS & BEVAN

Nas amostras livres de extrativos foram determinados os teores de α -celulose e por diferenças, foram obtidos os valores para as hemiceluloses. O método utilizado foi o TAPPI T 257 om-85, constitui na extração sob atmosfera de N_2 em duas etapas, com solução KOH a 5 e a 24%, respectivamente. É obtida a celulose ainda com um considerável teor de polioses e lignina residual.

5.3 TRATAMENTOS QUÍMICOS NAS FIBRAS

5.3.1 Tratamentos alcalinos com solução aquosa de NaOH a 2%

Amostras de fibras previamente moídas em moinho Willey, com frações de fibras compostas por 40, 60, 100 e menor que 100 mesh foram tratadas com soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) a 2% em tempos que variaram entre 10, 60 e 90 minutos. A figura 5.1 ilustra a distribuição de tamanho de fibras utilizadas nos tratamentos químicos. Os tratamentos foram conduzidos à temperatura ambiente, sob agitação constante, numa relação de fibras/solução de 500g/3L de solução. Decorrido o tempo estipulado, as fibras eram lavadas em água corrente por 20 minutos, e, em seguida, lavadas em água destilada até pH neutro. Posteriormente as fibras foram colocadas em estufa de secagem por 24 horas à temperatura entre 60 e 70°C.

5.3.2 Tratamentos com solução aquosa de metacrilamida

Amostras de fibras com as mesmas características citadas no item 5.3.1 foram tratadas com soluções aquosas de metacrilamida com concentrações variando entre 1, 2 e 3% e tempos variando entre 60, 120 e 180 minutos para todas as concentrações. Os tratamentos foram conduzidos de modo análogo ao item 5.3.1.

Este tratamento teve como objetivo modificar as fibras e promover a adesão e /ou a compatibilidade com a matriz poliéster insaturado. A escolha desse agente se deveu, principalmente ao fato de não constar em literatura o uso de metacrilamida, exceto na forma N-substituída (CHAND et al., 1989; MOCHANACZ et al., 2001; SING et al., 1998) Por outro lado, na literatura reporta-se freqüentemente o uso de acrilamida, formamida e compostos similares em tratamentos selantes para madeiras (BODIG e JAYNE, 1993).

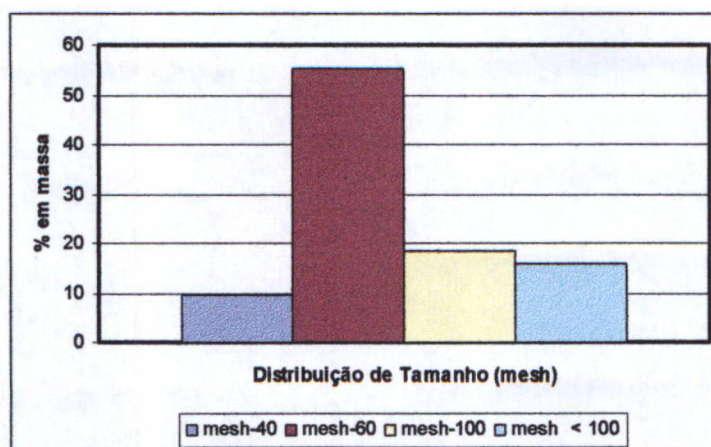


Figura 5.1-Distribuição de tamanho de fibras

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS NÃO-TRATADAS E TRATADAS

Após cada tratamento químico, as amostras foram caracterizadas para determinação de suas características e propriedades, como descritos a seguir.

5.4.1. Espectrometria na região de Infravermelho (FT-IR)

As amostras de fibras foram analisadas através dessa técnica, com o objetivo de verificar as alterações ocorridas após os tratamentos químicos.

As fibras foram moídas em moinho tipo Willey com tamanho médio de fibras classificadas na malha 100 mesh e transformadas em pastilhas com KBr numa concentração de 2% e compactadas sob 8 toneladas/cm² por 5 minutos.

Utilizou-se um equipamento BOMEM (Hartmann e Braum - MB Series), do Departamento de Química da UFPR.

5.4.2 Difração De Raios X

As análises de difração de Raios X (Método do Pó) foram realizadas em difratômetro Rigaku acoplado ao gerador de Raios X Phillips, de fonte de radiação CuK α , no Laboratório de Ótica e Instrumentação de Raios X, do Departamento de Física da UFPR. As amostras (150 mg) foram transformadas em pastilhas prensadas a 5 toneladas/cm² por 5 minutos.

Os cálculos dos índices de cristalinidade foram baseados em BUSCHLE-DILLER & ZERONIAN (1992), através da fórmula e parâmetros abaixo:

$$\%C = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (1)$$

Onde, %C é o índice de cristalinidade, I_1 é a intensidade na região amorfa, I_2 é a intensidade na região cristalina. As regiões $2\theta = 18^\circ$ e 19° e $2\theta = 13^\circ$ e 15° correspondem à porção amorfa da celulose I e II, respectivamente, enquanto as regiões $2\theta = 22^\circ$ e 23° e $2\theta = 18^\circ$ e 22° correspondem à porção cristalina desses materiais.

Para obtenção dos resultados foi feita deconvolução dos espectros em programa específico (ORIGIN 5.0), sendo os dados colocados na Equação 1, e os valores reportados como percentagens estimadas de taxa de cristalinidade.

5.4.3 Análise Termogravimétrica das fibras não-tratadas e tratadas por TG

A estabilidade térmica de amostras de Luffa foram avaliadas através de análise termogravimétrica, sob atmosfera de atmosfera de N₂ com taxas de 20°C/minuto até 560°C, e em seguida em atmosfera de O₂, com taxas de 20°C/minuto até 850°C.

A caracterização por termogravimetria (TG) das amostras de fibras inão-tratadas e tratadas quimicamente com NaOH e metacrilamida foram realizadas em um equipamento Netzsch DSC 209, no Laboratório de Análise Térmica, do LACTEC-UFPR.

5.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As amostras de fibras de Luffa Cilíndrica foram submetidas a análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) antes e após os tratamentos químicos, com o objetivo de verificar as alterações morfológicas na superfície das fibras causadas pelos tratamentos químicos.

Usou-se um equipamento PHILIPS XL-30 Séries com feixes de 10 e 20 KV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LACTEC-UFPR. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro em uma câmara de vácuo antes da observação.

5.4.5 Densidade das Fibras de *Luffa cylindrica*

As esponjas de Luffa possuem regiões, núcleo, manta interna e manta externa com características diferentes e para a determinação da densidade foram utilizadas amostras representativas do conjunto.

A densidade aparente foi determinada através do método NBR 11936 e a densidade básica conforme FOELKEL et al., (1972) e BRASIL, (1976), com uso de

picnômetro e balança analítica SARTORIUS, no Laboratório de Química da Madeira/Polpa e Papel do Departamento de Tecnologia Florestal/UFPR.

5.4.6 Espectrometria Eletrônica para Análise Química - ESCA/XPS

A composição superficial das fibras foi estudada através da espectrometria eletrônica para análise química (ESCA), com um equipamento Multilab ESCA 3000 VG Microtech, com fonte $MgK\alpha$ com potência de 1253,6 eV e resolução 0,8 eV. e pressão em torno de 10^{-10} mBar. As análises foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces, LSI/LACTEC-UFPR. A análise quantitativa foi feita com base nas intensidades dos picos dos componentes e a deconvolução das bandas foi feita em programa específico Xi/SDP, Método Shirley (Shirley, 1972)

5.4.7 Diâmetro médio das Fibras por Microscopia Ótica

Foram examinadas 32 amostras de fibras de maior e menor diâmetros médios, determinando-se no mínimo três regiões diferentes, visto que não são regulares em diâmetro, em um microscópio ótico OLYMPUS BX 60, com aumento de 2,5 vezes, com escala da ocular entre 0 e 100 correspondendo a 4 mm,. As análises fora realizadas no Laboratório de Mineralogia e Petrografia do Departamento de Geologia-UFPR.

5.5 FORMULAÇÃO DOS COMPÓSITOS COM FIBRAS CURTAS E MANTAS

Os compósitos foram preparados com base na Lei das Misturas (AGARWAL E BROUTMAN, 1980). Todos os cálculos dos parâmetros teóricos foram determinados com base nas equações apresentadas a seguir. Foram utilizados 2 ml de iniciador PMEK (~ 3%), em relação à quantidade de resina de poliéster. Para os compósitos com fibras curtas, foram empregados 61 ml de resina de poliéster e para os compósitos com mantas foram utilizados 50 ml de resina com a mesma proporção de iniciador.

5.5.1 Cálculo do volume dos compósitos produzidos

$$V_c = L.A.P \quad (2)$$

onde:

V_c = volume do compósito (cm^3)

L = largura do compósito (mm)

A = altura do compósito (mm)

P = profundidade do compósito (mm)

Para fibras curtas $V_c \approx 109,74 \text{ cm}^3$ e $V_c \approx 71,14 \text{ cm}^3$

5.5.2. Cálculo da fração volumétrica de fibras e matriz para os compósitos com fibras curtas

$$\%V_f = \frac{V_f}{V_c} = 1 - \%V_m \quad \quad \%V_m = \frac{V_m}{V_c} = \frac{V_c - V_f}{V_c} \quad (3)$$

onde:

$\%V_f$ = fração volumétrica das fibras no compósito

$\%V_m$ = fração volumétrica da matriz nos compósitos

V_f = volume de fibras no compósito (cm^3)

V_m = volume de matriz no compósito (cm^3)

V_c = volume do compósitos (cm^3)

Os valores de $\%V_f$ para os compósitos com fibras curtas foram constantes e iguais a (42,6%) e para os compósitos com mantas, estes valores variam entre 24,4 e 35,2%.

5.5.3. Cálculo da densidade teórica dos compósitos

$$\rho_c = (\rho_f \cdot \%V_f) + (\rho_m \cdot \%V_m) = \quad (4)$$

onde:

ρ_c = densidade do compósito (g/cm^3)

ρ_f = densidade da fibra (g/cm^3)

ρ_m = densidade da matriz (g/cm^3)

As densidades experimentais (Tabela 6.11) dos compósitos é maior do que a teórica ($1,16 \text{ g/cm}^3$), pois os vazios que se formam durante o processamento destes materiais contribuem para que o valor real seja maior do que o esperado teoricamente, ou mesmo imprecisão nos cálculos do volume, imprecisão nas medidas de densidades das fibras e compósitos, entre outros erros acidentais.

5.5.4 Cálculo da fração mássica de fibras e matriz nos compósitos

$$\%W_f = \frac{W_f}{W_c} \quad \quad \%W_m = \frac{W_m}{W_c} \quad (5)$$

onde:

$\%W_m$ = Fração mássica de matriz (g)

W_m = Massa da matriz (g)

W_f = Massa de fibras (g)

$\%W_f$ = Fração mássica de fibras (g)

Os valores de $\%W_f$ (fração mássica de matriz) ficaram em torno de 57,4% e o de $\%W_m$ (fração mássica de fibras) em torno de 42,60% para os compósitos com fibras curtas. Para os compósitos com mantas de fibras não-tratadas $\%W_m$ igual a 60,3 e $\%W_f$ igual a 39,7 e para os compósitos com mantas tratadas quimicamente com NaOH a 2% por 90 minutos, foram $\%W_m$ 37,2% e $\%W_f$ 62,7%

5.5.5. Cálculo do Teor de Vazios nos Compósitos com Fibras Curtas

O teor de vazios (fração volumétrica de vazios) para os compósitos podem ser determinados com base na Equação 6.

$$\%V_v = (\rho_{\text{teórica}} - \rho_{\text{experimental}}) / (\rho_{\text{teórica}}) = 5,30 \% \quad (6)$$

onde:

$\%V_v$ = Volume de vazios

ρ_c = densidade teórica do compósito (g/cm^3)

ρ_c = densidade experimental do compósito (g/cm^3)

Não foram determinados os teores de vazios para os compósitos com mantas de Luffa.

5.6. PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO

As etapas principais da preparação dos compósitos foram:

- 1-Secagem prévia das fibras em estufa por 1^a 2 horas, a 70°C;
- 2-Pesagem da massa de fibras a ser usada;
- 3-Homogeneização da resina com o iniciador;
- 4-Transferência de uma camada de resina/iniciador para o molde macho;
- 5-Adição de fibras sobre a resina;
- 6-Repetição das etapas 4 e 5;
- 7-Colocação do molde fêmea e espaçadores para travar o molde;
- 8-Prensa hidráulica com temperatura controlada;
- 9-Desmoldagem após término do ciclo.

Detalhes mais específicos das etapas estão descritos a seguir:

Os compósitos foram preparados por moldagem por compressão através do uso de um molde de aço medindo 150 x150 x (5 mm± 1,5), previamente engraxado e recoberto com um filme de PVC.

A preparação dos compósitos foi realizada pela adição de camadas alternadas de resina previamente misturadas com o iniciador e fibras, dispostas aleatoriamente. Travado o molde com espaçadores de 5 mm, o conjunto foi levado à prensa instalada dentro de uma estufa, previamente aquecida entre 70° a 80°C e comprimido a 3,6 MPa durante 2 horas. Em seguida, o aquecimento foi desligado automaticamente por um dispositivo eletrônico (*timer*). O molde permanecia por mais 1 hora sob compressão na estufa e finalmente, era feita a desmoldagem após resfriamento da placa de compósito.

5.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA RESINA E DOS COMPÓSITOS

5.7.1. Análise Térmica da Resina por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Amostras da resina de poliéster com o iniciador foram submetidas a programação de tempo com temperatura constante (isotérmica) para avaliação do tempo necessário para cura completa do polímero e das condições de processamento dos compósitos. Adicionalmente determinou-se o tempo de pós-cura da resina, como ilustram as Figuras. 5.2 e 5.3.

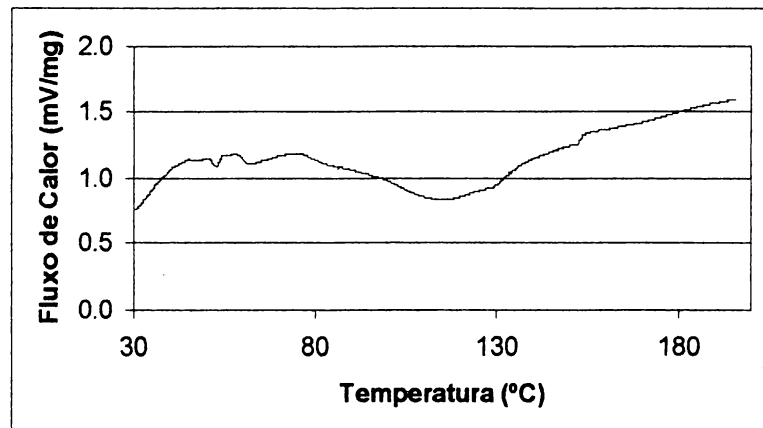


Figura 5.2-Curva DSC da resina PI ortoftálica

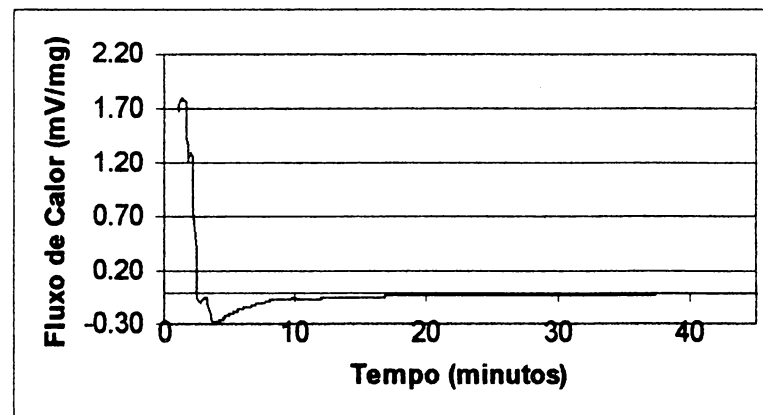


Figura 5.3-Curva de DSC da resina entre 30 e 70°C

5.7.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

5.7.2.1 Densidade Relativa

A determinação da densidade aparente foi realizada segundo a norma ASTM 11936.

Os corpos-de-prova utilizados nesses ensaios foram retirados dos compósitos fabricados com as fibras não-tratadas e tratadas quimicamente. Utilizou-se balança de precisão com 4 casas decimais, sendo o ensaio realizado

em sala climatizada, nas condições da norma, no Laboratório de Química da Madeira/Polpa e Papel, do Departamento de Tecnologia Florestal/UFPR

5.7.2.2 Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto CHARPY foram realizados segundo a norma ASTM D 256-84.

Utilizou-se, neste ensaio, um equipamento PANTEC-PW-4, com martelo de 1,0 Joule, velocidade de impacto de 2,90 m/s com altura da queda de 430 ± 2 mm, no Laboratório de Polímeros, do Departamento de Engenharia Mecânica/UFPR.

Os corpos-de-prova utilizados nesses ensaios foram retirados dos compósitos fabricados com as fibras não-tratadas tratadas, sendo usinados conforme a norma citada, porém sem o entalhe. Foram avaliados no mínimo 3 corpos para cada tipo de compósito fabricado. Determinou-se a energia do impacto absorvida pelos corpos até fratura.

5.7.2.3 Ensaio de Resistência à Tração

Estes ensaios foram realizados segundo a norma ASTM 3039, em uma máquina de tração Universal EMIC DL 10.000, à temperatura ambiente, com velocidade de 50 mm/minutos (para os compósitos) e 25 mm/minutos (para a resina poliéster) e célula de carga de 1000 kgf. para todos os compósitos com fibras curtas e/ou mantas. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais e Tratamentos de Superfície (LAMATS), do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR.

5.7.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície de fratura dos compósitos após os ensaios de impacto foram avaliadas através da microscopia eletrônica de varredura em condições análogas às descritas em 5.4.4.

5.7.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada somente no compósito fabricado com fibras não-tratadas, com o objetivo de verificar se as condições de processamento foram suficientes para promover a cura máxima dos compósitos, e poder compará-lo aos ensaios de DSC da resina pura.

5.7.2.6 Análise Termogravimétrica (TG) dos compósitos.

A estabilidade térmica de amostras de compósitos foi avaliada por termogravimetria em condições análogas às descritas no item 5.4.3.

5.7.2.7 Absorção de Água pelos Compósitos

A absorção de água pelos compósitos foi determinada através da norma ASTM D 570-95, com corpos-de-prova medindo 90 mm x 25mm x (5 mm \pm 1,5), acondicionados em estufa por 24 horas à 105 \pm 3°C As massas foram medidas e após esta etapa foram colocadas em água destilada, sendo efetuada a troca da água e a medição da massa absorvida a cada 7 dias. O ensaio foi efetuado durante 35 dias, no Laboratório de Química da Madeira/UFPR.

5.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS ENSAIOS MECÂNICOS

Para a análise dos dados obtidos nos ensaios de resistência à tração e impacto para os diferentes compósitos contendo fibras não-tratadas e tratadas, utilizou-se à análise fatorial de covariância, podendo-se avaliar isoladamente o efeito dos fatores principais (concentração tempo de tratamentos).

A opção pela análise de covariância foi feita, principalmente pela dificuldade em se obter um perfeito controle das propriedades mecânicas. Assim foi necessário ajustar os valores das propriedades a um valor médio. Isto pode ser comprovado pela aplicação conceitual da análise de covariância por STEEL e TORRIE (1960). Os autores relatam, entre outros usos, a necessidade de se ajustar as médias de variáveis dependentes, controlar o erro, aumentar a precisão e auxiliar na interpretação dos dados, dando ênfase à natureza dos tratamentos.

Portanto, as comparações entre os tratamentos foram feitas com médias ajustadas pela covariância, sempre que a hipótese nula era rejeitada através do teste F. O teste de TUKEY foi aplicado para a comparação entre as médias. O "software" utilizado para esta análise foi o STATISTICS.

CAPÍTULO 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

As propriedades das fibras podem ser definidas em termos dos seus constituintes principais como já foi comentado anteriormente no capítulo 2. A caracterização desses componentes é importante, pois os tratamentos químicos que são efetuados visam a remoção parcial de alguns constituintes com caráter amorfo, como é o caso das hemiceluloses e ligninas, para que as propriedades sejam modificadas visando uma melhora nas propriedades físicas e adesivas das fibras com a matriz polimérica.

6.1.1 Composição Química Parcial das Fibras do Fruto da *Luffa cylindrica*

Na Tabela 6.1 são apresentados os valores médios da composição química das esponjas de *Luffa cylindrica*

Tabela 6.1-Composição Química Parcial do Fruto da *Luffa cylindrica* não-tratado

Componentes	(%)	Método
Holocelulose	82,4	TAPPI T 257 om-85
α -Celulose	63,0	TAPPI T 257 om-85
Hemiceluloses	19,4	TAPPI T 257 om-85
Ligninas	11,2	TAPPI T 222 om-88
Umidade	7,8	ABCP M1
Extrativos	3,2	TAPPI T 264 om-88
Cinzas	0,4	TAPPI T 211 om-93

Os teores de cinzas, umidade, solubilidade e extrativos para este material não são encontrados em literatura, embora os teores de celulose, lignina e

hemiceluloses já tenham sido apresentados (ROWEL e ROWEL, 2000; NAVARRO, 1991).

Em se tratando de fibras vegetais a composição química sofre grandes variações nos teores de seus constituintes, pois são características que dependem de vários fatores, como a espécie, a variedade, o tipo de solo, as condições climáticas, entre outros, portanto, os valores encontrados são consistentes com os reportados em literatura já citada anteriormente, e estão situados na faixa encontrada para outras espécies de fibras naturais como o sisal, rami e mesta (SEM e REDDY, 1994).

Não foram determinadas especificadamente as hemiceluloses, entretanto por diferença, obteve-se um teor aproximado de 19,4% (hemiceluloses=holocelulose-celulose).

Foram determinados também os teores de substâncias solúveis conforme Tabela 6.2.

Tabela 6.2-Teor de solúveis nas fibras de esponjas de *Luffa* não-tratada

Solubilidade	Teores (%)	Método
Solubilidade em H ₂ O-quente	1,7	TAPPI T 207om-88
Solúveis em H ₂ O-fria	1,6	TAPPI T 207om-88
Solubilidade em Etanol-tolueno	1,2	TAPPI T 204om-88
Solubilidade em NaOH 1%-100 ° C	12,5	TAPPI T 212om-88

6.1.2 TRATAMENTOS QUÍMICOS

6.1.2.1 Tratamentos alcalinos com solução aquosa de NaOH a 2%

Tratamentos químicos com soluções aquosas de NaOH diluídas a 2% foram realizado, pois na literatura esse tratamento é comumente usado para várias fibras vegetais, incluindo a *Luffa*. Em termos de fabricação, é obviamente desejável que o tempo de tratamento seja o menor possível. A Tabela 6.3 mostra

o esquema dos tratamentos e a redução de massa nas fibras após esse processo. Segundo TITA et al., (2002), quando fibras naturais são tratadas com agentes alcalinos, há a solubilização dos constituintes dessas fibras, tais como hemiceluloses, extrativos e lignina, portanto, é esperado uma redução na massa do material fibroso.

Tabela 6.3-Tratamento Químico com a solução aquosa de NaOH à Temperatura Ambiente

Agente	Tempo (minutos)	Redução de massa (%)
NaOH (2%)	10	5,97
	60	6,23
	90	6,63

As fibras foram tratadas com soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) a 2% conforme descrito no 5.3.1 O objetivo principal deste tratamento é a modificação da superfície das fibras por ativação com este agente alcalino, visando uma melhora nas propriedades mecânicas, conforme é reportado na literatura por vários grupos de pesquisa (ROUT et al., 2001; CHAND et al., 1987; GASSAN e BLEDZKI, 1999).

O tratamento químico alcalino das fibras acarretou uma perda de massa pouco expressiva (Tabela 6.3). Isso pode indicar que as condições empregadas não alteraram significativamente os constituintes das fibras.

6.1.2.2 Tratamentos com Metacrilamida à Temperatura Ambiente

Segundo GUPTA (1998) o tratamento com metacrilamida, ainda que na forma N-substituída, promove interação química do nitrogênio com os grupos superficiais das fibras. Isso pode levar a uma maior compatibilização com a matriz polimérica, visto que os grupamentos vinila (C=C) da metacrilamida reagem com o estireno presente na resina poliéster e forma-se uma poli (metacrilamida) graftizada com o estireno.

As condições dos tratamentos químicos das fibras com metacrilamida e as conseqüentes perdas de massa associadas estão apresentados na Tabela 6.4.

O tratamento químico com a metacrilamida a 1% e a 2% por 60 minutos foi similar. O mesmo aconteceu para o tempo de 120 e 180 minutos. Os diferentes tratamentos a 3% causaram uma maior perda de massa das fibras para todos os tempos, em níveis comparáveis aos obtidos para o tratamento alcalino.

Tabela 6.4-Tratamentos Químicos das Fibras com Metacrilamida

Metacrilamida (%)	Tempo (minutos)	Redução de massa (%)
1	60	1,12
	120	5,14
	180	4,70
2	60	1,60
	120	5,00
	180	4,90
3	60	6,39
	120	6,20
	180	6,12

6.1.3. Caracterização das fibras não-tratadas e tratadas através de FTIR

6.1.3.1 Fibras não-tratadas e tratadas com solução aquosa de NaOH a 2%

A Figura 6.1 mostra os espectros de transmitância na região do Infravermelho para a fibra não-tratada e para as fibras tratadas com solução aquosa de NaOH a 2% durante 10 e 90 minutos.

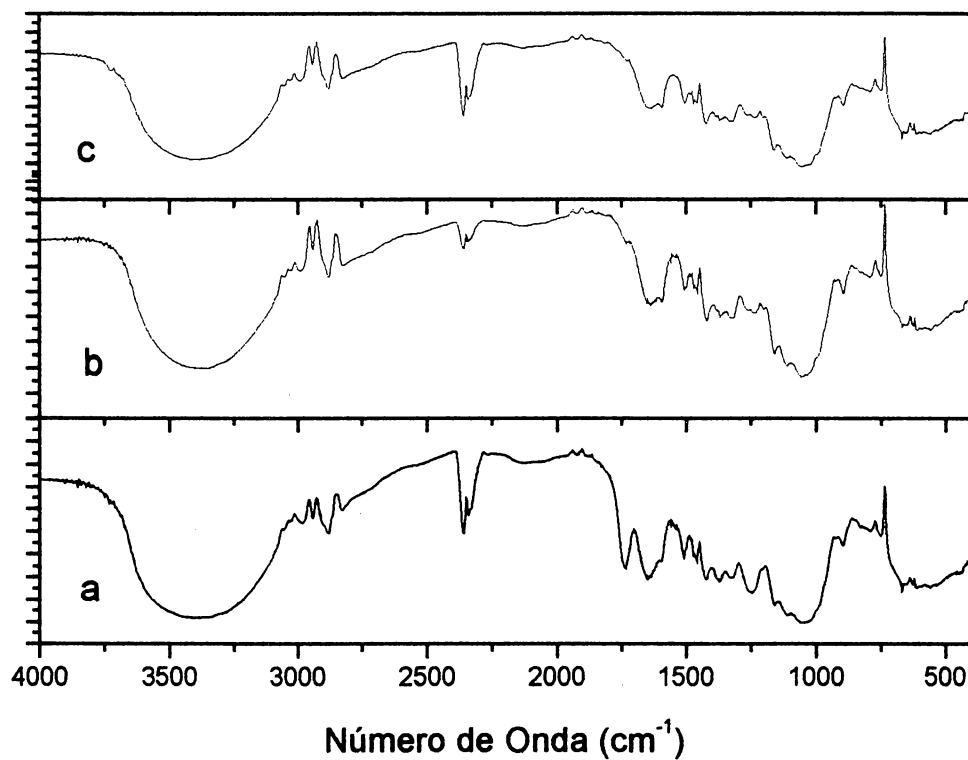


Figura 6.1-Espectros de transmitância na região do Infravermelho (FTIR) das fibras: (a) não-tratada; (b) tratadas com solução aquosa de NaOH a 2% por 10 min e (c) tratada com solução aquosa de NaOH a 2% por 90 min.

A forte absorção em 1735 cm^{-1} (banda de C=O), está presente somente nas amostras das fibras não-tratadas. Outro detalhe observado é que na região de 1245 cm^{-1} (banda de CH₃) há uma diminuição nessa absorção para as fibras tratadas com agente alcalino para ambos intervalos de tempo. Estas duas constatações foram às evidências das alterações sofridas pelas fibras com o tratamento efetuado.

A presença da banda de carboxila (-O-C=O) entre 1636 e 1750 cm^{-1} é o fato mais observado e reportado na literatura, quando se efetua tratamento químico alcalino em fibras naturais (CHAND et al., 1989; CALADO et al., 2000). Esse fato ocorre devido à formação de ácidos carboxílicos durante o processo de hidrólise alcalina dos materiais lignocelulósicos (MORRISON e BOYD, 1981).

6.1.3.2. Fibras não-tratadas e tratadas com metacrilamida

Os espectros de fibras tratadas com as soluções de metacrilamida nas concentrações a 1 % e a 2% não sofreram alterações significativas (Figuras 6.2 e 6.3). Houve modificação mais proeminente somente nos espectros das fibras tratadas com a metacrilamida a 3% no intervalo de 180 minutos (Figura 6.4)

As constatações mais relevantes nesses espectros ocorreram, primeiramente na região entre 3100 e 3600 cm^{-1} (região atribuída aos grupos OH e NH), que ficaram mais estreitas. Isso pode indicar que houve sobreposição ou interação por ligações de hidrogênio pelos grupos NH presentes. Os espectros não esclarecem se houve ou não a incorporação de grupos amidas provenientes da metacrilamida nas fibras, pois a presença de átomos de nitrogênio nas fibras não-tratadas. A confirmação desta banda se dar na região de amida I (C=O) e amida II (N-H), respectivamente, nas regiões de $1680-1630\text{ cm}^{-1}$ e $1640-1550\text{ cm}^{-1}$, que de certo modo sofreram alterações, como diminuição de absorção para as fibras tratadas com este agente, ou mesmo por interações como pontes de hidrogênio. A análise química por ESCA confirma que na fibra não-tratada, o teor de nitrogênio fica em torno de 1,2% enquanto que para as fibras tratadas com metacrilamida verifica-se uma diminuição nesse teor. Diante destes resultados,

pode-se deduzir que os tratamentos químicos diminuem a concentração de nitrogênio, embora ele seja novamente incorporado pelo tratamento com a solução de metacrilamida a 1%. No espectro de ESCA confirma-se que o teor de N está em torno de 0,5 a 1,0%, ou seja, bem maior do que a concentração deste agente de tratamento.

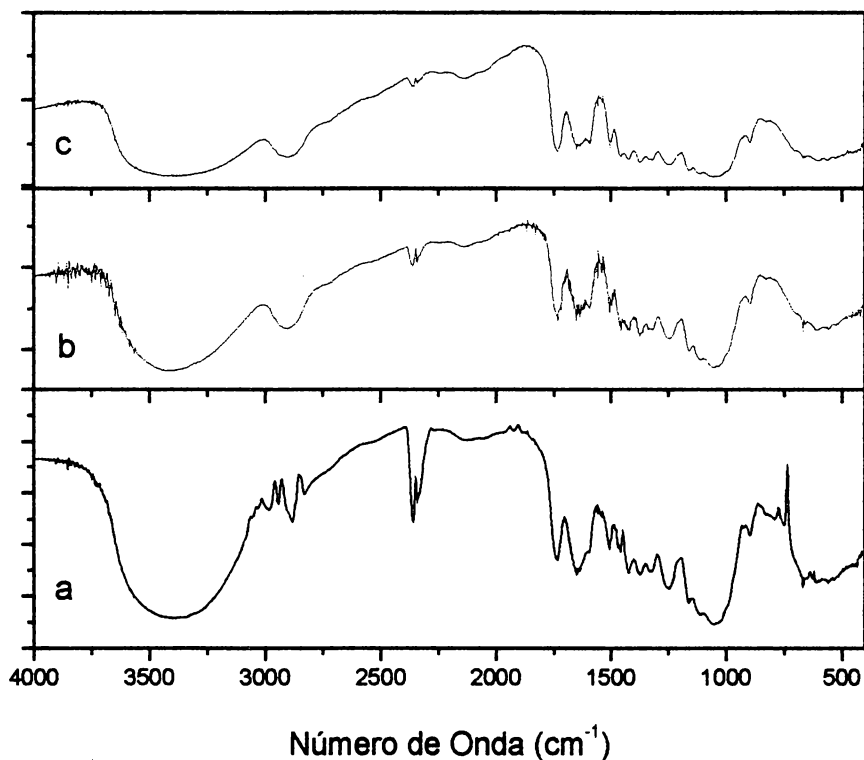


Figura 6.2-Espectros de transmitância na região do Infravermelho (FTIR) das fibras: (a) não-tratadas (b) tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 3% por 60 min; (c) por 180 min.

Os espectros da Figura 6.3 sugerem que os tratamentos com as soluções aquosas de metacrilamida só se tomam significativos em termos de alterações das fibras quando, a concentração atinge 3%. Visto que há indicativos deste fato, pois a banda da região entre 3100-3600 cm^{-1} é mais estreita, indicando sobreposição desta por grupos NH ou interações por pontes de hidrogênio, que absorvem nesta região.

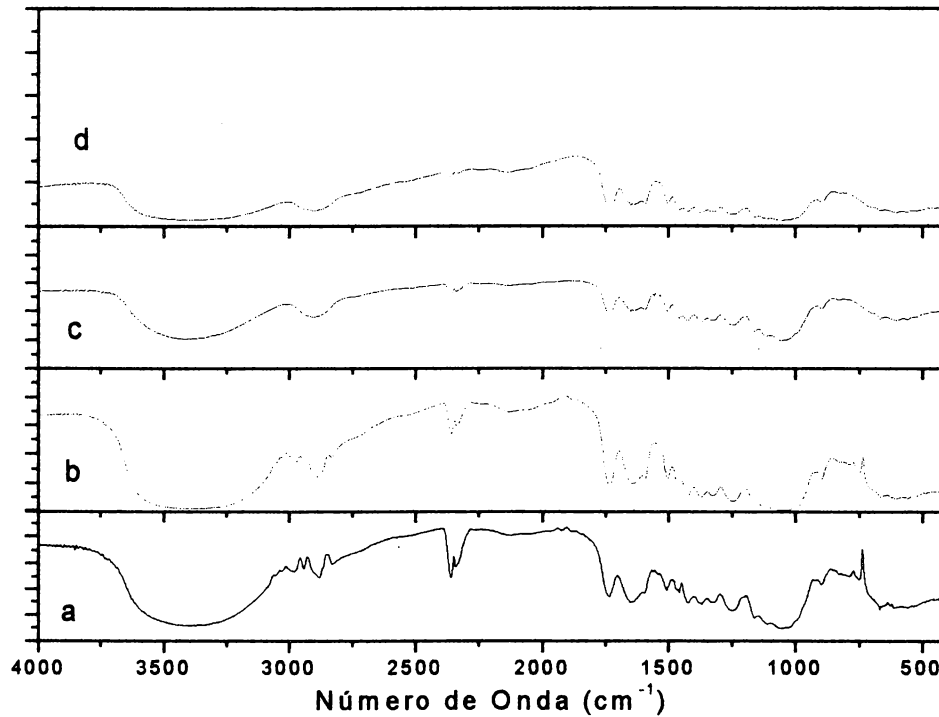


Figura 6.3-Espectros de transmitância na região do infravermelho (FTIR): Fibras não-tratada (a) tratadas com metacrilamida a 1% por 180 min (b), a 2% por 180 min (c) e a 3% por 180 min (d)

Os espectros apresentados na Figura 6.4 há diferenças significativas na região entre 3100 e 3600 cm^{-1} (atribuídas aos grupos OH e NH), que é bem larga no espectro das fibras tratadas com a solução de metacrilamida a 3% em relação ao espectro das fibras sem tratamento. Além desse fato ocorre, também, um alargamento da região de 2880 cm^{-1} (região de C-H) no mesmo espectro (tratamento com metacrilamida a 3%)

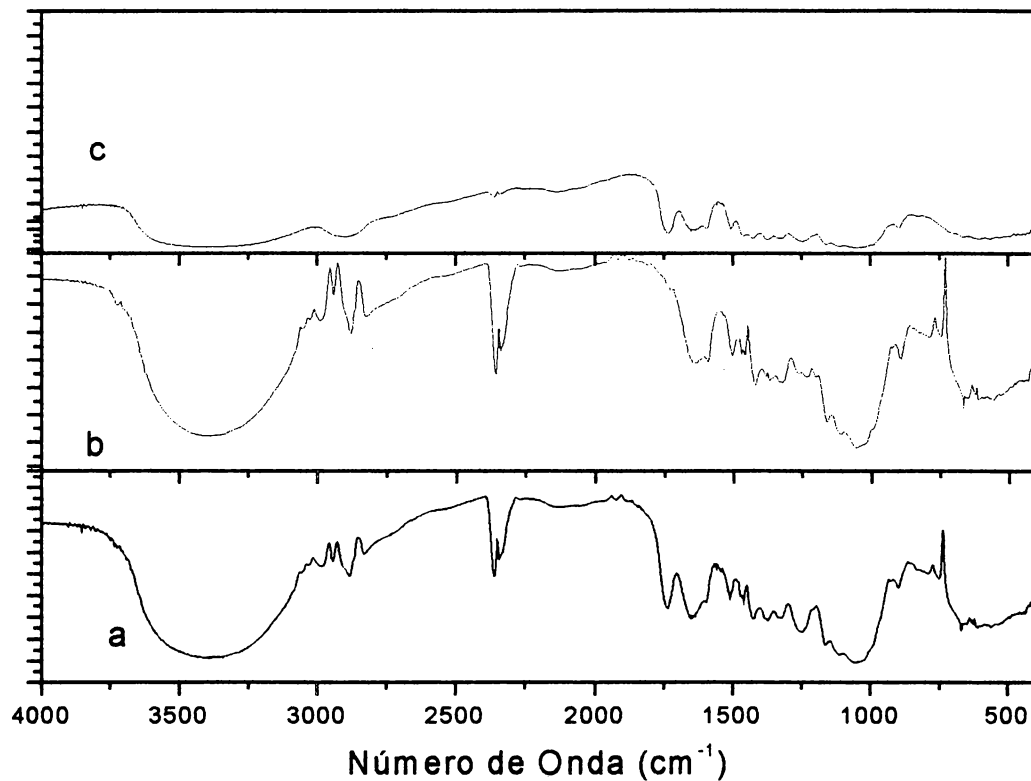


Figura 6.4-Espectros de transmitância de FTIR: Fibras não-tratadas (a) e tratadas com solução aquosa de NaOH a 2% por 90 min (b) e tratadas com metacrilamida a 3% por 180 min.(c)

Ressalta-se ainda, que entres os espectro das fibras não-tratadas e tratadas com metacrilamida a 3% há a presença da banda em 1735 cm^{-1} (C=O), sendo que esta banda não está presente no espectro da fibra tratada com o agente alcalino. Deve-se levar também em consideração que ocorre modificação no formato da banda de absorção da região entre 970-1100 cm^{-1} (região de estiramento de C-O).

6.1.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (Método do Pó)

Os valores do índice de cristalinidade foram obtidos conforme o método reportado na seção 5.4.2. Observa-se uma pequena variação deste índice na faixa de 59 a 68%, que corresponde a 15% de aumento para as fibras tratadas (figura 6.9). Embora os valores se alterem dentro dessa faixa, se forem feitas a sobreposição dos picos, fica evidente que em alguns casos (metacrilamida a 1% por 180 minutos e a 2% por 60 minutos), a região cristalina é muito maior. No entanto, nesses casos, a região amorfa aumenta e na média a cristalinidade permanece pouco alterada. Esse resultado é indicativo que o tratamento químico causou uma tendência de aumento do índice de cristalinidade, principalmente pela extração de regiões amorfas ($2\theta=15-18$, planos 101 e 10 $\bar{1}$) e/ou a destruição de regiões cristalinas.

Com relação aos espectros de Raios X das fibras não-tratadas e tratadas não é possível identificar as bandas de *celulose I* e *celulose II* isoladamente, pois estão sobrepostas, mas segundo alguns autores (BUSCHLE-DILLER e ZERONIAN, 1992; FENGEL e WEGENER, 1989; BROWINIG, 1963), há mudança do retículo cristalino da *celulose I* para *celulose II*, quando se efetua o tratamento alcalino dessas fibras vegetais.

BUSCHLE-DILLER e ZERONIAN (1992) observaram variação no índice de cristalinidade para fibras de algodão após tratamentos alcalinos e com metilamina anidra. O índice de cristalinidade das fibras após tratamentos químicos alcalinos foi maior do que os da fibra não-tratadas e menor para as fibras tratadas com metilamina anidra.

SYDENSTRICKER et al., (2003) reportaram que em fibras de sisal tratadas com NaOH a 2% durante 60 minutos à temperatura ambiente, também sofreram variações no seu índice de cristalinidade. Esse parâmetro aumentou em relação às fibras não-tratadas e em relação às fibras tratadas com a metacrilamida em concentrações 1 e 3% durante 60 minutos. As taxas de cristalinidade tenderam a decrescer com o aumento da concentração de metacrilamida.

MARCOVICH et al., (2001) relataram que *woodflour* (serragem) de *Eucalyptus saligna* tratada com solução aquosa de NaOH a 10% por 90 minutos apresentou um leve aumento no índice de cristalinidade de 44,7 para 47,2 em relação à amostra não-tratada. Em um outro tratamento com solução xilênica 0,6 N de anidrido maleico (MAN) por 4,7 e 42 horas o índice de cristalinidade sofreu pequena redução de 44,7 para 41,1%

As Figuras 6.5 a 6.8 mostram os espectros de Raios X das fibras de esponjas de *Luffa cylindrica* não-tratadas e tratadas.

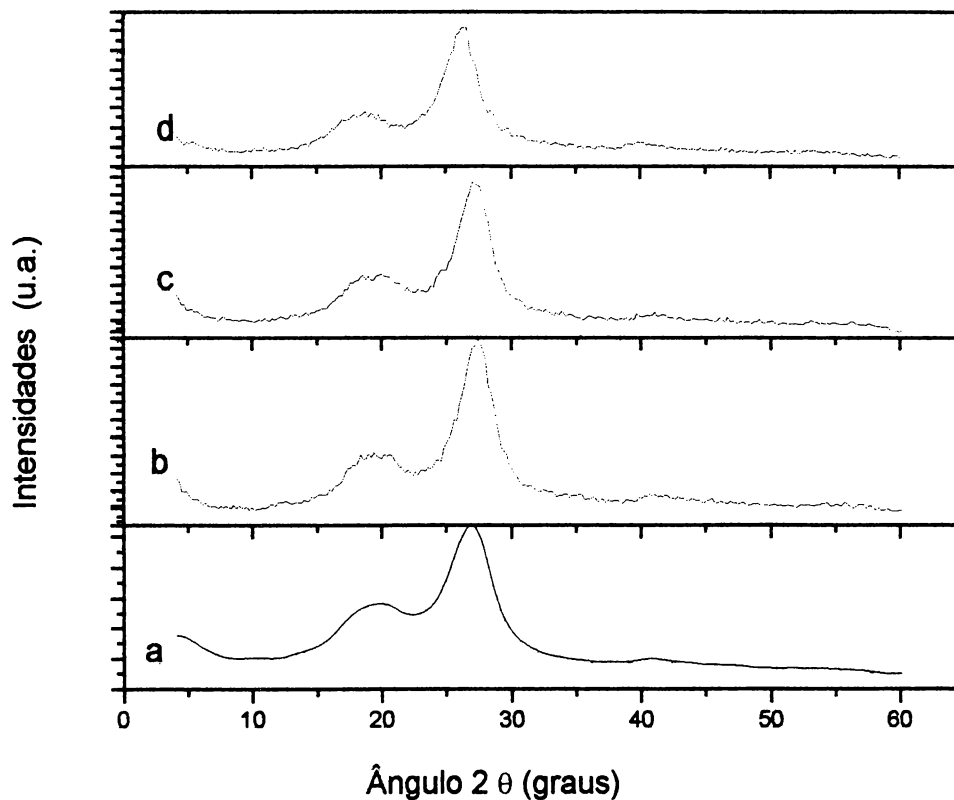


Figura 6.5-Espectros de Raios X para fibras (a) não-tratadas e tratadas com solução aquosa de NaOH a 2% por 10 (b), 60 (c) e 90 min (d)

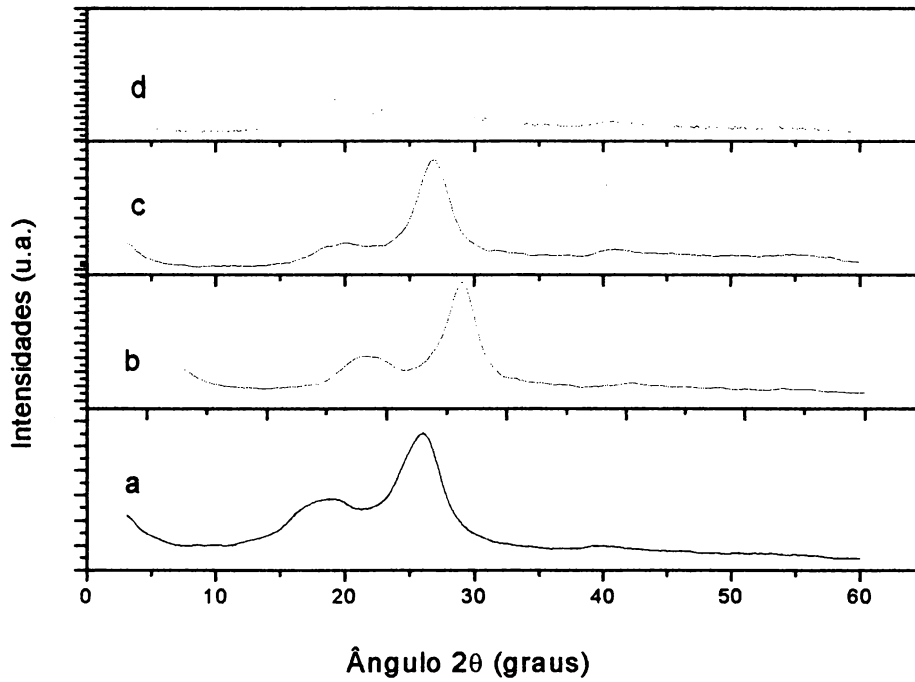


Figura 6.6-Espectros de Raios X para fibras: (a) não-tratadas; tratadas com metacrilamida a 1% por (b) 60 min; por 120 min (c), (d) por 180 min.

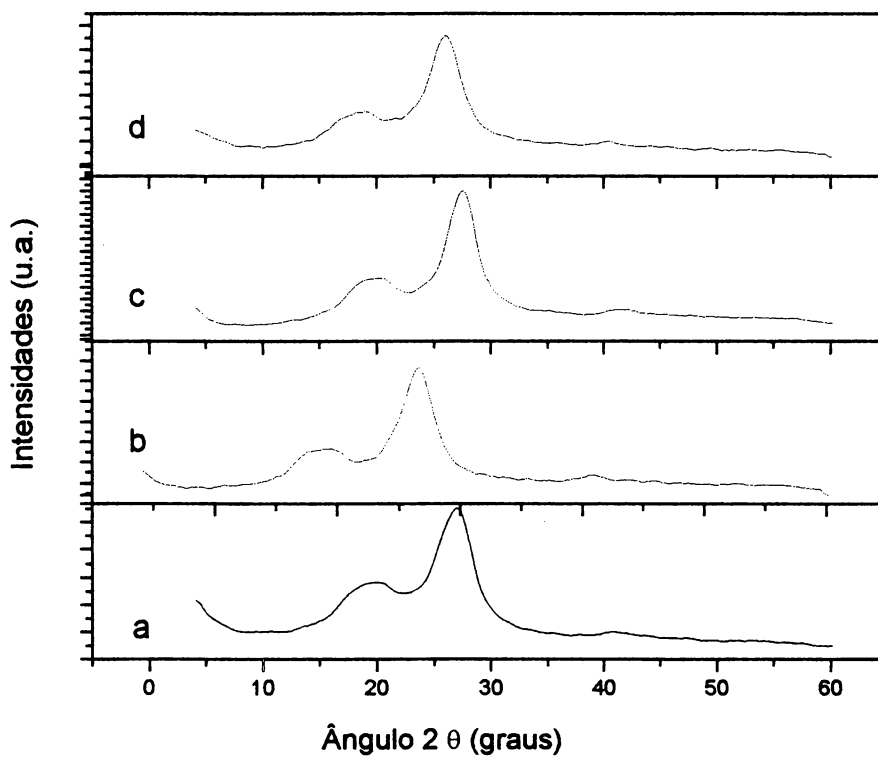


Figura 6.7-Espectros de Raios-X para fibras: (a) não tratadas; tratadas com metacrilamida a 2% (b) por 60 min; por 120 min (c) e (d) por 180 min.

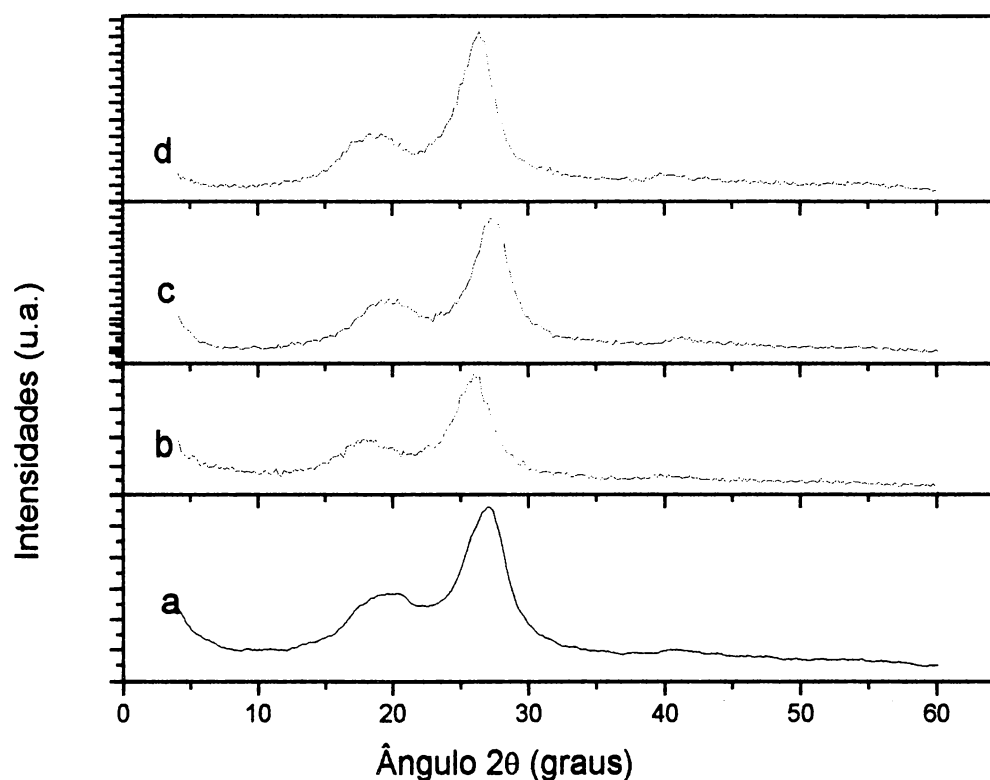


Figura 6.8-Espectros de Raios X para fibras não-tratadas (a), tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 3% (b) por 60 min; por 120 min (c), (d) por 180 min.

As pequenas variações encontradas nos índices de cristalinidade encontradas podem ser atribuídas ao fato de materiais lignocelulósicos com teores altos de lignina exibirem comportamentos diferenciados (MARCOVICH et al., 2001). É importante salientar que as reações com materiais lignocelulósicos são muito complexas, e não foram feitos estudos investigativos mais profundos sobre como os tratamentos efetuados com os diferentes agentes alteraram a composição química das fibras após os tratamentos efetuados, pelo simples fato de que não era objeto deste estudo.

O índice de cristalinidade (Figura 6.9), calculado segundo BUSCHLE-DILLER e ZERONIAN (1992) mostra que, como nos difratogramas das Figuras 6.5 a 6.8, há uma nítida variação da cristalinidade das amostras. Pode-se observar

nos difratogramas que as fibras tratadas são modificadas, os picos da região cristalina de *celulose I* ($2\theta = 23-23^\circ$) referem-se ao plano de difração 002, que se tomam significativamente maiores e aparecem pequenos picos referentes ao plano 004 da celulose.

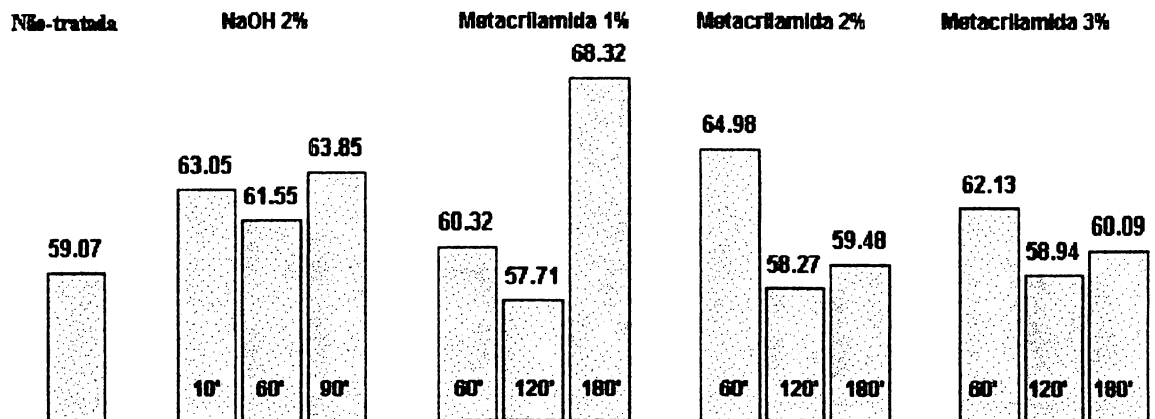


Figura 6.9-Índices de cristalinidade das fibras não-tratadas e tratadas com NaOH e metacrilamida.

6.1.5 Caracterização térmica das fibras não-tratadas e tratadas por TG

6.1.5.1 Fibras não-tratadas e tratadas com NaOH

As curvas de TG da Figura 6.10 das fibras sugerem que houve uma ligeira melhora nas propriedades térmicas somente quando o tempo de tratamento foi de 90 minutos com relação à fibra sem tratar.

Este termograma é típico de material lignocelulósico, onde se pode constatar que na região até 100°C, há perda de umidade do material. O início da degradação inicia-se na região de 250°C. Cada região de temperatura a perda de massa nesta pode ser associada aos constituintes característicos das fibras, porém estes valores não podem ser seguidos à risca, visto que há formação de compostos derivados durante os processos de pirólise, mas, mesmo assim estes

compostos derivados em tais faixas de temperatura podem ser associados aos seus constituintes originais (BROWNING, 1963).

A temperatura máxima para utilização do compósito com esse tipo de fibra não deve ultrapassar a temperatura de 250°C. O tempo de exposição isotérmico do compósito nesta faixa de temperatura não foi estudado.

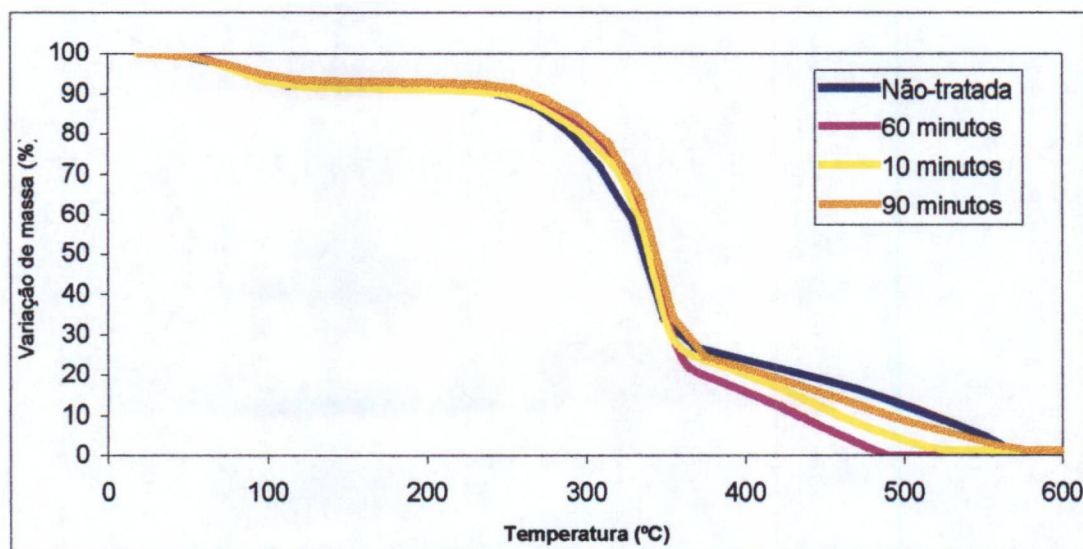


Figura 6.10-Curvas de TG das fibras não-tratadas e tratadas com solução aquosa de NaOH 2% por diferentes tempos

As regiões e temperaturas e respectivas perda de massa para as fibras não-tratadas ou tratadas com soluções de NaOH são reportadas na Tabela 6 5. Nesta, verifica-se que a 100°C (relativa à perda de água e substâncias voláteis) a perda de massa é praticamente igual para todas as amostras de fibras. A perda de massa entre 200 e 260°C está associada à degradação das hemiceluloses; na região entre 240-350°C está relacionada à decomposição da celulose e na região entre 280-500°C a decomposição da lignina (SJOSTROM, 1993). O perfil de todas as curvas de TG são muito parecidos, indicando que as fibras exibiram comportamento homogêneo frente à decomposição térmica.

Tabela 6.5-Perda de massa das fibras não-tratadas e tratadas com NaOH por TG

Tratamentos Químicos		Faixas de Temperatura (°C)		
Agente e Concentração(%)	Tempo (min)	100	250-360	360-580
		Perda de Massa (%)		
Não-Tratada		8.29	63.6	27.47
NaOH (2)	10	8.66	71.09	19.71
NaOH (2)	60	7.46	73.96	23.48
NaOH (2)	90	7.11	70.74	21.14

6.1.5.2 Fibras tratadas com metacrilamida

As Figuras 6.11 a 6.13 mostram respectivamente as curvas de TG para as fibras tratadas com solução de metacrilamida a 1 a 3% por 60, 120 e 180 minutos.

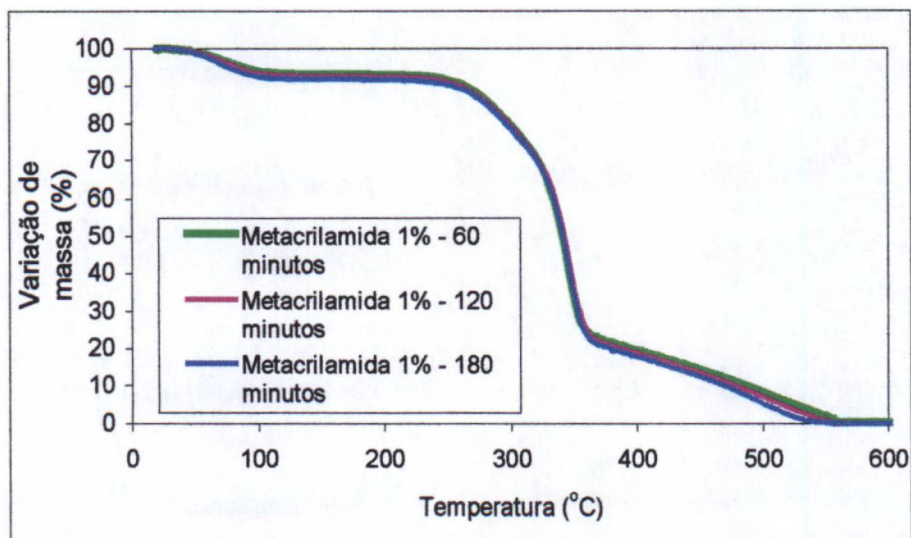


Figura 6.11-Curvas de TG das fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 1%.

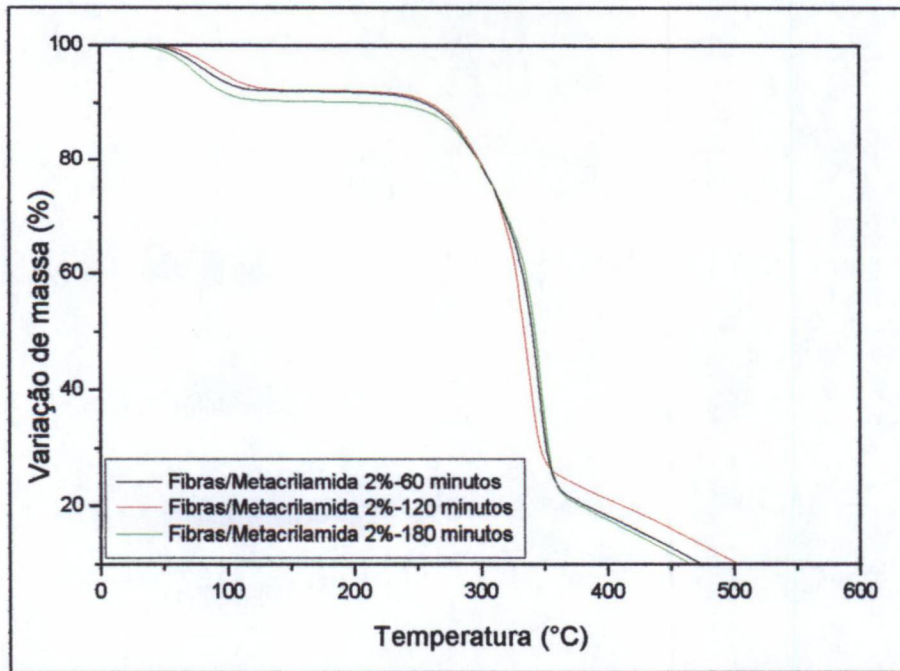


Figura 6.12-Curvas de TG das fibras tratadas com a solução aquosa de metacrilamida a 2%

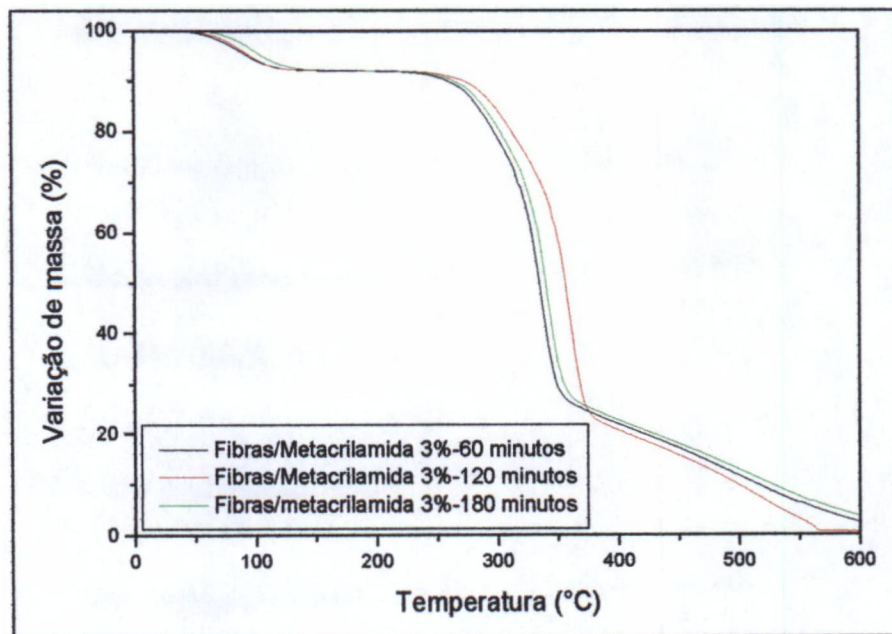


Figura 6.13-Curvas de TG das fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 3%.

De acordo com a Tabela 6.6 verifica-se que as perdas de umidade e de compostos voláteis ocorrem a 100°C e que as fibras apresentam um comportamento semelhante nessa região de temperatura.

Tabela 6.6-Perda de Massa em função da Temperatura por TG

Tratamentos Químicos		Faixas de Temperatura (°C)		
Agente e Concentração (%)	Tempo (min)	100	250-360	360-580
Metacrilamida (%)		Perda de Massa (%)		
(1)	60	8,66	71,09	21,24
(1)	120	7,50	71,54	21,04
(1)	180	8,28	67,51	23,21
(2)	60	7,75	69,31	21,51
(2)	120	7,67	67,53	23,54
(2)	180	7,54	66,22	24,61
(3)	60	7,85	67,11	23,54
(3)	120	7,77	69,23	22,54
(3)	180	7,50	66,36	19,13

6.1.6 Caracterização por MEV da Morfologia da Superfície das Fibras não-tratadas e tratadas

6.1.6.1 Fibras não-tratadas e tratadas

Constata-se, através das micrografias de MEV (Figura 6.14), que as fibras estão íntegras e com aspecto uniforme e a superfície não apresenta sulcos ou rugosidades acentuadas.

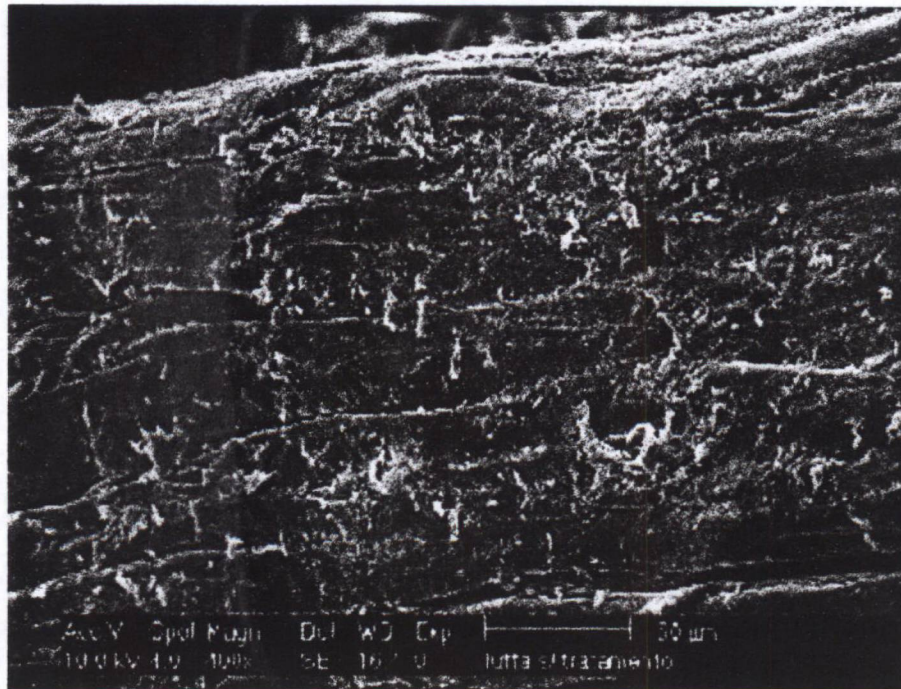


Figura 6.14-Micrografia de MEV das fibras não-tratadas.

De acordo com a micrografia de MEV da Figura 6.15 os seguintes fatos podem ser constatados: o tratamento químico provoca alterações nas superfícies das fibras, sendo estas mais acentuadas com o tempo do tratamento. A superfície apresenta sulcos e o desfibrilamento é mais acentuado para os tempos maiores de tratamento (60 e 90 min). Conforme já foi comentado anteriormente, espera-se que o tempo de tratamento altere a topografia da superfície, bem como a remoção de constituintes das fibras susceptíveis ao agente alcalino utilizado. Verifica-se também que a integridade do material foi mantida. Segundo (CALADO et al., 2000; TITA et al., 2002, D' ALMEIDA e BOYNARD, 2000) hemiceluloses e ligninas são removidas nesse processo, mesmo em temperatura ambiente.

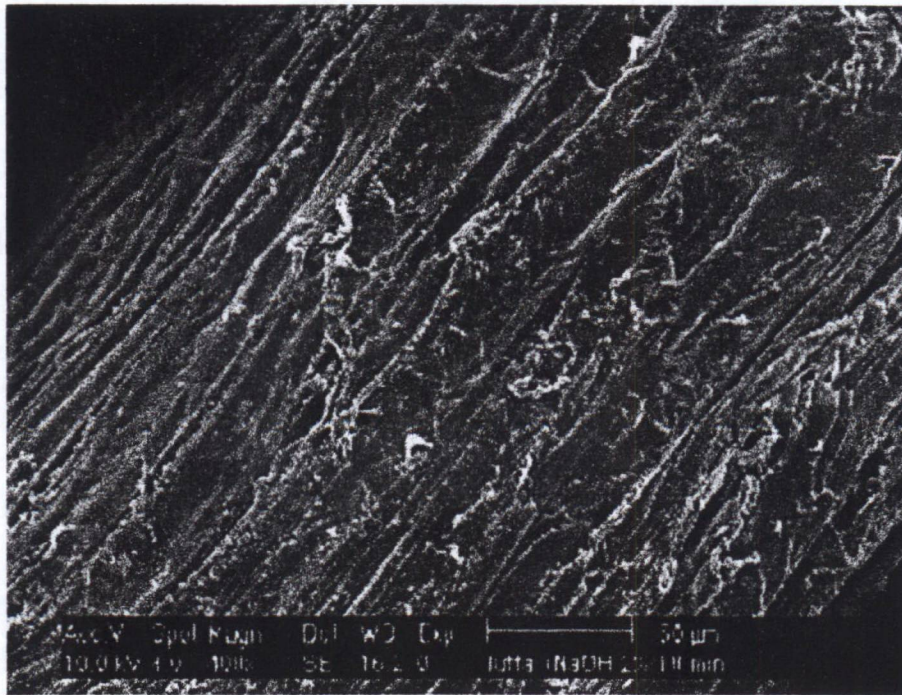


Figura 6.15-Micrografia MEV das fibras tratadas com a solução aquosa de NaOH a 2% por 10 min.

Os sulcos mais profundos são evidenciados nos tratamentos a 60 e 90 minutos (Figura 6.16 e 6.17). Os sulcos podem ser indicativos do grau de orientação molecular. Este fato pode ser relevante, pois, espera-se que a adesão será promovida entre a fibra-matriz, melhorando a performance dos compósitos moldados.

De acordo com as micrografias de MEV das Figuras 6.18 a 6.20 constatou-se que, o tratamento das fibras com metacrilamida na concentração de 1% causaram menos dano estrutural às fibras, mesmo em tempos de 180 minutos. Há alterações na topografia da superfície das fibras, indicando uma remoção de macrofibrilas. As fibras apresentaram aspecto sulcado e rugoso mais acentuado que os das fibras não-tratadas ou tratadas com o NaOH.

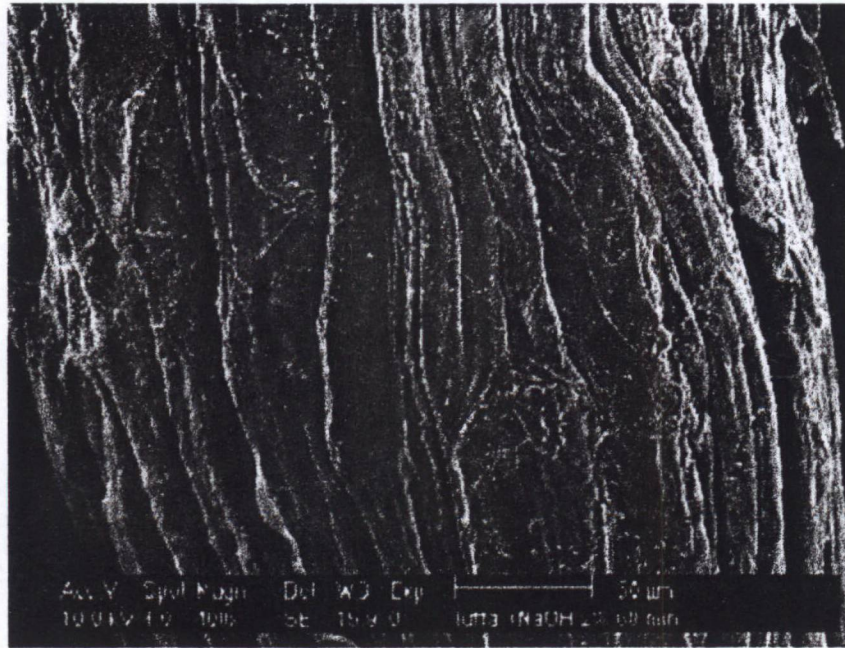


Figura 6.16-Micrografia de MEV das fibras tratadas com solução aquosa de NaOH a 2% por 60 min.

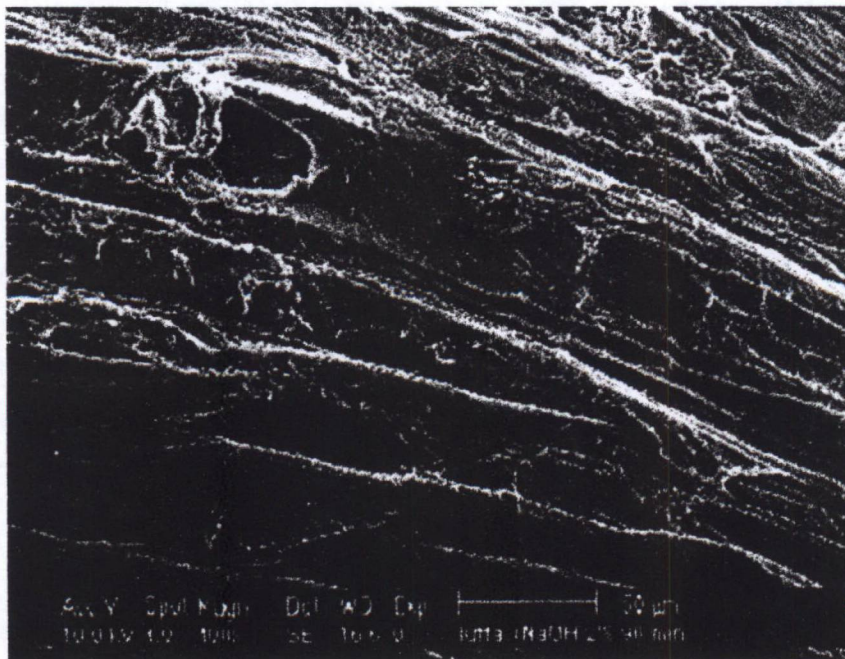


Figura 6.17-Micrografia de MEV das fibras tratadas com solução aquosa de NaOH a 2% por 90 min.

Verifica-se, também que as fibras não foram modificadas uniformemente, fato que pode ser considerado normal em se tratando de modificação de fibras naturais, pois o agente pode ter atingido determinadas regiões de modo diferente.

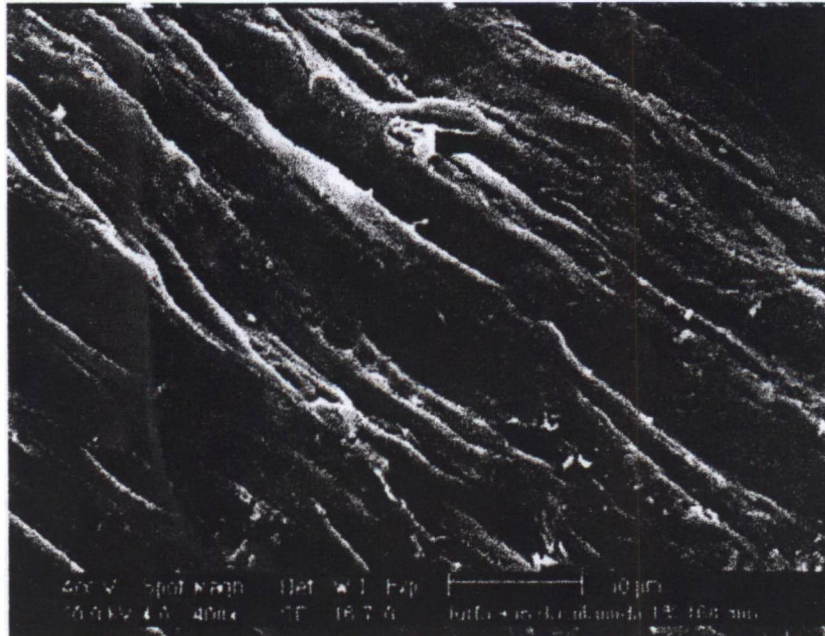


Figura 6.20-Micrografia de MEV das fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 1% por 180 min.

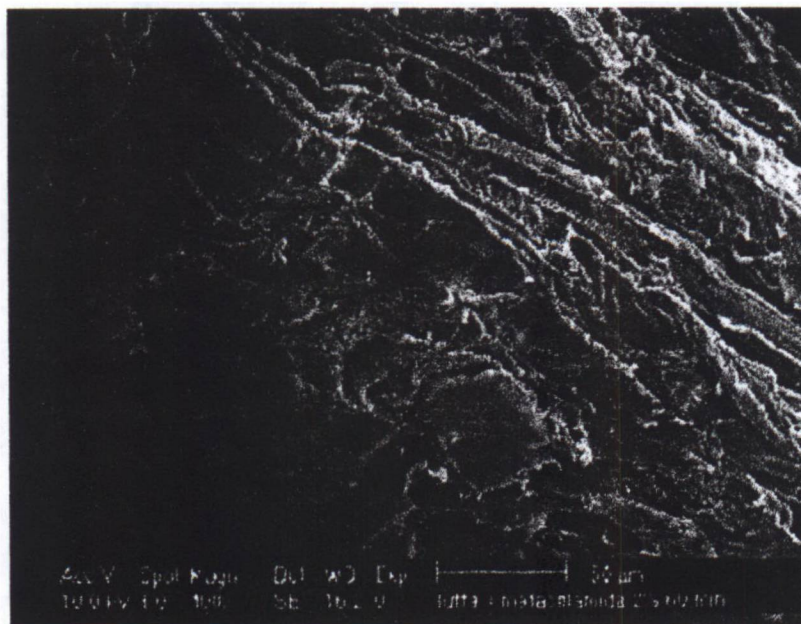


Figura 6.21-Micrografia de MEV das fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 2% por 60 min.

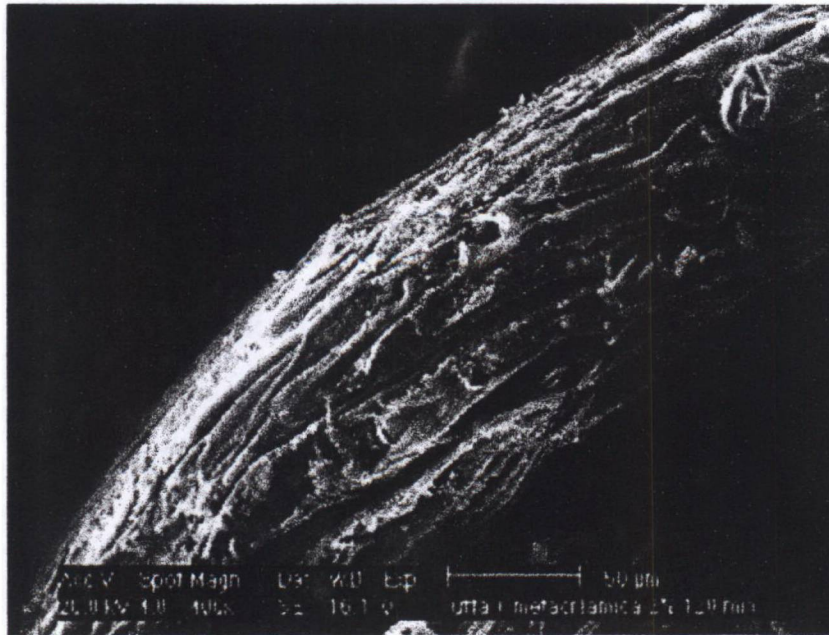


Figura 6.22-Micrografia de MEV das fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 2% por 120 min.



Figura 6.23-Micrografia de MEV das fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 2% por 180 min.

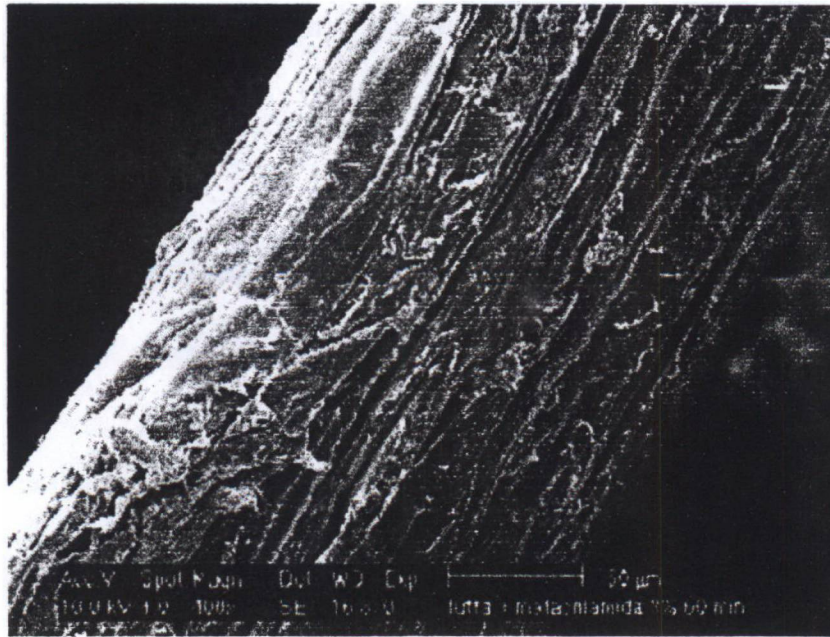


Figura 6.24-Micrografia de MEV das fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 3% por 60 min.

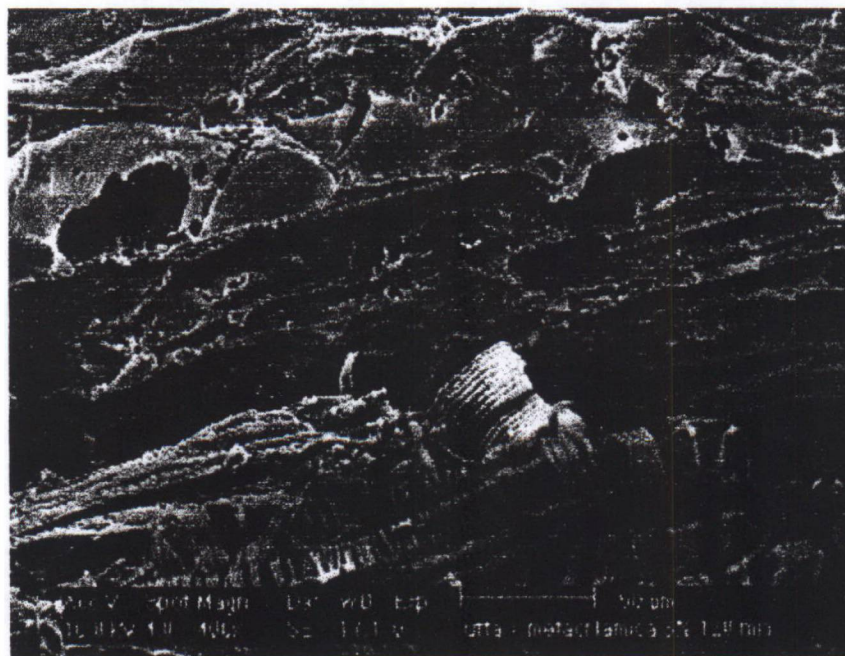


Figura 6.25- Micrografia de MEV das fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 3% por 120 min.

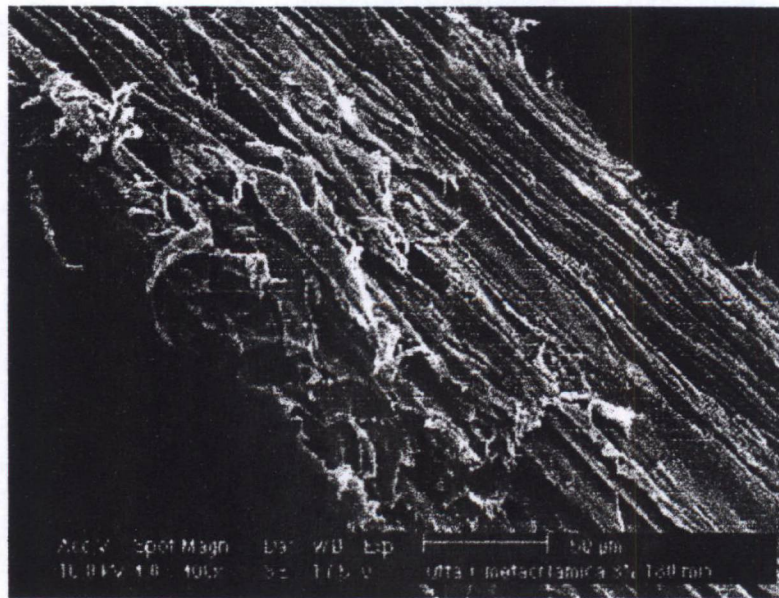


Figura 6.26-Micrografia de MEV das fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 3% por 180 min.

6.1.7 DENSIDADES (APARENTE E BÁSICA) DAS FIBRAS

Foi determinada também a densidade básica e aparente para as fibras não-tratadas e tratadas (Tabela 6.7), pois os resultados obtidos com as fibras tratadas utilizando-se este método da densidade aparente não apresentaram resultados coerentes, visto que muitos fatores influenciam a obtenção destes resultados, isto é, o inchamento e intumescimento com o solvente utilizado, temperatura e umidade relativa do ambiente durante a realização do ensaio. Para desprezar os fatores de inchamento, considerou-se a primeira medida de pesagem, pois este valor aumentava consideravelmente com a absorção de umidade do ambiente.

6.1.7.1 Densidade Aparente

As diversas partes constituintes do conjunto esponja, como núcleo e manta interna (Figura 2.9) foram avaliadas em conjunto para análise da densidade, cujo valor foi de $0,92 \text{ g/cm}^3 (\pm 0,05)$.

6.1.7.2 Densidade Básica

A densidade das fibras foi determinada através da relação massa seca/massa úmida, reportadas na literatura (KLOCK, 2000 e BRASIL, 1976), como densidade básica. Esta densidade é a menor densidade possível determinada sob condições de saturação máxima das fibras em água destilada.

Nas determinações através da densidade básica, os resultados foram mais coerentes, porém nota-se que há muitas variações do valor na segunda casa decimal. Esta variação de propriedade das fibras é um fator característico e intrínseco às fibras vegetais.

Tabela 6.7-Densidades Básicas das fibras de *Luffa cylindrica* não-tratadas e tratadas

Tratamentos nas Fibras	Densidade (g/cm ³)	DP
Não-tratadas	0,30	0,01
NaOH 2%-10 min	0,30	0,01
NaOH 2%-60 min	0,30	0,05
NaOH 2%-90 min	0,33	0,01
Metacrilamida 1%-60 min	0,34	0,03
Metacrilamida 1%-120 min	0,32	0,05
Metacrilamida 1%-180 min	0,38	0,02
Metacrilamida 2%-60 min	0,38	0,02
Metacrilamida 2%-120 min	0,37	0,01
Metacrilamida 2%-180 min	0,34	0,01
Metacrilamida 3%-60 min	0,35	0,01
Metacrilamida 3% 120 min	0,34	0,02
Metacrilamida 3%-180 min	0,33	0,03

DP: Desvio padrão

6.1.8 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ENERGIA DE SUPERFÍCIE DAS FIBRAS.

Foi utilizada a Espectrometria Fotoeletrônica de RaiosX (XPS) e Espectrometria Eletrônica para Análise Química (ESCA), para avaliar a composição química e energia de superfície de fibras não-tratadas e tratadas.

As fibras de Luffa não-tratadas e tratadas com soluções aquosa de NaOH a 2% por 90 minutos, metacrilamida a 1% por 60 minutos e por 180 minutos foram submetidas a análise da composição química por XPS com o objetivo de avaliar o efeito dos tratamentos nas superfícies dessas fibras. Deve-se destacar que nas análises de TG e FTIR destas fibras não foram verificadas alterações que indicassem aumento de resistência térmica ou o acoplamento da metacrilamida. Assim, as análises de XPS e ESCA poderiam ser os meio viáveis de confirmação das alterações na superfície das fibras.

Os espectros de XPS mostram a composição química superficial das fibras (Tabela 6.8), e a energia de superfície (Figuras 6.27), bem como o tipo de ligação existente entre os átomos que as formam (Figuras 6.28). Pode-se verificar que houve um pequeno aumento na relação O/C (pela relação entre área de picos O-1s e C-1s) para as fibras tratadas com metacrilamida. Esse resultado indica que houve uma redução no teor de lignina. Conforme TÓTH et al., (1993) uma relação O/C entre 0,30 e 0,40 indica a presença de lignina, enquanto uma relação de 0,83 evidencia a presença de celulose, preferencialmente. Isso mostra que os tratamentos químicos não diminuem acentuadamente os teores de lignina nas fibras, exceto para o tratamento com a metacrilamida a 1% por 180 minutos (houve um decréscimo de 11,2 % para 10,4 %).

Verifica-se ainda que as regiões de energia de ligação para os grupos característicos dos materiais lignocelulósicos são: 285 eV, que corresponde à ligação C-H de hidrocarbonetos (neste caso estão relacionados com os ácidos graxos e ligninas desses materiais); 286,6 eV correspondente as ligação C-OH e C-O-C e 288,2 eV é atribuída às ligações C=O e O-C-O (TÓTH et al., 1993).

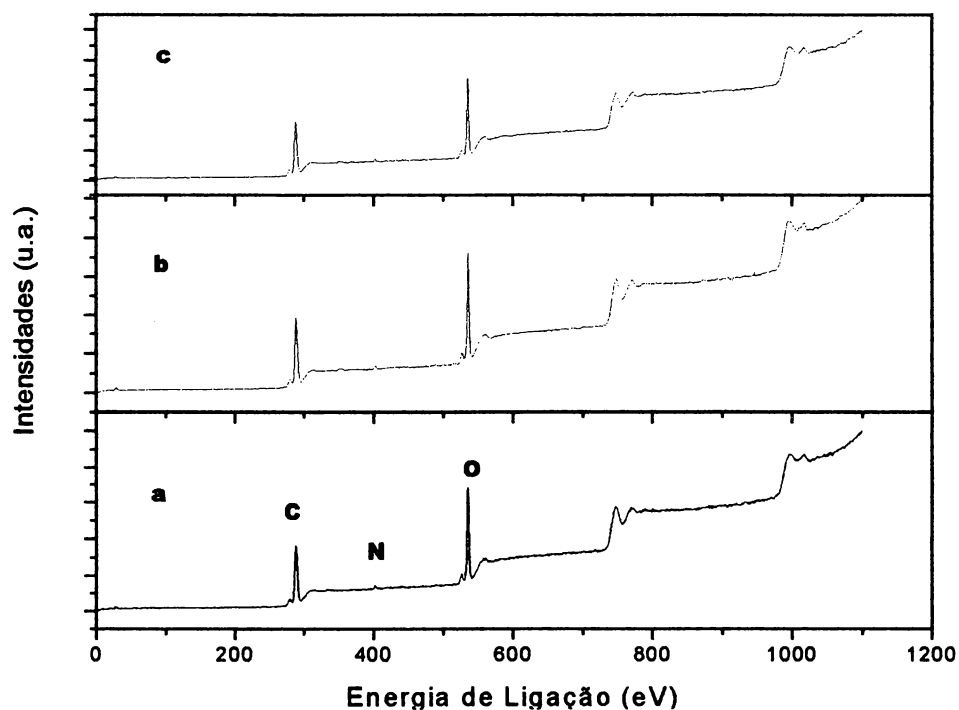


Figura 6.27-Espectros de Raios X de Fotoéletrons (XPS): (a) fibras não-tratadas; (b) fibras tratadas com solução aquosa de NaOH a 2% por 90 min e (c) fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 1% por 60 min.

A solubilidade em água, em etanol-tolueno e extrativos evidenciam a extração de produtos da fibra (Tabela 6.8). Esses produtos provavelmente contêm nitrogênio em sua composição. Portanto, esse resultado explica a redução do teor de nitrogênio na superfície das fibras, conforme Tabela 6.9.

Tabela 6.8- Características Químicas das Fibras Tratadas com Metacrilamida a 1% durante 180 min.

Características Químicas	Redução em relação às fibras não-tratadas (%)
Lignina	6,5
Extrativos	45,0
Solubilidade em H ₂ O- quente	18,0
Solubilidade em Etanol-tolueno	32,5

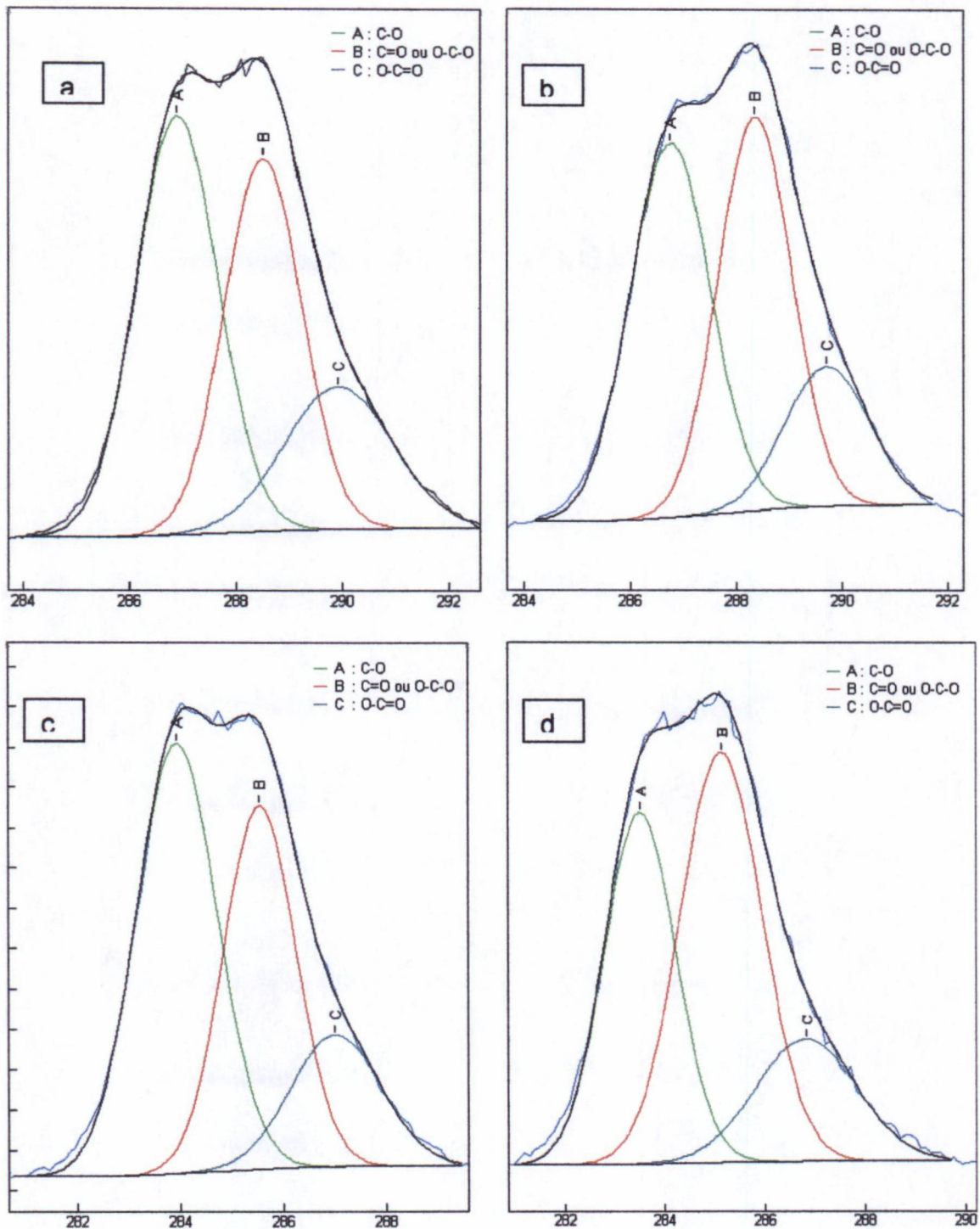


Figura 6.28-Deconvolução referente ao C -1s(XPS): (a) fibras não-tratadas;(b) fibras tratadas com solução aquosa de NaOH a 2% por 90 min;(c) fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 1% por 60 min;(d) fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 1% por 180 min.

Tabela 6.9-Composição Química da Superfície das Fibras de *Luffa cylindrica* não-tratadas e tratadas.

Tratamentos das Fibras	Elementos	%	O/C
Não-tratadas	C	64,0	0,54
	O	34,9	
	N	1,2	
NaOH 2% /90 min	C	68,32	0,44
	O	30,46	
	N	1,2	
Metacrilamida 1%/ 60 min	C	67,4	0,46
	O	31,6	
	N	1,0	
Metacrilamida 1%/ 180 min	C	63,1	0,57
	O	36,4	
	N	0,5	

Através da análise do espectro de ESCA (Figura 6.29) para elétrons do nível 2s do átomo de oxigênio, pode-se verificar que houve alteração no tipo de ligação entre os átomos (região de 30 eV). Verifica-se que houve a modificação na vizinhança química desse átomo, sugerindo que possa ser devida a mudança da funcionalidade da carbonila de ácido (OH-C=O), na fibra não-tratada, para carbonila de amida (H₂N-C=O), na fibra tratada com metacrilamida (BRIGGS e BEAMSON, 1992).

6.1.9 Determinação do diâmetro médio das fibras por Microscopia Ótica.

Foram determinados os diâmetros médios das fibras, visto que elas apresentam irregularidades neste aspecto. As Figuras 6.30(a) e (b) ilustram as fibras de menor e maior diâmetro. A Tabela 6.10 mostra o diâmetro mínimo e máximo destas fibras.

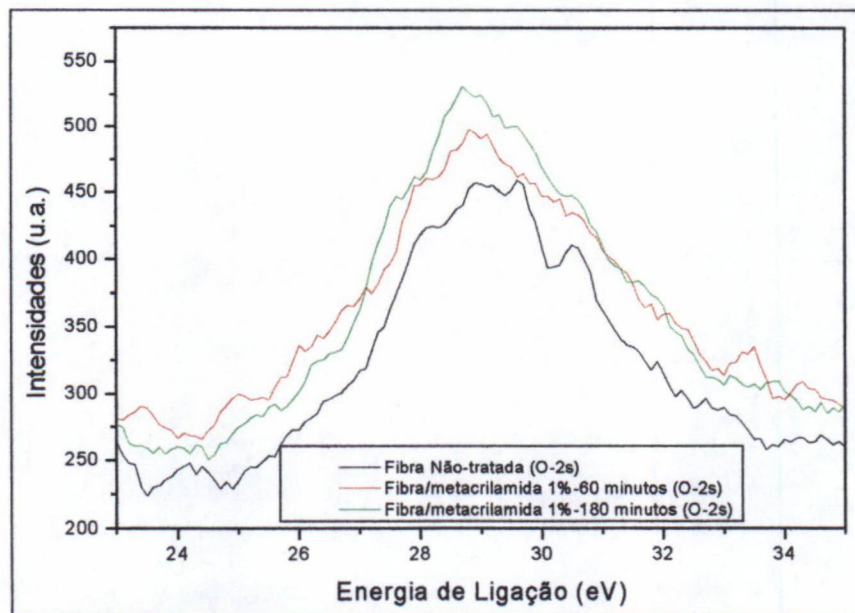


Figura 6.29-Banda de O-2s das fibras: (a) fibras não-tratadas; (b) fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 1% por 60 min e (c) fibras tratadas com solução aquosa de metacrilamida a 1% por 180 min.

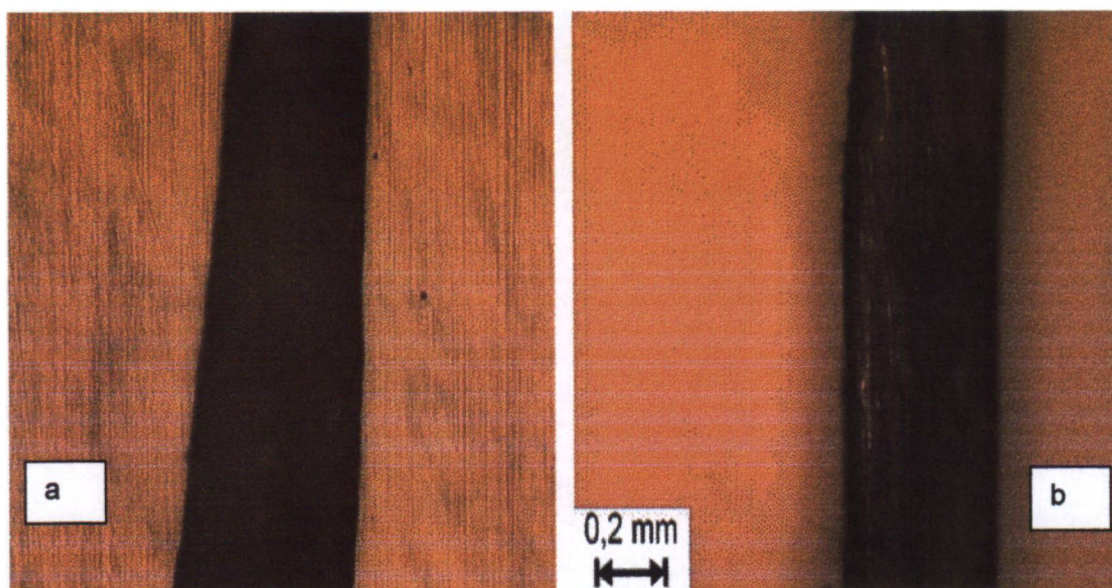


Figura 6.30-Fibras de esponjas de *Luffa cylindrica*, (a) fibra com maior diâmetro e (b) fibra com menor diâmetro

Tabela 6.10-Diâmetro médio das fibras de *Luffa cylindrica*

Diâmetro (mm)	
Máximo	1,000
Mínimo	0,200
Média	0,631
DP	0,217

6.2 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPÓSITOS

6.2.1 DENSIDADE RELATIVA DOS COMPÓSITOS

A densidade aparente dos compósitos foi determinada para verificar a influência dos tratamentos efetuados nas fibras no comportamento dos compósitos, como, também para caracterizar o material em si. Pode ser observado na Tabela 6.11 que os compósitos preparados com as fibras tratadas com NaOH ou com metacrilamida apresentam menor densidade que os preparados com as fibras não tratadas.

A menor densidade dos compósitos preparados com fibras tratadas quimicamente é devido às fibras estarem mais leves, já que sofrem extração de alguns componentes solúveis em água, durante os tratamentos, conforme visto na Tabela 6.8, onde, observa-se à redução de alguns compostos, tais como lignina e extrativos, bem como uma melhor dispersão das fibras na matriz.

6.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

6.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS COM FIBRAS CURTAS

A avaliação do comportamento de compósitos é complexa, pois, deve-se considerar as várias possibilidades de combinação, tais como a distribuição, o volume de fibras e as suas relações geométricas.

Tabela 6.11-Densidades relativas dos compósitos de fibras curtas não-tratadas e tratadas

Fibras constituintes dos compósitos	Densidade (g/cm ³)
Não-tratada	1,16
NaOH 2% -10 min	1,11
NaOH 2% - 60 min	1,10
NaOH 2% - 90 min	1,11
Metacrilamida 1%-60 min	1,11
Metacrilamida 1%-120 min	1,10
Metacrilamida 1%-180 min	1,09
Metacrilamida 2%-60 min	1,09
Metacrilamida 2%-120 min	1,10
Metacrilamida 3%-60 min	1,07
Metacrilamida 3%-120 min	1,07
Metacrilamida 3%-180 min	1,07

Pode-se observar uma tendência no comportamento dos materiais compósitos quando expostos a esforços de tração e de impacto. O comportamento em relação à resistência ao impacto em compósitos de fibras curtas difere significativamente de outros materiais, já que as tensões e esforços são absorvidos, principalmente, pela deformação matriz/fibra (FOLKES, 1985). As fraturas podem ocorrer primeiramente nas fibras com orientação perpendicular ao esforço e também nas extremidades das fibras que possuem a mesma orientação que a da sollicitação mecânica (HULL, 1981; FOLKES, 1985).

As relações entre as propriedades dos materiais estão intimamente ligadas às características da matriz (dúctil ou frágil) e também ao fator de anisotropia do material. Pode-se esperar que com matrizes dúcteis a adição de fibras curtas e com distribuição aleatória possa produzir perdas significativas em propriedades mecânicas.

Os fatores que podem influenciar as propriedades mecânicas são as características das fibras, que incluem além do volume, o comprimento crítico, entre outras, e a interface fibra–matriz.

6.3.2 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Os resultados dos ensaios de impacto Charpy estão ilustrados nas figuras 6.31 e 6.32.

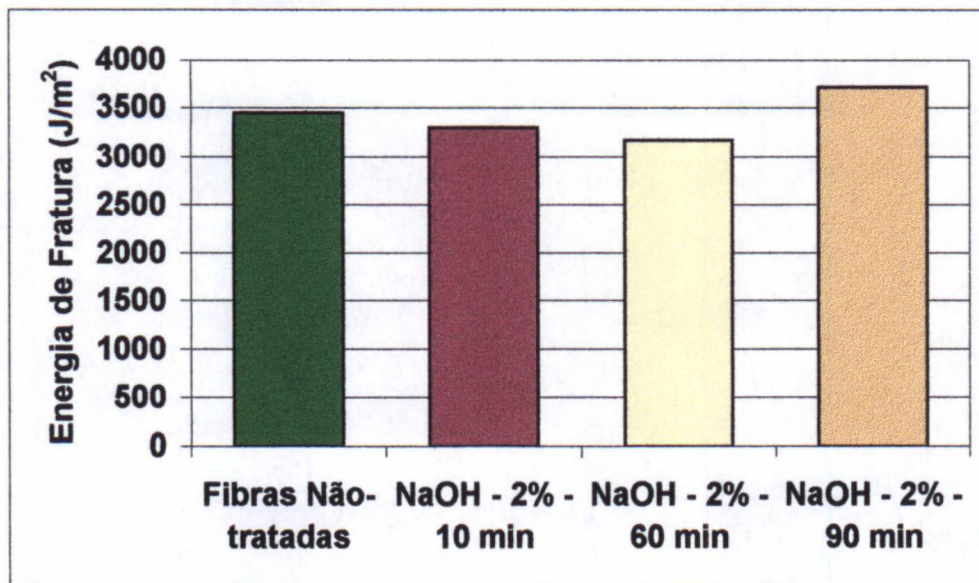


Figura 6.31-Resistência ao impacto *versus* tipos de compósitos

Verifica-se que o tratamento da Luffa com NaOH a 2% por qualquer período não resultou em compósitos com maior resistência ao impacto que os compósitos preparados com fibras não-tratadas. O teste de ANOVA mostrou que o aumento dessa propriedade não foi significativo.

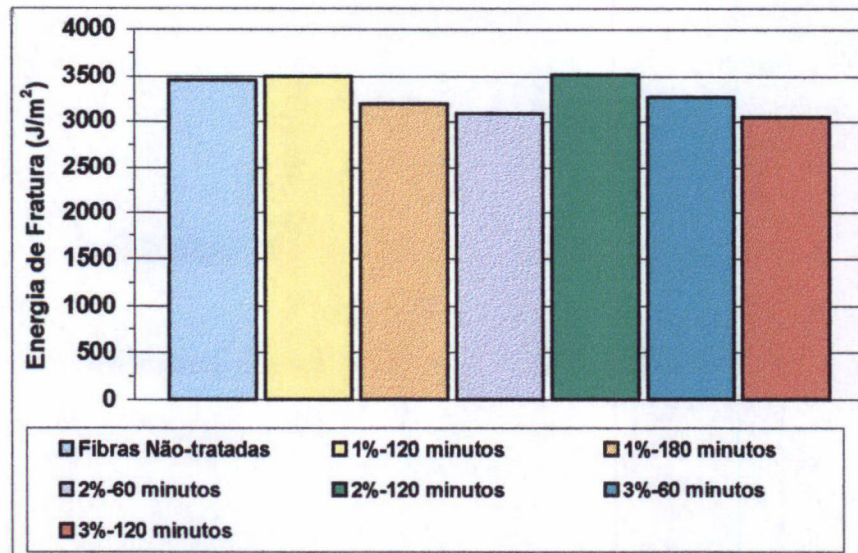


Figura 6.32-Resistência ao Impacto *versus* tipos de compósitos com fibras não-tratadas e com fibras tratadas com metacrilamida em diferentes concentrações e tempos

6.3.3 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

As curvas características do ensaio de resistência à tração *versus* deformação de compósitos com fibras curtas tratadas com solução aquosa de NaOH a 2% e metacrilamida a 1% por diferentes tempos são mostradas na Figura 6.33 e 6.34. A deformação específica para os compósitos ficou na faixa de 0,6 a 1,0%.

Observa-se que compósitos preparados com fibras tratadas com NaOH a 2% por 60 e 90 minutos são mais resistentes que os preparados com fibras não tratadas ou tratadas com essa solução de NaOH por 10 minutos. Esses resultados estão de acordo com os encontrados na literatura (BLEDZKI & GASSAN, 1999; GASSAN e BLEDZKI, 1998; AMICO et al., 2001; BOYNARD, 2000; BUSCLHE-DILLER e ZERONIAN, 1992; MOCHNAZ et al., 2001).

Provavelmente, como a composição da fibra é alterada com os tratamentos (extração de porção amorfa das fibras e formação de celulose cristalina), as fibras

se tornam mais resistentes após o tratamento. No entanto, a diferença na resistência à tração dos compósitos não é significativamente grande para o melhor compósito (19MPa), comparado ao preparado com fibras não tratadas (17MPa).

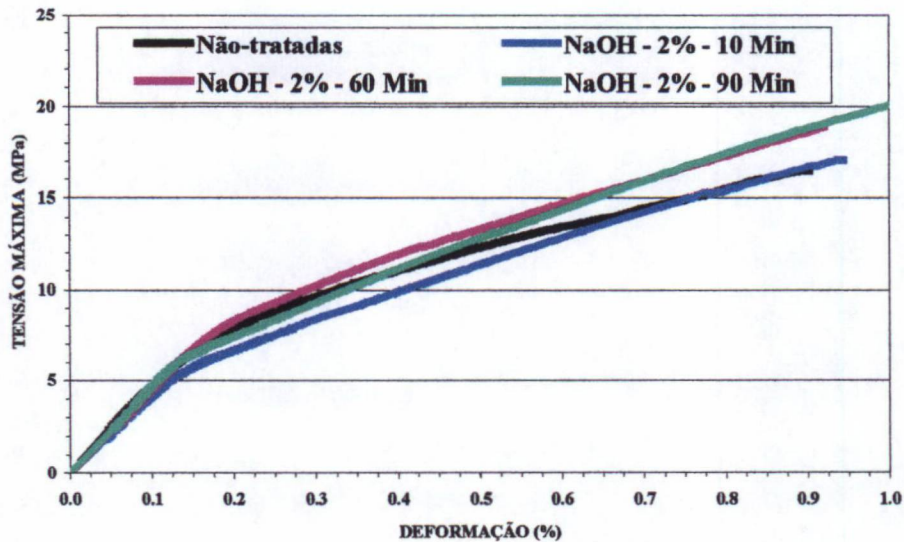


Figura 6.33-Curvas Tensão versus Deformação de compósitos com fibras tratadas com NaOH 2% por diferentes tempos

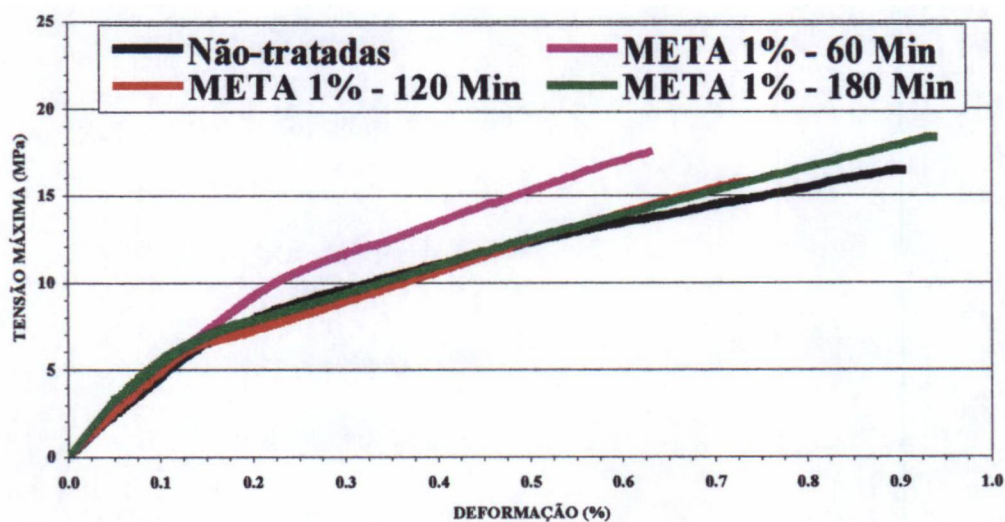


Figura 6.34-Curvas Tensão versus Deformação de compósitos com fibras tratadas com metacrilamida a 1% em diferentes tempos

Estes resultados estão dentro da faixa de resistência aos dos compósitos fabricados com mantas não tratadas luffa-poliéster com fração $\%V_f = 30\%$ (NAGLIS e D'ALMEIDA, 1995).

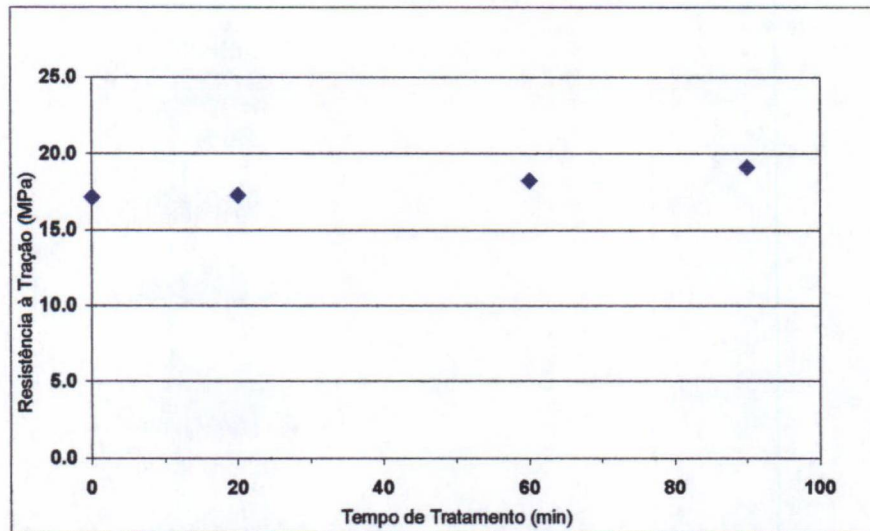


Figura 6.35-Resistência à tração de compósitos contendo fibras tratadas com solução de NaOH a 2% por diferentes tempos.

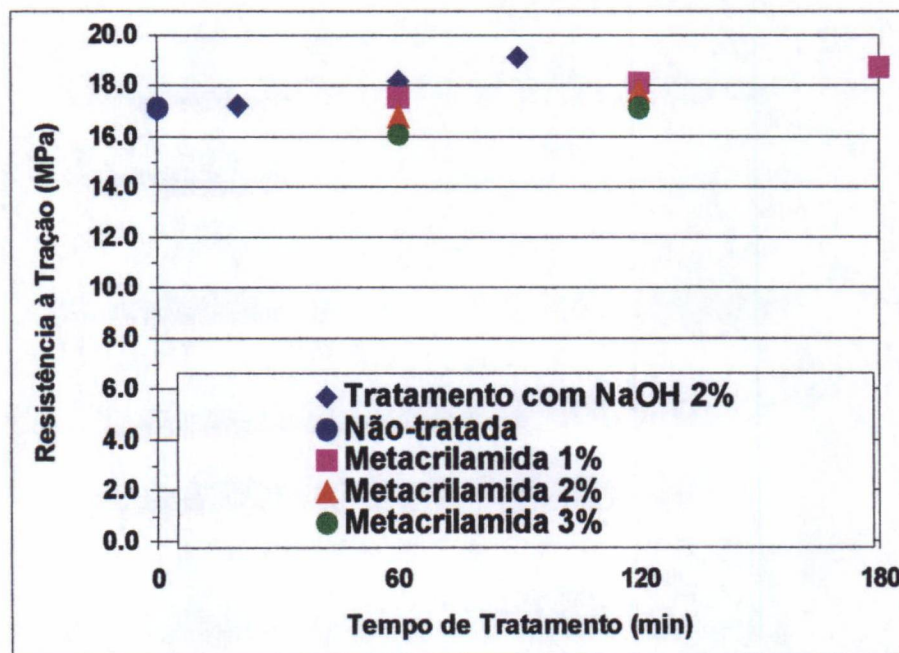


Figura 6.36-Resistência à tração de compósitos contendo fibras de vários tipos de tratamentos

Entre os compósitos contendo fibras tratadas com metacrilamida, aquele que apresentou o melhor desempenho no ensaio de resistência à tração (18,7 MPa) foi o que continha fibras tratadas com a metacrilamida a 1% por 180 minutos.

Um grau maior de degradação das fibras em contato com soluções de metacrilamida mais concentradas (2 e 3%) deve ter afetado a resistência mecânica das fibras e portanto, os compósitos ficaram mais fracos. As fibras não foram testadas para a verificação da sua resistência devido à impossibilidade de obter-se um único filamento do material.

No entanto, de acordo com o teste de ANOVA, verificou-se que os resultados dos ensaios de tração para os compósitos fabricados com fibras tratadas com solução de metacrilamida (Figura 6.37) estão todos na mesma faixa, ou seja, os valores médios de resistência à tração não variaram significativamente.

Assim, apesar da evidência de modificação superficial das fibras (FTIR, SEM, ESCA, índice de cristalinidade), o desempenho mecânico dos compósitos preparados com fibras tratadas com metacrilamida não foi melhorado (Figura 6.38).

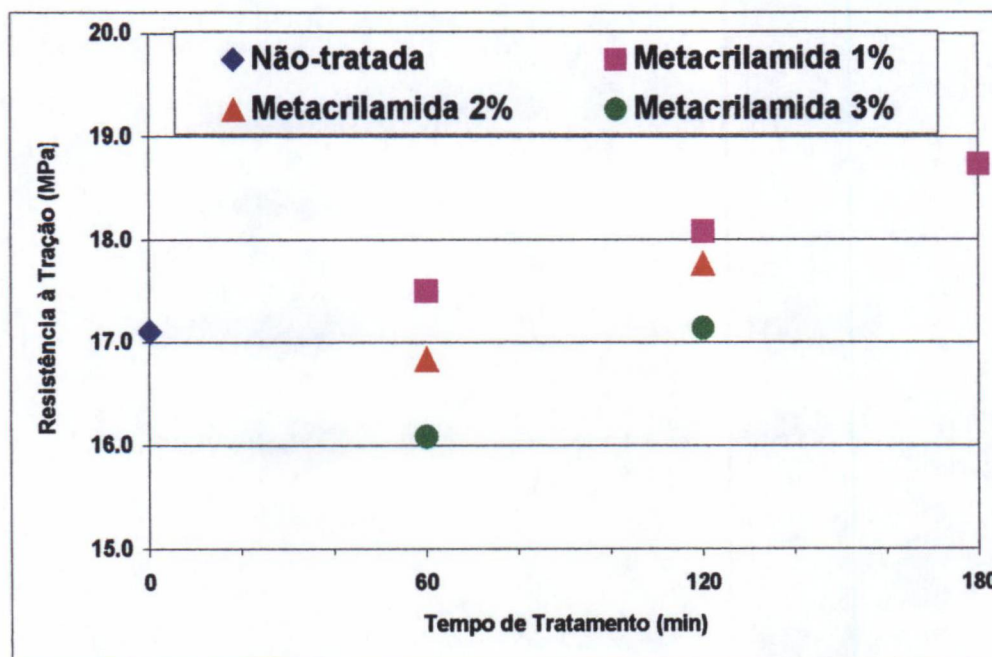


Figura 6.37-Resistência à tração de compósitos contendo fibras tratadas com metacrilamida

As fibras submetidas ao tratamento químico alcalino produziram compósitos que mostram uma tendência para maior resistência mecânica se verificados a primeira vista os resultados apresentados na Figuras 6.36 e 6.37 que indicam que foi com o tratamento alcalino por 90 minutos, quando comparados aos compósitos com fibras não-tratadas ou tratada com metacrilamida a 1% e 180 minutos. Entretanto os testes de ANOVA não indicam variação, como mostra a Figura 6.38.

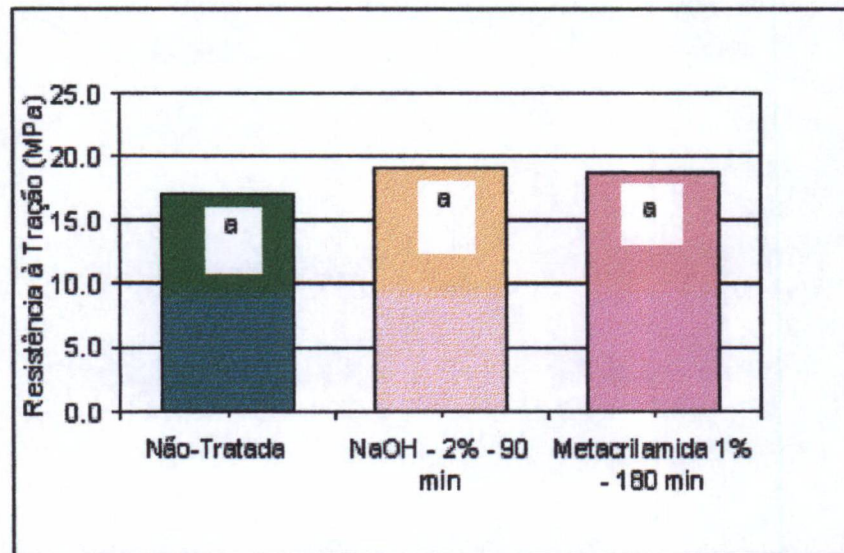


Figura 6.38-Resultados dos testes de ANOVA para os valores médios de resistência à tração de compósitos fabricados com fibras não-tratadas e tratadas com NaOH a 2% por 90 min e com metacrilamida a 1% por 180 min.

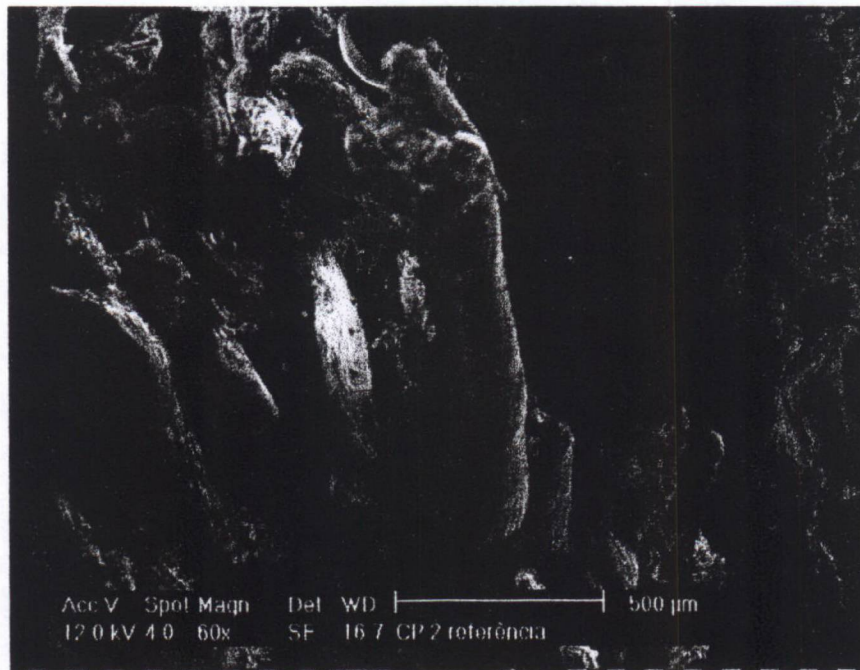
Os resultados obtidos indicam que as fibras curtas não foram adequadas para o reforço da matriz, nas condições empregadas neste estudo, visto que a resistência da matriz é 19.4 MPa e a maioria dos compósitos apresentou valores de resistência menores. BOYNARD (2000) reporta no seu estudo que as fibras de Luffa não foram adequadas para o reforço em matriz poliéster. O autor sugeriu que o material poderia ser utilizado em conjunto com outras fibras. A utilização de fibras de vidro junto com mantas de luffa resultaram em um compósito híbrido com boas propriedades, onde a Luffa pode atuar de tal modo a alterar o comportamento da fratura.

Segundo esse autor, o modo de falha dos compósitos é alterado, pois a manta de Luffa serve como um elemento defletor de trincas, evitando a falha catastrófica do material.

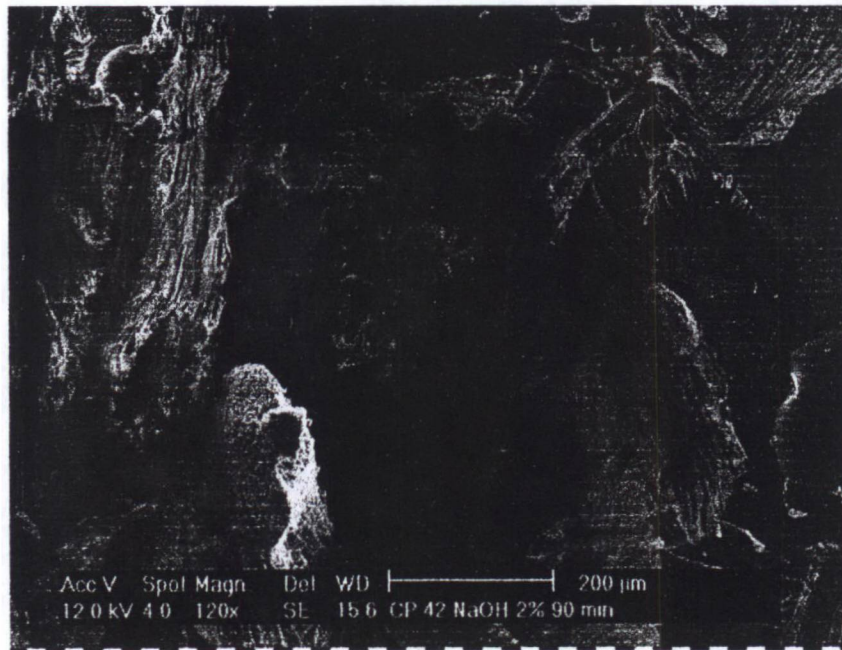
6.4 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA NOS COMPÓSITOS

O comportamento da fratura em compósitos (Figuras 6.39 a 6.41) é afetado por muitas variáveis, incluindo a natureza das fibras e da matriz, a interação fibra-matriz, a orientação das fibras, o teor de vazios, a carga e as condições ambiente ao qual foram submetidas às amostras.

O estudo da fratura através de MEV pode revelar a área nas quais podem ocorrer algumas das possíveis falhas em compósitos, tais como, trincas da matriz e falha na ligação interfacial entre a matriz e as fibras (GARBASSI et al., 1994; TITA et al., 2002).



6.39-MEV da região de fratura dos compósitos contendo fibras não-tratadas.



6.40-MEV dos compósitos contendo fibras tratadas com NaOH a 2% por 90 min.



Figura 6.41-MEV dos compósitos contendo fibras tratadas com metacrilamida a 1% por 60 min.

Verifica-se para o compósito fabricado com as fibras não-tratadas, que foram “arrancadas” da matriz durante o ensaio de tração, indicando uma baixa adesão fibra-matriz.

A análise da região de fratura destes compósitos por MEV mostra também que há um grande teor de vazios. Este fato, além da baixa adesão entre fibra-matriz, contribui para a baixa resistência mecânica do material, que durante a sollicitação provoca fratura instantânea, indicando o comportamento frágil da resina.

Através da análise da região de fratura de todos os compósitos (Figuras 6.39 a 6.41) pode-se verificar a presença de vazios com tamanhos na faixa de 40-50 μm (porções mais escuras nas micrografias de MEV).

Verificou-se que existe uma baixa adesão nestes compósitos, mesmo para os fabricados com fibras tratadas com solução de NaOH a 2% por 90 minutos. Contudo, compósitos fabricados com fibras tratadas com solução de metacrilamida a 1% por 60 minutos parecem exibir uma adesão maior entre fibras e resina. Observa-se que o mecanismo de “pull-out” das fibras é evidenciado pela presença de cavidades algumas regiões do compósito, deixadas quando as fibras se soltam da matriz (*debonding*) em. Os resultados obtidos indicam que os tratamentos das fibras não produziram, de forma homogênea as características desejadas, isto é, aumento da rugosidade de modo uniforme, limpeza das superfícies e a ativação de grupos funcionais superficiais.

6.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS

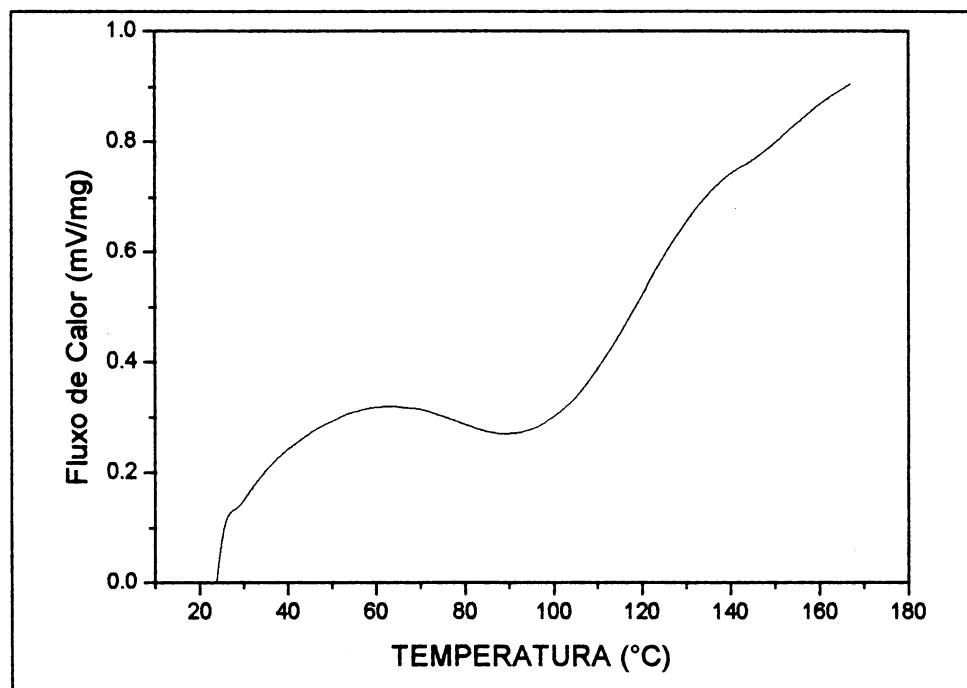
6.5.1 Avaliação por DSC do compósito com fibras não-tratadas

Com a finalidade de avaliar se a cura dos compósitos foi satisfatória ou não, foram realizadas análises de DSC (Figura 6.42). Verificou-se que os compósitos não estavam curados completamente, pois há uma inflexão da curva na região de

80°C. Se a cura fosse completa não haveria inflexão até a região em torno de 150°C.

Os compósitos que não foram completamente curados eram frágeis e absorviam água com muita facilidade, além de apresentarem um alto teor de vazios. No entanto, os compósitos deste trabalho permanecem durante 2 horas sob pressão, na estufa aquecida a 70°C e por mais 1 hora até o completo resfriamento da peça. Assim, acreditava-se que tinha sido atingida a cura limite dos compósitos.

Os compósitos moldados com fibras naturais são mais sensíveis a temperatura, pois podem ocorrer reações de degradação das fibras, provocando o escurecimento do compósito quando o tempo de processamento ultrapassa 6 horas, mesmo nas temperaturas utilizada nesse trabalho (70 a 80°C).



Figuras 6.42-Curva de DSC do compósito fabricado com fibras não-tratadas

6.5.2 Avaliação dos compósitos contendo fibras não-tratadas e tratadas por TG

Foi analisado o comportamento térmico (Figura 6.43) dos compósitos que apresentaram a melhor performance nos ensaios de tração, em comparação com o compósito moldado com as fibras não-tratadas. Os resultados indicam que as alterações foram pouco significativas nos compósitos fabricados nas condições indicadas, até 250 °C. Este fato corrobora os resultados mostrados nas curvas de TG das fibras. Os compósitos sofreram reações de degradação, na mesma faixa de 250°C com perda mássica situada entre 60 e 70%.

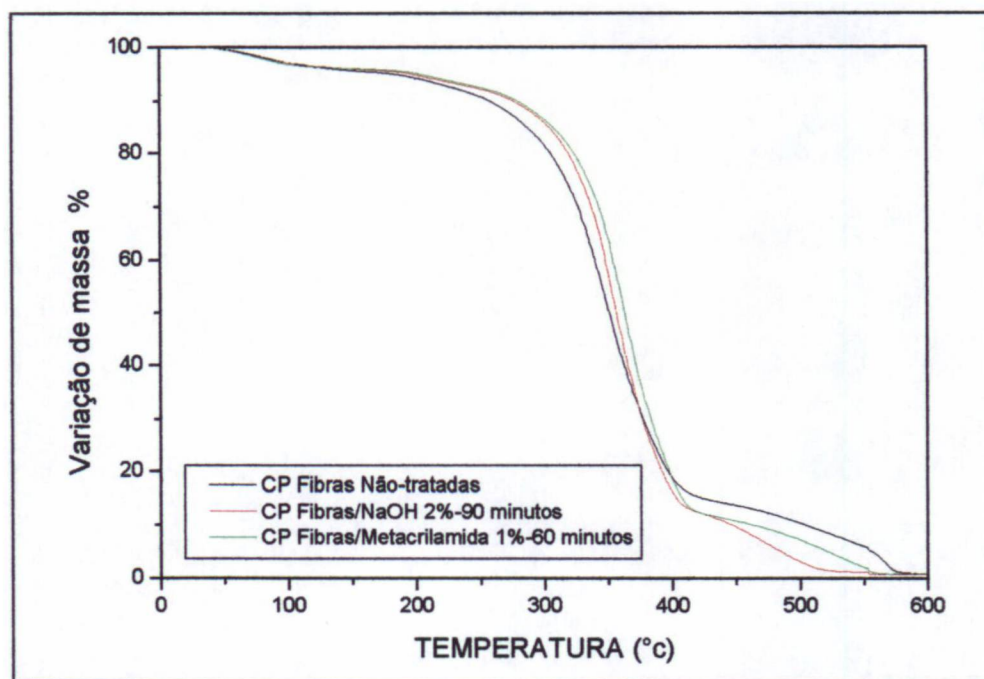


Figura 6.43-Curvas de TG de compósitos fabricados com fibras não-tratadas e tratadas

6.6 Caracterização das Propriedades de Absorção de Água

6.6.1 Absorção de Água

Uma das propriedades importantes de se avaliar em compósitos reforçados por fibras vegetais é a absorção de água, pois poderá limitar o uso do material.

O fato das fibras naturais absorverem água é um dos motivos dos tratamentos superficiais desses materiais. As fibras passam a absorver menos água, favorecendo a adesão com a matriz polimérica.

Foram avaliados neste aspecto os compósitos fabricados com as fibras curtas (com mesmos valores de $%V_f$), não-tratadas e tratadas.

Os resultados dos ensaios de absorção de água são mostrados nas figuras 6.44 a 6.47. Estes resultados mostram que houve um ganho de massa de água pelos compósitos com o tempo de imersão. A alta absorção de água pelos compósitos é um indicativo de problemas no processamento, como a cura incompleta da matriz termorrígida (HULL, 1981; ALBA QUÍMICA, 1988) ou a presença de trincas ou fissuras que podem surgir durante a preparação dos corpos-de-prova ou dos artefatos.

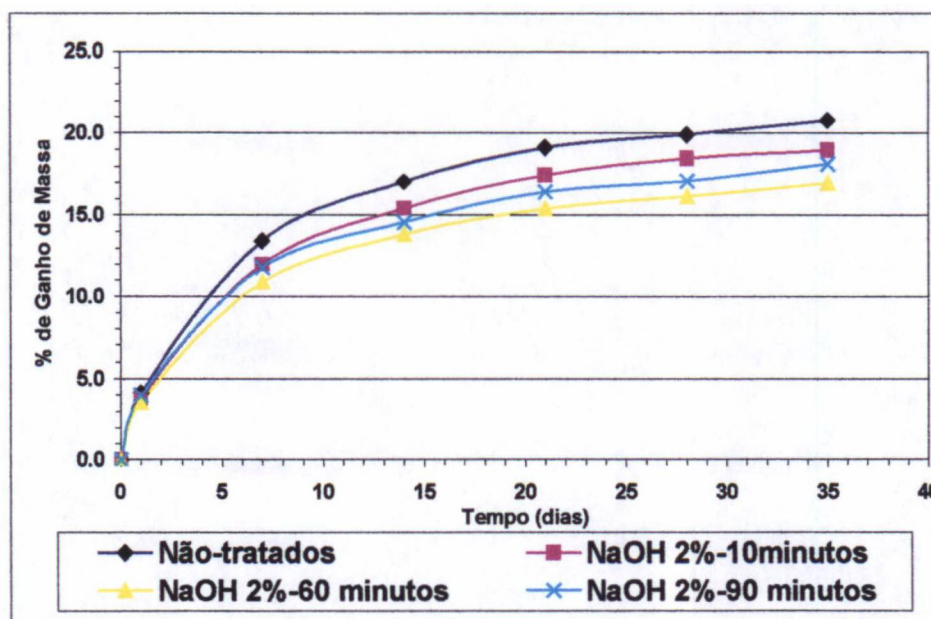


Figura 6.44-Massa de água absorvida versus tempo de ensaio para compósitos com fibras não-tratadas e tratadas NaOH a 2%

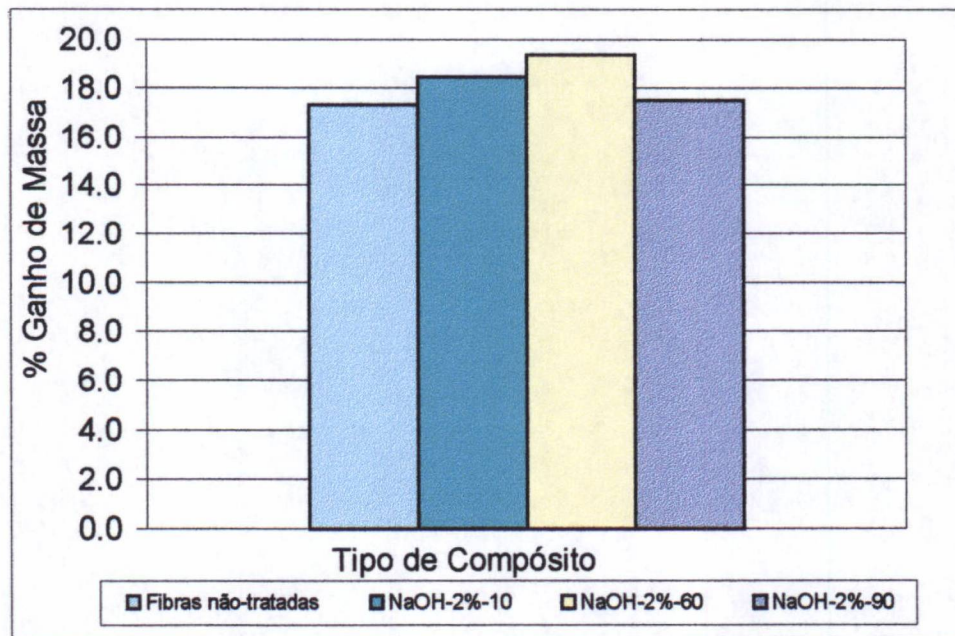


Figura 6.45-Massa de água versus tipo de compósito

Observou-se, durante os ensaios, que nas primeiras 100 horas houve a eliminação de estireno residual presente na resina, detectado por seu odor característico. Verificou-se, também, que a água estava com um aspecto turvo, indicando perda de material solúvel (frações da resina, do estireno residual e outros materiais solúveis presentes nas fibras). A perda de massa solúvel oscilou entre 3 a 5% para todos os compósitos.

O ganho de massa de água dos compósitos fabricados com fibras tratadas com NaOH a 2% nos diferentes tempos oscilaram na faixa de 17,5 a 19,4% e para os fabricados com as fibras tratadas metacrilamida esta variação foi menor, aproximadamente entre 13,0 a 14,5%.

A redução na hidroflicidade das fibras indica que o tratamento com a metacrilamida, nas diferentes concentrações e tempos, foi eficaz nesse aspecto. Em muitos trabalhos foi observada uma diminuição da absorção de água, como é o caso dos compósitos de fibras de Luffa/poliéster, reportados em NAGLIS e D'ALMEIDA (1988), BOYNARD (2000), e com outras fibras tratadas, tais como sisal, coco, juta e rami (BISANDA e ANSELL, 1991; CHAND et al., 1987; JOSEPH et al., 2002; SYDENSTRICKER et al., 2002).

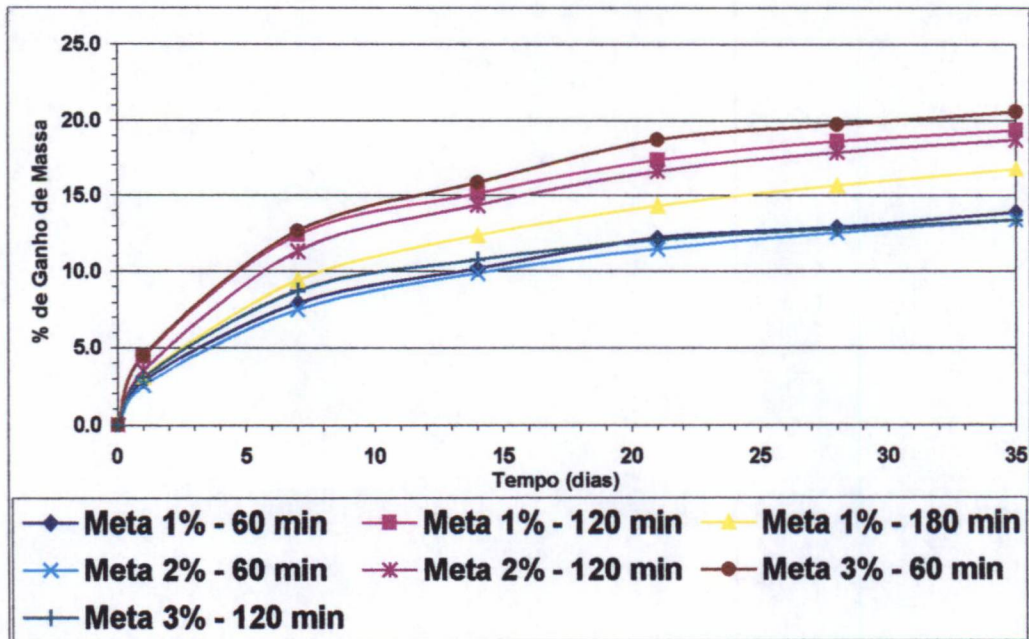


Figura 6.46-Massa de água absorvida *versus* tempo de ensaio para compósitos com fibras tratadas com metacrilamida

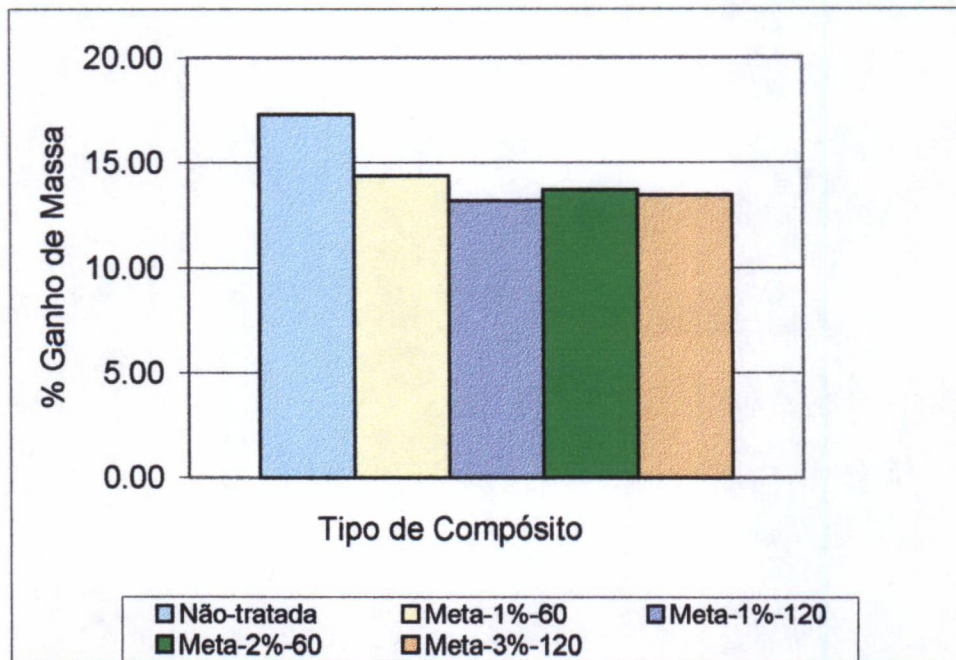


Figura 6.47-Massa de água *versus* tipo de compósito

A absorção de umidade em compósitos pode ser controlada também pela diminuição das frações volumétricas ou mássicas de fibras. Segundo CHAND et al.,(1987) verifica-se um aumento de absorção de umidade em compósitos com o aumento do teor de fibras.

É de se esperar que as fibras com maior grau de cristalinidade absorvam menos água. Além disso, conforme o tratamento químico efetuado, a hidroflicidade das fibras pode ser reduzida, aumentando a resistência dos compósitos à água, isto é, a sua estabilidade dimensional. O aumento da resistência mecânica das fibras, com o decréscimo no teor de umidade pode ser considerado como resultado do fortalecimento e rigidez dos elementos estruturais das fibras como da sua compactação, devido à retração que acompanha à perda de água (Figura 2.6) (WILSON, 1993, citado em KLOCK, 2000).

A absorção de água pelos compósitos aumenta com o tempo de imersão em ambiente 100% úmido. No final de 35 dias os compósitos já estão saturados.

O teor de vazios ou poros influencia a performance dos compósitos em relação à resistência mecânica e a absorção de água. É um indicativo da baixa molhabilidade da matriz sobre as fibras (BISANDA e ANSELL, 1991).

6.7 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA RESINA DE POLIESTER (PI) ORTOFTÁLICO

6.7.1 Calorimetria Diferencial de Varredura-DSC da resina PI

A análise de DSC da resina mostrou que a reação foi satisfatória nas condições de tempo e temperatura estudadas (Figuras 5.2 e 5.3).

Verifica-se que o processo de cura inicia-se em torno na temperatura de 40°C e se estende por 23 minutos, até atingir aproximadamente 150°C. Observa-se também que a cura não é total, fato que pode ser explicado pela presença de bolhas de ar e mesmo água de condensação liberada pelas fibras que fica aprisionada durante as reações, que inibem a cura total (CARRERA, 1988).

6.8 FORMULAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Foram efetuadas várias tentativas de preparação dos compósitos em termos de disposição das luffas (arranjo geométrico), até chegar-se à conclusão, que o modo mais fácil, rápido e menos dispendioso era conseguido usando as fibras curtas, visto que o consumo de reagentes diminuía; e a alta área específica facilitaria o processo de tratamento, tornando as fibras mais homogêneas.

Utilizando as fibras curtas, processadas em moinho Willey, tinha-se na dispersão entre os tamanhos máximos e mínimos de fibras, quando classificados em peneiras conforme descrito em Métodos (vide Figura 5.1). Esses tipos de fibras foram usados na confecção dos compósitos da primeira etapa.

Depois de comparados os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração, uma nova série de compósitos foi preparada com as fibras tratadas que apresentaram melhor desempenho mecânico.

6.9 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

6.9.1 Compósitos com Fibras Curtas

O aspecto visual dos compósitos preparados com fibras curtas é apresentado na Figura 6.48. Pode-se perceber que a cor das fibras tratadas com NaOH a 2% por 90 minutos no compósito é mais escura que do compósito (b), onde as fibras foram tratadas com metacrilamida 3% por 180 minutos. Este fato indica que houve solubilização de matéria colorida, como se vê nos resultados das Tabelas 6.2 e 6.8.

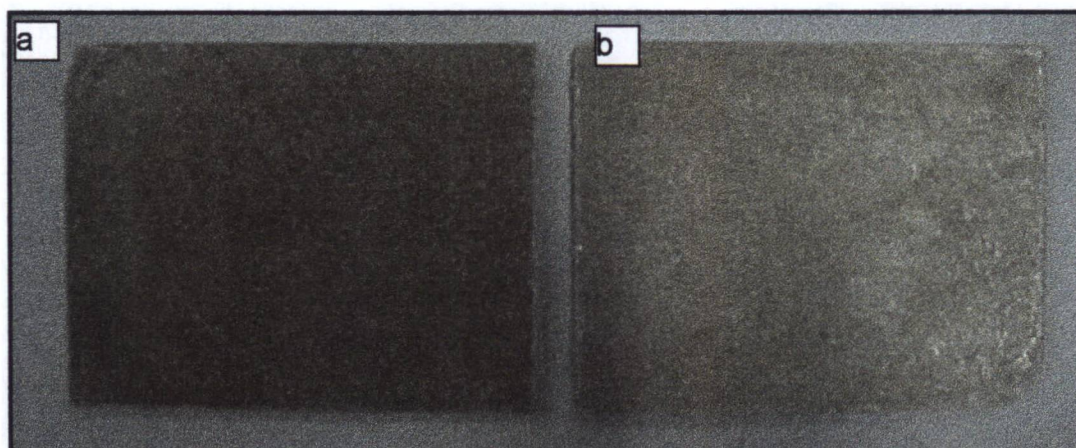


Figura 6.48-Compósitos contendo fibras curtas tratadas: (a) com NaOH a 2% por 90 min (b) com metacrilamida a 1% por 180 min.

6.10 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS

6.10.1 Influência da umidade das fibras no processamento do compósito

A secagem das fibras antes do processamento é um fator muito importante, pois a água contida na superfície das fibras atua como agente de separação na interface fibra-matriz. Além disso, a evaporação de água durante o processo de cura da matriz polimérica provoca o aparecimento de vazios na matriz. Ambos os fenômenos levam a um decréscimo nas propriedades mecânicas dos compósitos, como observado por (GASSAN e BLEDZKI, 1999). Esses autores verificaram que as propriedades mecânicas podem variar em torno de 20% na resistência à tração dos compósitos juta-epóxi com teor de umidade em torno de 10% .

Considerando esses fatores, foram tomados alguns cuidados para evitar a umidade excessiva. As fibras foram previamente secas em estufa, como descrito no item 5.6. Foi verificado através de análises de MEV da superfície de fraturas de compósitos que, mesmo com as fibras secas, havia um alto teor de vazios. A utilização de vácuo durante a preparação dos compósitos provavelmente minimizaria a formação de vazios nos compósitos.

6.10.2 Compósitos com mantas de Luffa

Foram confeccionados, nesta segunda etapa, compósitos usando as esponjas na forma de mantas, pois as suas características de biorientação (NAVARRO, 1991), ser comparado a um material como uma manta, que resultam em compósitos com boas propriedades mecânicas direcionais. A Figura 6.49 mostra o compósito em que se utilizou a luffa sob a forma de manta.

Nesta segunda etapa, optou-se por tratar as mantas com solução aquosa de NaOH a 2% por 90 minutos. Foram preparados compósitos com diferentes frações volumétricas de fibras.

Os compósitos com mantas são mais fáceis de fabricar devido à própria natureza desse material, e não há perda de resina durante o processo.

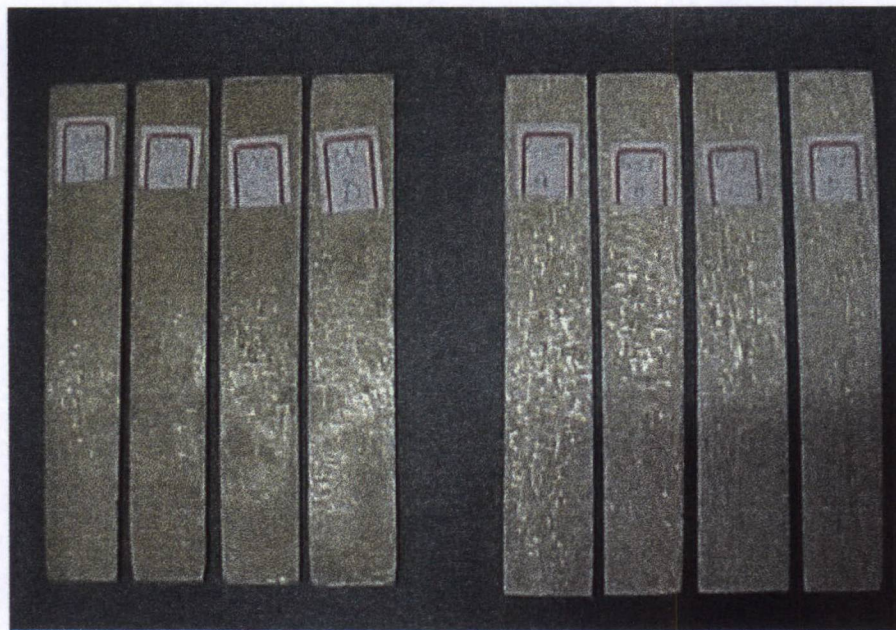


Figura 6.49-Compósitos fabricados com mantas de *Luffa cylindrica*

Os compósitos fabricados com as mantas apresentavam aparência final porosa. Esse problema foi reduzido com a impregnação prévia da resina não formulada nas mantas de Luffa por cerca de 30 minutos, com pressão aproximada de 50 Kg/cm². Em seguida, formulava-se a resina e confeccionavam-se os

compósitos, que se tomaram menos porosos, visto que havia impregnação ideal da resina sobre manta de Luffa.

Os compósitos foram submetidos somente a ensaios de resistência à tração. Observou-se durante esses ensaios, que praticamente todos os corpos-de-prova não chegavam à fratura, tendo que ser interrompido o ensaio com os corpos-de-prova apenas parcialmente rompidos.

Foram observadas variações em relação ao modo de fratura. Os compósitos com mantas apresentam um comportamento de fratura mais controlado. O fenômeno também observado por D'ALMEIDA e BOYNARD, (2000), que afirmam que a fratura foi alterada, do tipo I (fratura frágil) para o tipo III (fratura mais controlada) nos compósitos com mantas, ou seja, os compósitos com mantas possuem um comportamento de fratura mais controlado.

Os resultados dos ensaios de tração para os compósitos com mantas estão ilustrados nas Figuras 6.50 a 6.52.

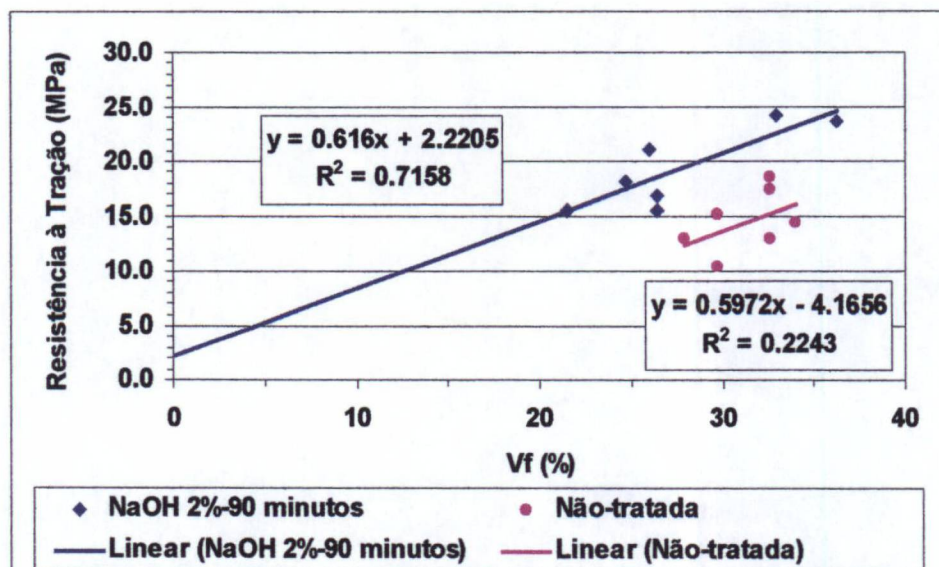


Figura 6.50-Resistência à tração *versus* %V_f para os compósitos fabricados com mantas não-tratadas e tratadas com NaOH a 2% por 90 min.

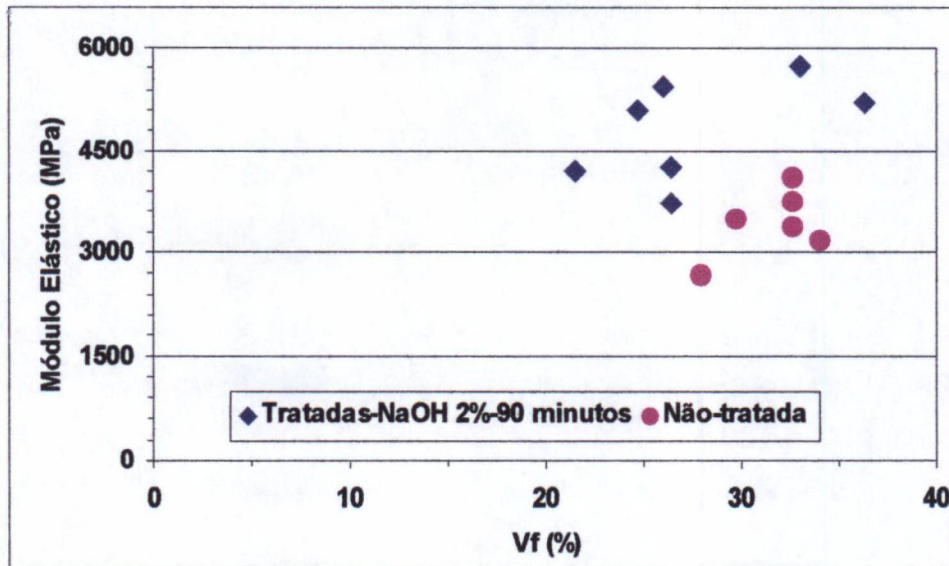


Figura 6.51-Módulo *versus* %V_f para compósitos com fibras não-tratadas e tratadas com NaOH a 2% por 90 min.

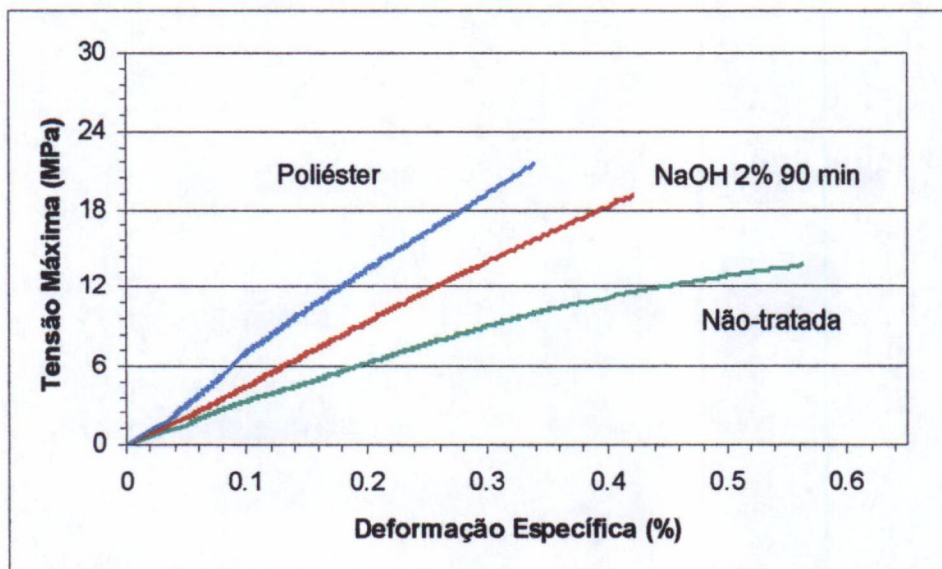


Fig 6.52 -Curva Tensão *versus* Deformação da Matriz e de compósitos com mantas.

De acordo com as Figuras 6.50 a 6.52 verifica-se, que os compósitos fabricados com as mantas tratadas exibiram maior resistência à tração do que os compósitos preparados com as mantas não tratadas. O tratamento com a solução aquosa de NaOH a 2% tomou o material mais homogêneo. Isso pode ser

observado durante a preparação dos compósitos, pela facilidade de impregnação com a resina. O alongamento dos compósitos com as mantas são muito similares, tendo aumentado em relação à matriz, evidenciando que a orientação da estrutura natural da Luffa reduz a fragilidade do material. Além disso, pode ser verificado que o aumento da resistência à tração é proporcional ao aumento da fração volumétrica de fibras. O módulo elástico também foi alterado pelo tratamento químico, tendo aumentado para as fibras tratadas.

CAPÍTULO 7 CONCLUSÕES

1-Espectros de FTIR evidenciaram que os tratamentos químicos realizados nas fibras (exceto metacrilamida 1 e 2%) foram eficazes na modificação superficial de fibras de *Luffa cylindrica*.

2-O índice de cristalinidade das fibras tratadas foi maior do que os das fibras não-tratadas, indicando que os agentes utilizados nos tratamentos causaram pequenas variações na estrutura do material.

3-Compósitos preparados com as fibras de Luffa apresentaram absorção de água equivalente a compósitos preparados com o sisal, juta e rami.

4-O melhor tratamento realizado nas fibras foi com a solução aquosa de NaOH a 2% durante 90 minutos. No entanto, não houve aumento significativo da resistência à tração desses compósitos em relação aos preparados com as fibras não tratadas.

5-Micrografias de MEV evidenciaram a modificação superficial das fibras tratadas.

6-Os tratamentos das fibras com a metacrilamida foram eficientes na diminuição da absorção de água pelos compósitos.

7- Os espectros de ESCA indicam que houve a modificação da superfície das fibras com os tratamentos químicos, corroborando os resultados obtidos por MEV, IR e Raios X.

8- Devido à boa aparência dos compósitos Luffa/poliéster, preparados com fibras curtas, é promissora a sua utilização como painéis decorativos, forros e objetos sem função estrutural.

9- Os compósitos preparados com as mantas tratadas com a solução aquosa de NaOH a 2% por 90 minutos e com valor de V_f 35,3% foram os que apresentaram melhor desempenho em relação às propriedades mecânicas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1-Considerando que os tratamentos químicos realizados nos presente trabalho não foram tão efetivos em termos de imprimir às fibras uma melhor adesão com matriz, sugere-se que sejam exploradas as condições ótimas de concentração, tempo e temperatura para os tratamentos alcalinos, visto que na literatura, a maioria das fibras, que foram ativadas por mercerização, teve seu desempenho mecânico melhorado.

2-Determinar a composição química (hemicelulose separadamente) para as fibras tratadas quimicamente.

3-Realizar medidas de molhabilidade entre fibras e resina, através da técnica do ângulo de contato, medindo o ângulo de espalhamento.

4-Otimizar o processo de fabricação dos compósitos de modo a minimizar a formação de bolhas de ar, quando da mistura catalisador a resina.

5-Otimizar o processo de preparação dos corpos-de-prova, de modo a minimizar a formação de fissura e trincas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L.J.; **Analysis and Performance Of Fiber Composites**. John Wiley & Sons, 1ª Ed., N. York, USA, 1980.

ALLEN, K.W. Some Reflections on Contemporary Views of Theories on Adhesion. **Int. J. Adhesives**. V.13.n.2, April, 1993.

ALBA QUÍMICA. **CRYSTICS - Tecnologia Em Resinas Poliéster**. 1ª Edição, São Paulo, 1988.

AMICO , S.C.; COSTA, T.H.D. , MOCHNAZ, S. Tensile Strength os Sisal Fibers II: Influence of Chemical Treatmet from the Point of View of a Weibull Distribution. ANAIS DO IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR/SEXTO CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Gramado-RS, p. 1541-1544, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Impact Resistence Of Plastics And Eletrical Insulating Materials D 256-84**. Annual Book Of ASTM Standards. Printed in Easton, MD, USA 1996

_____. **Standard Test Methods for Water Absorption Of Plastics D 570 - 95** .Annual Book Of ASTM Standards. Printed in Easton, MD, USA 1996.

_____. **Standard Test Methods For Tensile Properties of Plastics D 638 - 90** . Annual Book Of ASTM Standards. Philadelphia, PA- USA 1990.

_____. **Standard Test Methods for Apparent Density Of Rigid Cellular Plastics D 1622**. Annual Book Of ASTM Standards. Philadelphia, PA- USA 1990.

BAI, S.L.; WU, C.M.L.; MAI, Y-W.; ZENG, H.M. and Li, R.K.Y. Failure Mechanisms of Sisal Fibers In Composites. **Advances Composites Letters**, v.8, n.1, p. 13-17, 1999.

BISANDA, E. T.; ANSELL, M. P. The Effect Of Silane Treatment On The Mechanical And Properties Of Sisal-Epoxy Composites. **Composites Science and Technology**, Elsevier, v.41, p.165-178, 1991.

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

BODIG, J.; JAYNE, B.A. **Mechanics Of Wood and Wood Composites**. Krieger Publ. Comp. Malabar, 1993.

BOENIG, H.V. **Unsaturated Polyesters**. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Techology – Plastics, Resins, Rubbers, Filler**. John Willey & Sons v.6, p 129-167, 1978 .

BOYNARD, C. A e D'ALMEIDA, J. R. M. Evaluation of Towel Gourd As Reinforcement In Composite Materials. In: 2^{end} INTL. SYMP. ON NAT. POLYM AND COMPOSITES- ISNaPol, 1998, Águas de S. Pedro-SP, pp.99-101

BOYNARD, C. A e D'ALMEIDA, J. R. M. Morphological Characterization And Mechanical Behavior Of Sponge Gourd (*Luffa Cylindrica*)-Polyester Composite Materials. **Polym.-Plast. Technol.Eng.**, Marcel Dekker ,v.39(3), p. 489-499 ,2000.

BOYNARD, C. A e D'ALMEIDA, J. R. M. Water Absorption By Sponge Gourd (*Luffa Cylindrica*)-Polyester Composite Material. **Journal Of Materials Science Letters**, Kluwer Acad. Press, v.18, p. 1789-1791, 1999.

BOYNARD, C. A. **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos de Matriz Polimérica Reforçados por Luffa-Cilíndrica**. Campos de Goytacazes, 2000, 70 f. Dissertação (Mestrado em Eng. E Ciências dos Materiais)-Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense—RJ.

BRASIL, M. A. M. **Densidade Básica e Características das Fibras da Madeira de *Eucalyptus Grandis Hill e Maiden* aos 3 Anos de Idade**. Tese (Doutorado), 1976, Universidade Estadual de São Paulo, Piracicaba.

BROWNING, B.L . **The Chemistry of Wodd**. New York, Interscience, 1963.

BUSCLHE-DILLER, G. and ZERONIAN, S.H. Enhancing The Reactivity And Strength Of Cotton Fiber. **Journal Of Applied Polymer Science**, John Wiley, v.45, p. 967-979.1992.

BRIGGS, D. & BEAMSON, G. Primary and Secondary Oxygen-Induced C 1s Binding Energy Shifts in X-ray Photoelectron Spectroscopy of Polymers. **Anal. Chem.** v.64, p.1729-1736, 1992.

BRIGGS, D. & BEAMSON, G. XPS Studies of the Oxygen 1s and 2s Levels in a Wide Range of Functional Polymers.**Anal. Chem.**v. 65, p. 1517-1523, 1993.

CALADO, V.; BARRETO, D.W. e D'ALMEIDA, J. R. M. The Effect Of A Chemical Treatment On The Structure And Morphology Of Coirs Fibers. **Journal Of Materials Science Letters**, Kluwer Acad. Pub., v.19,p. 2151-2153 , 2000.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials Science And Engineering – An Introduction**. John Wiley & Sons, 4ª Ed. N. York, 1997.

CARRERA, L.C.M. **Aspectos Sobre as Estabilidades Fotooxidativa e Hidrolítica das Resinas de Poliéster Insaturada (PI), Visando Suas Futuras Utilizações em Coletores Solares Térmicos.** São Carlos, 1988, 267 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos-SP.

CHAND, N.; ROHATGI, P.K. Adhesion Os Sisal Fiber-Polyester System. **Polymer Communications**, v.27, p.157-158, 1996.

CHAND, N.; VERMA, S.; KHAZANCHI, A.C. SEM and Strength Characteristics Of Acetylates Sisal Fiber. **Journal Of Materials Science Letters**, Champman and Hall, v.8, p. 1307-1309, 1989.

CHAND, N.; VERMA, S.; ROHATGI, P.K. Tensile, Impact And Moisture Studies Of Sisal-polyester Composites. **Tropical Science**. v.27 p. 215-221,1987.

COSTA, F.H.M.M e D'ALMEIDA, J. R. M. Effect Of Water Absorption On The Mechanical Properties Of Sisal And Jute Fiber Composite. **Polym.-Plast. Technol. Eng.**, Marcel Dekker, v.38(5), p. 1081-1094, 1999.

COSTA, T. H.D. S. **Preparação e Caracterização de Compósitos à Base de Polipropileno e Fibras de Madeira.** Rio de Janeiro, 1997, 210 p. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Macromoléculas-IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro-RJ.

COUTINHO, F.M.B.; COSTA, T.H.D.; CARVALHO, D.L. ; GORELOVA, M.M & SANTA MARIA, L.C. Thermal Behaviour os Modofied Wood Fibers. **Polymer TestIng**. V.17, p.299-310, 1998.

COLON, X.; CARRASCO, F. ;PAGÈS, P. & CAÑAVATE, J. Effects of different Treatments on the Interface HDPE/Lignocellulosic Fiber Composites. **Composites Science and Technology**. Elsevier, v.63, p. 161-169, 2003.

D'ALMEIDA, J. R. M. ; BOYNARD, C. A; MONTEIRO, S. N. Effect Of Chemical Treatments On The Surface Morphology Of Sponge Gourd (*Luffa Cylindrica*) Fibers. **Natural Polymers and Composites**. Edited by: L.H.C.Mattoso, Leão, A ;. Frollini, E. Embrapa Inst. Agropecuária. São Carlos, Brasil, p.27-31, 2000.

ENCILOPÉDIA DE PLANTAS BRASILEIRAS. Editora 3, v.1 p.102-103, 1988.

EDWARDS, K.L. An Overview of the Technology of Fiber-Reinforced Plastics for Design Purpose. **Materials and Designer**. V.19, p.1-10, 1998.

FENGEL D.; WEGENER, G. **Wood. Chemistry, Ultrastructures, Reaction**. Walter de Gryter, 2ª Ed.,Munich, 1989.

FOEKEL, C. E. B.; BRASIL, M. A . M. & BARRICHELO, L.E.G. Método para Determinação da Densidade Básica de Cavacos para Coníferas e Folhosas. **O Papel**. v. 32 , n.8, p. 57-61, 1972.

FRANCO. A Desenvolvimento Local Integrado e Sustentável – Dez Consensos. **Proposta**, Rio de Janeiro, n. 78, p. 6-19, Set/Nov, 1998.

FRANZ, G. & BLASCHECK, W. Cellulose.In : **Methods In Plant Biochemistry**. v.2, p.291-322, Academic. Press, 1990

FOLKES,M. J. **Short Fiber Reinforced Thermoplastics**. Reserch Studies Press, 1st Ed. England, 1985

FORLIN, F. e FARIAS, J.A. Considerações sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 12, n.1, p. 1-10, 2002.

FROLLINI , E ; LEÃO, A & MATOSSO, L.H.C. **Natural Polymers and Based Composites**, USP-IQSC/UNESP/EMBRAPA, 1ª Edição São Carlos-SP, 2000.

GARCIA, A.; SPIM, J.A.; SANTOS , C.A .**Ensaio dos Materials**. 1ª Ed.,LTC, Campinas, 1999.

GARBASSI, F.; MORRA, M. & OCCHIELLO, E. **Polymer Surfaces From Physics to Technology**. John Wiley & Sons, 1ª Ed., N. York, 1994.

GASSAN, J. ; BLEZKI, A . K. Alkali Treatment Of Jute Fibers: Relationship Between Structure And Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, Jonh Wiley & Sons, v.71, p. 623-629, 1999.

GUPTA, M.; VERMA, A .; SINGH, B. A note On The Investigation Of Fiber-Matrix Adhesion In Sisal Fiber-Polyester Composites. **Current Science**, v.74, n.25 March 1998.

HAMILTON, W. D. Some Useful Techniques for the Characterization of Adherend Surfaces. **Applied Polym Symposium**. John Wiley & Son, n.19, p. 105-124, 1972.

HIEMENEZ, P. C .; RAJAGOPALAN, R.; **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. 3rd Edition, Marcel Dekker, New York, 1997.

HUA, L.; ZADORECKI, P.; FLODIN, P. Cellulose Fiber-Polyester Composite With Reduced Water Sensitivity (1)- Chemical Treatment And Mechanical Properties. **Polymer Composites**, v.8, n. 3, p.199-202.June, 1987.

HUA, L.; FLODIN, P. Cellulose Fiber-Polyester Composite With Reduced Water Sensitivity (2)- Surface Analysis. **Polymer Composites**, v.8, n. 3, p. 203-207, June 1987

HULL, D. **An Introduction to Composites Materials**. Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, 1st ed. 1981.

IPT. **Celulose e Papel. Tecnologia da Fabricação de Pasta Celulósica**, v.I . 2^a Edição, São Paulo, 1988 .

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L.H. Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados Por Fibras Curtas de Sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Out/Dez, p. 136-141, 1999.

JOSEPH, K., VARGHESE, S.; KALAPRASAD, G.; THOMAS, S.; Influence Of Interfacial Adhesion on The Mechanical Properties and Fracture Behaviour of Short Sisal Fiber Reinforced Polymer Composites. **Eur. Polym. J.** v.32. n.10, p.1243-1250, 1996.

JOSEPH,P.V.; RABELLO,M.S.; MATTOSO, L.H.C.; JOSEPH. K . & THOMAS, S. Environmental Effects on the Degradation Behaviour of Sisal Fiber Reiforced Polypropylene Composites. **Composites Science Adn Technology**. V;62, p.1357-1372, 2002.

KALAPRASAD, G.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.& PAVITRHAN, B, C. Theoretical Modelling Of Tensile Properties of Short Sisal Fiber-reinforced Low-density Polyethylene Composites. **Journal Of Materials Science**, Chapman & Hall, v.32 , p. 4261-4267, 1997.

KINLOCH, A J. **Adhesion and Adhesives: Science and Technology**. Chapman & Hall , N. York, 1987.

KLOCK, U. & MUNIZ, G I B . **Química da Madeira**. Série Didática da FUPEF/PR. 2ª Edição. Curitiba-PR, 1998.

KLOCK, U. **Qualidade da Madeira Juvenil de *Pinnus Maximinoi* H.E. *Moori***.(Tese de Doutorado). Curitiba, 2000 291 p. Engenharia e Tecnologia Florestal. Universidade Federal do Paraná

KOZLOWSKI, R.; MIELENIK, B. New Trends In The Utilisation Of By-Products Of Fiber Crops Residue In Pulp And Paper Industry, Building Engineering, Automotive Industry And Interior Furnishing. **In: Natural Polymers And Composites**. Edited by L.H.C.Matoso et al., Embrapa, São Carlos-SP , p.504-510, 2000.

KATO, K.; UCHIDA, E.; KANG, E-T.; UYAMA, Y & IKADA, Y. Polymer Surface With Graft Chains. **Prog. Polym. Sci.** V. 28, p. 209-259, 2003.

LEÃO, A . L.; CARASCHI, J.C.; TAN, I.H.; KOZLOWSKI, R.; MANYS, S. Fibra de Curauá: Uma Alternativa na Produção de Termoplásticos Reforçados. **Plástico Industrial**, Aranda Editora, n.31, p. 214-229, Mar/2001.

LEÃO, A . L.; CARASCHI, J.C.; TAN, I.H. Curaua Fiber- A Tropical Natural Fibers From Amazon Potential and Applications in Composites. In: Natural Polymers and Agrofibers Based Composites. Eds. Frollini , E.; Leão, A. e Mattoso, L.H.C. UNESP/EMPRABA, São Carlos, p. 257-272, 2000

LI, Y.; MAI, Y-W.; YE, L. Sisal Fiber Its Composites: A Review Of Recent Developments. **Composites Science And Technology**, Elsevier Sci. Ltd. v.60, p. 2037-2055, 2000.

MATTHEWS, F. L. & RAWLINGS, R.D. **Composites Materials: Engineering and Science**. Chapman & Hall, 1ª Ed., London, 1994.

MARCOVICH, N .E.; REBOREDO, M. M. ; ARANGUREM, M. I. Modified Woodflour as Thermoset Fillers II. Thermal Degradation of Woodflours and Composites. **Thermochimica Acta**, 372 , p.45-47, 2001.

MEDINA, J.C **Plantas Fibrosas da Flora Mundial**, Instituto Agronômico de Campinas, p.787-792, 1959.

MOCHNACZ, S.; AMICO, S.C.; SYDENSTRICKER, T.H.D. Caracterização De Fibras de Sisal Para Utilização em Compósitos Poliméricos. Anais do SULMAT 10-14 Set/2002, Joinville–SC

MORRISON, R. & BOYD, R. **Química Orgânica**. Fundação Kaloustre Gulbekian, 7ª Ed., Lisboa, 1981.

MUKHERJEE, P.S.; SATYANARAYANA, K.G. Structure And Properties Of Some Vegetable Fibers. Part 1–Sisal Fiber. **Journal of Materials Science**, Chapman & Hall, v.19, p. 3925-3934, 1984.

NG. T.J. New Opportunities In the Cucurbitaceae. In; J.Janick & J.E. Simon (eds), **New Crops**. Wiley, N, York, p.538-546,1993.

SAHEB, N.D. and JOG, J.P. Natural Fibers Polymer Composites: A Review. **Advances in Polymer Techonoly**, John Wiley & Sons,v.18, n 4, p. 351-363, 1999.

SEM, K.K. & REDDY, S.S. Carbohydrate Analysis of Some Natural Fibers. **Research and Industry**. v.39 (4), p.258-260, 1994.

NAGLIS, M.M.M. e D'ALMEIDA, J. R. M. Análise do Comportamento Mecânico Do Compósito Poliéster-Luffa Cilíndrica. **Anais**. 3º CONGR. BRAS. POLÍMEROS, Rio de Janeiro, p.779-782, 1995.

NAVARRO, R.F.; MEDEIROS, J. ; MARIZ, T.F. Determinação do Conteúdo de Celulose e Lignina em Fibras de Luffa Cilíndrica. **Anais** do I CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, p. 679-681, São Paulo-SP, 5-7 de Nov/1991.

OASHI, M.C.G. Estudo da cadeira produtiva como subsídio para pesquisa e desenvolvimento do agronegócio do sisal na Paraíba. (Tese de Doutorado). Florianópolis, 275 p. Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina;

OGBONNA, J.C.; TOMIYAMA, S. & TANAKA, H. Development of method for Immobilization of Non-flocculating Cells in Luffa (*Luffa cylindrica*) Sponge. **Process Biochemistry**. v.31,n.8,p. 737-744, 1996.

PAIVA, J. M.F.;TRINDADE, W. G. & FROLLINI, E. Compósitos de Matriz Termofixa Fenólica Reforçada com Fibras Vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.170-176-Out/Dez, 1999.

RAMOS, L.P. **Steam Treatment and Enzymatic Hydrolysis of *Eucalyptus viminalis* Labill.** Tese de Doutorado.University of Ottawa, Ottawa, Canadá, 1992.

RAY, D.; SARKAR, B.K.; RANA, A .K. and BOSE, N. R. The Mechanical Properties Of Vinylester Resin Matrix Composites Reinforced With Alkali-Treated Jute Fibers. **Composites Part A: Applied Science And Manufacturig**, Elsevier, 32, p. 119-127, 2001.

ROWELL, R.M.; HAN, J.S ;ROWELL,J.S . Characterization and Factors Effecting Fiber Properties . In **Natural Polymers and Agrofibers Composites**. Edited by E. Frolini et alli, Embrapa-S.Carlos, p. 115-133, 2000.

ROUT, J.; MISRA, M.; TRIPANTHY, S.S., NAYAK, S.K. & MOHANTHY, A.K.. The influence of Fiber Treatment on the Performance of Coir-Polyester Composites. **Composites Science and Techonlogy**. Elsevier, v.61, p.1303-1310, 2001.

SAPIEHA, S.; VERREAULT, M.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.E.; SACHER, E & WERTHEIMER, M.R. X-Ray Photonelectron Study of The Plasma Fluorination of Lignocellulose. **Applied Surface Science**. Elsevier, v. 44, p. 165-169, 1990.

SEYMOUR, R. B & CARRAHER'S, C.E.Jr. **Polymer Chemistry. An Introduction**. Marcel Dekker, 4^a Ed N. York, 1996.

SHELDON, R.P.; **Composite Polumeric Materials**. 1st Edition, Applied Sci. Pub., England, 1982.

SHIRLEY, D.A. Phys.Rev B 5, 4709, 1972.

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

SIBILIA, J.P.; **A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis**. 1st Edition, VCH Publ. New York, 1982.

SINGH, B.; VERMA, A. GUPTA, M. Studies On Adsoptive Interaction Between Natural Fiber And Coupling Agents. **Journal of Applied Polymer Science**, John Wiley & Sons, v.70, p. 1847-1858, 1998.

SINGH, B.; GUPTA, M. and VERMA, A. Influence Of Fiber Surface Treatment On The Properties Of Sisal-Polyester Composites. **Polymer Composites**. v.17, n 6, p. 910-917, 1996.

SINGH, B.; GUPTA, M. and VERMA, A. The Durability of Jute Fibre-reinforced Phenolic Composites. **Composites Science and Technology**. V.6-, p.581-589, 2000.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry. Fundamentals And Applications**, Academic Press,. 2nd Edit. San Diego , 1993.

STEEL, R. G.D & TORRIE, J.H. **Principles And Procedures Of Statistics**. New York. McGraw-Hill Inc, 1969.

TANOBE, V.O.A . ; AMICO, S.C.: SYDENSTRICKER, T.H.D., Caracterização De Compósitos De Matriz Poliéster Reforçados Por Fibras de Luffa Cilíndrica. **Anais do II COBEF, 18-21 Maio de 2003, Uberlândia-MG**

TANOBE, V.O.A ; AMICO, S.C.: SYDENSTRICKER, T.H.D., Influência Dos Tratamentos Químicos Nas Propriedades Físico-Químicas Das Esponjas de Luffa Cilíndrica. **Anais do XV CBECIMAT, 9-13 Novembro. 2002, Natal-RN**

TAPPI. Test Methods 1994-1995 . TAPPI Press. Atlanta USA, 1994

TITA, S.P.S; PAIVA, J.M.F.; FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos; Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, n. 4, p.228-239 , 2000.

TÓTH, A. ; FAIX, O. ; RACHOR, G. ; BERTÓTI, I. & SZÉKELY, T. ESCA (XPS) Study on Light-induced Yellowing Thermomechanical and Chemothermomechanical pulps. **Applied Surfaces Science**. Elsevier, v. 72, p. 200-213, 1993.

VALADEZ-GONZALEZ, A.; CERVANTES-UC, J.M.; OLAYO, R.; HERRERA-FRANCO, P.J. Effect On Fiber Surface Treatment on The Fiber-Matrix Bond Strength Of Natural Fiber Reinforced Composites. **Composites. Part B: Engineering**, Elsevier Sci. Ltd.v.30, p. 309-320, 1999.

WILLIAMS, J.W.; SHANG, S.W and SACKS, M.D. Quantitative Studies Of Adhesion On The Mechanical And Physical Of Polymer Composites. Material Reserch Society Symp. Proc.v. 119, Adhesion in Solids. Edites By MATTOX , D. M et al. MRS, Nevada,USA, p.17-1988.

YOUNG, R.A. **Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications**. In LEÃO, A.L; CARVALHO, F.X and FROLINI, E. Eds. Lognocellulosic-Plastic Composites, São Paulo, USP & UNESP, p1-21,1997.

ZAFEIROPOULUS, N. E.; WILLIAMS, D.R.; BAILLIE, C. A. & MATTTHEWS, F. L. Engineering and Characterisation of the interface in Flax Fiber/Popypropylene Composites Materials. Part I. Development and Investigation on Surface Treatments.**Composites: Part A** . Elsevier, v.33, p. 1083-1093, 2002.