

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

MICHEL PICAÑO OLIVIERA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DOS
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR FIBRAS
DE BUCHA**

**Rio de Janeiro
2013**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MICHEL PICANÇO OLIVIERA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS
POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR FIBRAS DE BUCHA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof. Sergio Neves Monteiro- Ph.D.

Co-Orientador: Prof. Luís Henrique Leme Louro- Ph.D.

Rio de Janeiro

2013

C 2013

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.112 Oliveira, Michel Picanço

O48m Propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos poliméricos reforçados por fibras de bucha / Michel Picanço Oliveira, orientado por Luis H. L. Louro. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2013.

95p. : il

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2013.

1. Ciência dos materiais – teses e dissertações 2. Compósitos dos materiais. 3. Microscopia eletrônica I. Louro, Luis H. L. II. Título. III. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MICHEL PICANÇO OLIVEIRA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS
POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR FIBRAS DE BUCHA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Sergio Neves Monteiro – Ph.D.

Coorientador: Prof. Luís Henrique Leme Louro – Ph.D.

Aprovada em 04 de dezembro de 2013 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Sergio Neves Monteiro – Ph.D. do IME - Presidente

Prof. Luís Henrique Leme Louro – Ph.D. do IME

Prof. Ricardo Pondé Weber – D.C. do IME

Prof. Frederico Muylaert Margem – D.C. da UENF

Rio de Janeiro

2013

Dedico este trabalho aos meus pais José e Claudioncia, ao meu irmão Rafael, a minha família e amigos que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando para superar cada dificuldade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Deus, pois somente a Ele deve ser dada toda honra e glória, pois sei que a mão dele esteve sobre mim em todos os momentos.

Ao meu orientador Sergio Neves e ao meu coorientador Luís Henrique Louro por todo apoio e pelos grandes ensinamentos que levarei por toda vida, e ao grupo GR.Com.

Aos professores, técnicos e funcionários do IME pelos ensinamentos e dedicação ao exercerem suas atividades, sem os quais não chegaria até aqui.

A meus pais que se esforçaram ao máximo para que eu chegasse até aqui, essa vitória é tão minha quanto deles, agradeço a Deus por ter me dado pais com tanta garra e força.

Ao meu irmão que sempre esteve ao meu lado, pelo seus conselhos e principalmente pela sua amizade.

A minha namorada e amiga Kamilla, pela força e o apoio que tem me dado a cada dia.

A Verônica Scarpini por todo apoio, parceria, amizade e ensinamentos.

A toda a banca examinadora, por ter aceitado o convite, e por toda contribuição ao trabalho.

A professora Ana Lucia (UENF), por todo apoio e ensinamentos, por sua compreensão sem a qual não poderia estar concluindo este trabalho neste momento.

Aos meus amigos, que aqui não citarei nomes, pois certamente seria injusto com alguns, muitas vezes foi ao lado de vocês que consegui forças para lutar e superar os desafios que a mim foram propostos.

Logic will get you from A to B. Imagination will take you
everywhere”

Albert Einstein

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	09
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE EQUAÇÕES.....	13
LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	14
LISTAS DE SIGLAS.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 Fibras naturais.....	22
2.1.1 Estrutura física das fibras vegetais.....	25
2.1.2 Fibra de bucha e seus compósitos.....	27
2.2. Resinas poliméricas.....	30
2.2.1 Resina poliéster.....	30
2.3. Materiais compósitos reforçados por fibras.....	32
2.3.1 Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais.....	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 Materiais Utilizados.....	39
3.2 Caracterização das fibras.....	40
3.2.1 Histograma da Variação Diametral das Fibras de Bucha.....	40
3.2.2 Relação Entre a Densidade e os Diâmetros das Fibra de Bucha.....	40
3.2.3 Ensaio Mecânicos das Fibras.....	41
3.2.3.1 Ensaio de escorregamento das fibras (pullout).....	41
3.3 Caracterização dos compósitos.....	45
3.3.1 Preparação dos compósitos.....	45
3.3.2 Ensaio de Tração dos Compósitos.....	45
3.3.3 Ensaio de Impacto de Izod.....	47
3.4 Ensaio Térmicos.....	48

3.4.1	TG/DTG.....	48
3.4.2	DSC.....	49
3.4.3	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	50
3.5	Caracterização Morfológica por MEV.....	51
3.6	Teor de Gel.....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
4.1	Análise diametral das fibras de bucha.....	54
4.2	Estudo da densidade com a variação do diâmetro das fibras.....	56
4.3	Ensaio de tração das fibras para os diferentes intervalos de diâmetros.....	61
4.4	Ensaio de Pullout.....	66
4.5	Ensaio de tração nos compósitos.....	68
4.6	Ensaio de impacto Izod.....	74
4.7	TG e DTG.....	76
4.8	DSC.....	78
4.9	DMA.....	81
4.10	Teor de Gel.....	85
5	CONCLUSÕES.....	86
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
7	APÊNDICE.....	92
7.1	Ensaio realizado com Monômero de Estireno.....	92
7.2	Ensaio realizado com Tetrahidrofurano (THF).....	94

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG 1.1 Bucha, <i>Luffa cylindrica</i> (TAJAGROPRODUCTS, 2013).	20
FIG 2.1 Modelo das moléculas interligadas de celulose (PORTELA, et al 2009).	23
FIG 2.2 Representação de uma fibra-celular onde estão presentes as paredes primárias, secundárias, terciárias, e suas constituições, o lúmen e o ângulo espiral (BLEDZKI e GASSAN, 1999).	26
FIG 2.3 Microfibrilas constituída de porções cristalinas, as micelas, que são formadas por segmentos de moléculas de celulose ordenadas (BLEDZKI e CASSAN, 1999).	26
FIG 2.4 Modelo para descrição da rigidez da fibra adaptado de (BLEDZKI e GASSAN, 1999). (a) Camadas em uma visualização em 3D, (b) Camadas projetadas em uma exibição 2D.	27
FIG 2.5 Fibra de bucha (<i>Luffa Cylindrica</i> ,) com aumento de 100x.	28
FIG 2.6 Plantação de bucha (LILLIVERDI, 2013).	29
FIG 2.7 Corpos de prova de compósitos de poliéster reforçados com 0 %, 20 %, 30 % e 40 % em volume de bucha vegetal, rompidos à tração (SILVA e MOTTA, 2012).	29
FIG 2.8 Processo de cura de uma resina poliéster (SILAEX, 2013).	31
FIG 2.9 Monômero de poliéster do tipo ortoftálica.	32
FIG 2.10 O padrão de deformação na matriz que está envolvendo uma fibra submetida a uma carga (CALLISTER, 2007).	33
FIG 2.11 Representação esquemática da interface formada entre a fibra e a matriz. (a) interface ideal, (b) interface real.	37
FIG 3.1 Fibras de bucha.	39
FIG 3.2 Esquema dos corpos de prova utilizado no ensaio de pullout, onde L (comprimento do embutimento) variou de 1 a 10 mm (MONTEIRO, 2006).	42
FIG 3.3 Minitom utilizado para cortar as capsulas utilizadas no ensaio de pullout.	42
FIG 3.4 Máquina de Ensaio Universal Instron modelo 5582.	43
FIG 3.5 Garras de fixação de amostras.	44
FIG 3.6 Esquema do ensaio de tração nas fibras.	44
FIG 3.7 Compósitos com 20% em volume de fibras de bucha.	46
FIG 3.8 Corpo de prova de tração para os compósitos.	46

FIG 3.9 Equipamento de ensaio de Izod (a) e esquema do corpo de prova (b).	47
FIG 3.10 Equipamento de análise térmica: (a) TGA / DTG.....	49
FIG 3.11 Equipamento de análise térmica DSC.	50
FIG 3.12 Equipamento de DMA TA Instruments, modelo Q800.....	51
FIG 3.13 Microscópio eletrônico de varredura.	52
FIG 3.14 Determinação do teor de gel.....	52
FIG 4.1 Histograma do número de fibras em relação aos intervalos de diâmetro.....	54
FIG 4.2 Histograma do número de fibras em relação aos intervalos de comprimento.....	55
FIG 4.3 Gráficos de probabilidade de Weibull para a tensão máxima em tração para os diferentes intervalos de diâmetro equivalente de fibras de bucha.	57
FIG 4.4 Gráfico da dependência de massa específica da fibra de bucha em relação ao diâmetro.	58
FIG 4.5 Relação entre a densidade característica e o diâmetro das fibras de bucha.....	59
FIG 4.6 Gráfico da massa específica versus inverso do diâmetro e aproximação linear dos seus pontos.....	59
FIG 4.7 Micrografias obtidas por MEV da bucha vegetal. (a) bucha fina, aumento: 100 x. (b) bucha fina, aumento 1.000 x.....	60
FIG 4.8 Micrografias obtidas por MEV da bucha vegetal. (a) bucha grossa, aumento: 100 x. (b) bucha grossa, aumento 1.000 x.	61
FIG 4.9 Gráficos de Weibull da tensão característica de cada um dos intervalos.	63
FIG 4.10 Tensão máxima para cada intervalo de diâmetro das fibras de bucha.	64
FIG 4.11 Tensão característica para cada intervalo de diâmetro da fibra de bucha.	64
FIG 4.12 Ajuste linear da tensão característica com o inverso do diâmetro das fibras de bucha.....	65
FIG 4.13 Micrografia de uma fibra de bucha, mostrando a existência de microfibrilas.	66
FIG 4.14 Exemplos de gráficos de tensão de deformação da fibra de bucha.	66
FIG 4.15 Gráfico da tensão de pullout da fibra de bucha/matriz poliéster.	67
FIG 4.16 Resistência a tração dos compósitos de poliéster/fibras de bucha.	69
FIG 4.17 Valor teórico e valor real obtido no ensaio de tração dos compósitos.	70
FIG 4.18 Módulo de elasticidade real e teórico dos compósitos de fibras de bucha em matriz poliéster.....	71

FIG 4.19 Gráficos relacionando tensão e deformação obtidos nos ensaios de tração nos compósitos, (a) poliéster, (b) 10% em volume de bucha, (c) 20% em volume de bucha, (d) 30% em volume de bucha, (e) poliéster tratado termicamente, (f) 30% em volume de bucha tratado termicamente.	73
FIG 4.20 Energia de impacto Izod versus fração volumétrica de fibra de bucha nos compósitos.	75
FIG 4.21 Micrografia da superfície de fratura do ensaio de impacto izod.	76
FIG 4.22 Análise termogravimétrica da fibra de bucha.	77
FIG 4.23 Termograma do poliéster e de seus compósitos reforçados por fibras de bucha.	77
FIG 4.24 DSC resina poliéster.	79
FIG 4.25 Resina poliéster com 10% de bucha.	79
FIG 4.26 Compósito com 20% de bucha.	80
FIG 4.27 Compósito com 30% de bucha.	80
FIG 4.28 DMA- módulo de armazenamento.	82
FIG 4.29 DMA – modulo de perda.	83
FIG 4.30 DMA – tan δ	83
FIG 0.1 Esquema montado para realização do ensaio de Teor de Gel.	93
FIG 0.2 solução de cloreto de cobre e THF.	94
FIG 0.3 Coluna de alumina básica grau I, para purificação de THF.	95

LISTA DE TABELAS

TAB 2.1 Constituição básica de algumas fibras vegetais, adaptada de (TANOBE, et al, 2005 e BLEDZKI e GASSAN, 1999).	22
TAB 2.2 Conteúdo médio de celulose em plantas (PORTELA, et al 2009).	23
TAB 2.3 Alguns exemplos de resinas poliéster (SILAEX, 2013).	31
TAB 4.1 Densidade média e característica para cada intervalo de diâmetro das fibras de bucha.	56
TAB 4.2 Valores de tensão máxima e tensão característica de Weibull.	62
TAB 4.3 Resistência a tração para compósitos de bucha/poliéster.	68
TAB 4.4 Módulo de elasticidade dos compósitos de poliéster/fibras de bucha.	71
TAB 4.5 Resistência e módulo de elasticidade dos compósitos de poliéster/fibras de bucha.	72
TAB 4.6 Energia de impacto Izod para os compósitos de poliéster/fibras de bucha.	74
TAB 4.7 Temperaturas medias da Tg, dos ensaios DSC.	78
TAB 4.8 Temperaturas da Tg, dos ensaios de DMA e DSC.	85

LISTA DE EQUAÇÕES

EQ 2.1 Comprimento crítico das fibras.....	33
EQ 2.2 Resistência teórica dos compósitos reforçados por fibras.	34
EQ 2.3 Módulo de elasticidade teórico dos compósitos reforçados por fibras.	34
EQ 3.1 Volume das fibras.	40
EQ 3.2 Densidade das fibras, (massa específica).....	41
EQ 4.1 Aproximação linear da relação entre massa e diâmetro.....	60
EQ 4.2 Aproximação linear da relação de tensão característica com o inverso do diâmetro.	65
EQ 4.3 da reta crescente do gráfico da tensão de pullout da fibra de bucha/matriz poliéster.....	67
EQ 4.4 Comprimento crítico de fibras embutidas, de acordo com Callister 2007.....	68
EQ 4.5 Tensão máxima dos compósitos com fibras alinhadas.	69
EQ 4.6 Módulo de elasticidade E.....	70
EQ 4.7 Módulo de elasticidade de compósitos reforçados por fibras contínuas.....	71
EQ 4.8 Energia absorvia em impacto Izod.....	75
EQ 0.1 Determinação do teor de gel.	92

LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

d	–	Diâmetro médio das fibras
DMA	–	Análise dinâmico mecânica
DSC	–	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	–	Análise termogravimétrica derivada
E_c	–	Módulo de elasticidade do compósito
E_f	–	Módulo de elasticidade das fibras de bucha
E_m	–	Módulo de elasticidade da matriz poliéster
l_c	–	Comprimento crítico
l_m	–	Comprimento médio
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
R	–	Raio
R^2	–	Parâmetro de Weibull que indica a qualidade
TG	–	Termogravimétrica
V_f	–	Fração volumétrica das fibras
V_m	–	Fração volumétrica da matriz

SÍMBOLOS

B	–	Módulo de Weibull
Θ	–	Parâmetro característico de Weibull
Σ	–	Limite de resistência a tração da fibra
T	–	Resistência ao cisalhamento da ligação fibra/matriz
π	–	Pi (3,592)
ρ	–	Densidade

LISTAS DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
ISSO	International Organization for Standardization
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

RESUMO

Existe uma tendência do aumento da utilização de materiais que, além de baixo custo, possam ser ambientalmente corretos. Devido aos possíveis efeitos do aquecimento global, alguns novos materiais, que não degradem o meio ambiente, estão sendo estudados, neste contexto. Muitas fibras lignocelulósicas vêm ganhando espaço, sobretudo, quando utilizadas como reforço em compósitos poliméricos. A bucha, (*Luffa cylindrica*), é uma importante planta encontrada em grande parte do Brasil, em muita abundância, cujas fibras apresentam vantagens técnicas, econômicas e ambientais. Os compósitos investigados nesse trabalho combinam tais vantagens com as propriedades da resina poliéster. Os compósitos de poliéster reforçados com fibras naturais, de bucha, estão sendo estudados como possíveis substitutos dos produtos de madeira e dos compósitos de fibras sintéticas. Para a viabilização das aplicações para compósitos de fibras de bucha, o principal objetivo desta dissertação será dar continuidade ao estudo das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de matriz de poliéster reforçadas com fibras de Bucha. As propriedades mecânicas estudadas foram; o módulo de elasticidade, resistência máxima em tração, tanto das fibras quanto dos compósitos, a tenacidade dos compósitos e avaliação da influência do diâmetro da fibra nas suas propriedades. Foram realizados ensaios térmicos, para avaliação de algumas propriedades. No ensaio de TG e DTG obteve-se informações viscoelásticas, através das curvas de aquecimento. Utilizando a calorimetria exploratória diferencial DSC, e algumas características térmicas e mecânicas com a análise de DMA foram obtidos parâmetros térmicos. Tanto as fibras quanto os compósitos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, (MEV), com o objetivo de avaliar a superfície de fratura dos compósitos e os defeitos superficiais das fibras. Através do ensaio de tração nas fibras observou-se que, com a diminuição do diâmetro, existe uma tendência ao aumento do módulo de elasticidade e da resistência máxima em tração das fibras de bucha. A análise térmica de TG mostrou que as fibras de bucha são estáveis termicamente até 225°C. Com os ensaios mecânicos realizados nos compósitos pode-se perceber que com o incremento de fibras de bucha, as propriedades como resistência máxima em tração e tenacidade em fratura sobre impacto aumentam significativamente. A análise de DMA mostrou que as fibras aumentam a rigidez do compósito e por outro lado diminuem a temperatura de transição vítrea do polímero. A análise do teor de gel não apresentou resultados conclusivos.

Palavras-chave: Fibras naturais, bucha, compósitos, poliéster, *Luffa cylindrica*.

ABSTRACT

There is currently a worldwide increasing tendency to use materials that are not only inexpensive but also environmentally correct. This is due to possible effects of global warming in association with materials that do not deteriorate the environment. In this respect, many lignocellulosic fibers are gaining attention, specially when applied as polymer composite reinforcement. The sponge gourd (*Luffa cylindrica*) is an abundant plant native of many regions of Brazil whose fibers present technical, economical and environmental advantages. In this dissertation, the advantages of the sponge gourd fibers were combined with those of the polyester resin to fabricate composites. These polyester composites were studied as possible substitutes for wooden products and synthetic fiber composites. For this purpose the sponge gourd fiber reinforced polyester matrix composites need to have both mechanical and thermal properties. Therefore the main objective of this dissertation is to continue the investigation that has already been carried out on these properties. The mechanical properties investigated were: the modulus of elasticity, tensile strength and the evaluation of the influence of fiber diameter on the mechanical strength. Thermogravimetric test related to the TG and DTG curves with temperature as well as differential scanning calorimetric, DSC and dynamic mechanical analysis, DMA, were also performed. Both the fibers and the composites were analysed by scanning electron microscopy (SEM) to evaluate the fracture surface and the surface defects. The fibers tensile test showed an increase in the elastic modulus and the maximum strength with decreasing fiber diameter. The TG/DTG curves showed that the fibers are thermally stable up to 225°C. The mechanical test revealed that increasing the amount of sponge gourd fibers both the strength and the impact toughness significantly increase. The DMA analysis indicated that the fibers increase the composites viscoelastic rigidity by decrease the polymeric matrix glass transition temperature. The gel content analysis failed to present conclusive results.

Keywords: Lignocellulosic fibers, sponge gourd fiber, composites, polyester resin, *Luffa cylindrica*.

OBJETIVO

OBJETIVO GERAL

Esta dissertação tem como objetivo geral desenvolver compósitos reforçados com fibras contínuas e preferencialmente alinhadas, utilizando a manta natural formada pelas fibras internas de bucha. Este objetivo difere dos trabalhos encontrados até agora, que são, em sua maioria, formados por fibras curtas e aleatórias ou por fibras alinhadas. A grande vantagem de se trabalhar com a manta natural é diminuir a mão de obra na retirada das fibras, o que é um fator relevante para aplicação industrial. Os compósitos e as fibras serão analisados e caracterizados estruturalmente, bem como suas propriedades térmicas e mecânicas, determinadas através de ensaios específicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- **Caracterizar a fibra de bucha.**
- Construção do histograma com a variação diametral das fibras de Bucha.
- Avaliação das propriedades mecânicas das fibras, divididas pelos intervalos de diâmetros.
- Caracterização microestrutural por MEV e microscopia ótica.
- **Caracterizar os Compósitos.**
- Produção de amostras de compósitos reforçados com diferentes frações volumétricas de fibras.
- Produção de compósitos com fibras selecionadas na fração em volume que alcançou maior resistência a tração.
- Avaliação das propriedades mecânicas.
- Avaliação das propriedades físicas através dos ensaios de, TG/DTG, DSC e DMA.
- Análise da microestrutura dos compósitos de fibras de Bucha através de MEV.

1 INTRODUÇÃO

A degradação ambiental já é tema de discussões há muito tempo. Em 1972 na Conferência da ONU, ocorrida em Estocolmo, foi criada a idéia de desenvolvimento sustentável. Na Agenda 21, em 1992, essas discussões voltaram a ocorrer em escala mundial, (FRANCO 1998). O reaproveitamento de resíduos e a utilização de materiais com baixo custo e baixo consumo de energia, são algumas das alternativas discutidas que contribuem para a sustentabilidade (NETO, et al 2007).

Devido ao forte apelo ambiental, as empresas estão cada vez mais buscando se adequar às normas ambientais, como a ISO14000. Essas normas ainda não são exigências do mercado nacional, porém com a população cada vez mais conscientizada sobre o desenvolvimento sustentável, as empresas procuram atender suas exigências para alcançarem maior nicho de mercado (FORLIN e FARIAS, 2002).

A utilização de materiais renováveis e biodegradáveis são algumas das opções para melhorar a qualidade de vida em nosso planeta. Entre os diversos recursos naturais estão os materiais lignocelulósicos, dos quais cerca de 2,5 bilhões de toneladas estão disponíveis em nosso planeta, e têm sido usados desde 6000 a.C. (KOZLOWSKI, et al 2004). As fibras lignocelulósicas estão disponíveis em muitos desses materiais, que são chamados também de fibras naturais ou fibras vegetais. O Brasil é grande produtor, assumindo uma posição única entre países sul-americanos, tendo uma área de aproximadamente 8,5 milhões de km², dos quais cerca de 6% são terras aráveis, 22% pastagens permanentes e 58% florestas e bosques (SATYANARAYANA, et al 2005). O país também é privilegiado geograficamente por possuir condições climáticas excepcionais e solo fértil para o cultivo de uma grande variedade de espécies de plantas (SATYANARAYANA, et al 2005).

A utilização de fibras naturais, como reforço para compósitos poliméricos substituindo fibras sintéticas, especialmente fibras de vidro, vem crescendo nas últimas décadas para diferentes setores industriais, tais como embalagens, automóveis e até mesmo no setor da construção (WAMBUA, et al 2003). Isto é devido, principalmente, às suas características únicas, como abundância, biodegradabilidade, baixa densidade, natureza não tóxica, menos abrasividade aos equipamentos de transformação e propriedades mecânicas úteis, bem como baixo custo (MONTEIRO, et al 2009).

Existe uma tentativa de utilizar compósitos com fibras naturais no lugar da fibra de vidro, principalmente em aplicações não estruturais. Na indústria automobilística,

componentes, (anteriormente feitos com compósitos de fibra de vidro) estão sendo fabricados com compósitos de fibras naturais (WAMBUA, et al 2003).

Desde a metade do século passado, compósitos de fibras carbono, fibras de poliaramida e fibra de vidro passaram a dominar o setor aeroespacial, construção civil, automotivo e das indústrias desportivas. As fibras de vidro são as mais utilizadas para reforçar plásticos devido ao seu baixo custo (em comparação com poliaramida e carbono) além de apresentarem propriedades mecânicas razoavelmente boas. No entanto, essas fibras têm graves inconvenientes, comparativamente com as fibras naturais, principalmente os aspectos ambientais. A produção dióxido de carbono nulo em fibras naturais é particularmente atraente (WAMBUA, et al 2003).

Um exemplo de fibra vegetal que está sendo usada é a fibra de bucha, extraída do fruto da bucha, (*Luffa cylindrica*), com boas propriedades mecânicas, sobretudo com a utilização de fibras com diâmetros menores (MONTEIRO, et al 2013). A FIG 1.1 mostra uma bucha já seca.



FIG 1.1 Bucha, *Luffa cylindrica* (TAJAGROPRODUCTS, 2013).

Neste contexto, a proposta do presente trabalho é determinar as principais características físicas, mecânicas da fibra de bucha, assim como seus compositores, sendo utilizada como matriz a resina poliéster. As fibras e os compósitos serão ensaiados em tração, por uma

máquina de ensaio universal Instron modelo 5582, os resultados serão analisados através da estatística de Weibull. Os compósitos serão ensaiados em impacto Izod, utilizando um pêndulo instrumentado PANTEC. As fibras e os compósitos serão caracterizados morfológicamente, antes e depois dos ensaios mecânicos através do MEV. Serão feitos os seguintes ensaios térmicos: DMA, TGA/DTG e DSC. Além disto serão realizados experimentos para determinação do teor de gel dos compósitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FIBRAS NATURAIS

Fibras retiradas do caule, das folhas, dos frutos e das sementes das plantas, são consideradas fibras vegetais (THOMAS et al, 2011). As fibras vegetais são chamadas de lignocelulósicas por terem constituição básica de celulose, hemicelulose, lignina além de quantidades de pectina, sais inorgânicos, substâncias nitrogenadas, corantes naturais, que são incluídos no que se denomina de fração de solúveis. Na TAB 2.1 tem-se a composição de algumas fibras vegetais. Estudos mostram que as condições climáticas, idade e o processo de nutrição digestiva influenciam não só a estrutura da fibra vegetal, mas também a sua composição química (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

TAB 2.1 Constituição básica de algumas fibras vegetais, adaptada de (TANOBE, et al, 2005 e BLEDZKI e GASSAN, 1999).

	Bucha	Juta	Linho	Rami	Sisal	Algodão
Celulose (%)	62,0	64,4	64,1	68,6	65,8	81,7
Hemicelulose (%)	9,4	12,0	16,7	13,1	12,0	3,8
Pectina (%)	3,2	0,2	1,8	1,9	0,8	2,7
Lignina (%)	11,2	11,8	2,0	0,6	9,9	-
Solúvel a água (%)	1,7	1,1	3,9	5,5	1,2	1,0
Cera (%)	-	0,5	1,5	0,3	0,3	0,6
Água (%)	10	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Outros (%)	2,5	-	-	-	-	0,2

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (β -D-glicose), cuja cadeias se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero de cadeia linear. Classificado como polissacarídeo ou carboidrato, a celulose é o

componente essencial de todas as plantas. Como polímero natural a celulose existente em grande abundância, possui fortes ligações de hidrogênio sendo altamente hidrofílica (AGARWAL E BROUTMAN, 1999).

A FIG 2.1 apresenta o modelo das moléculas de celulose lineares com forte tendência de formar pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. Os feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas onde regiões altamente ordenadas (cristalinas) se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas). As microfibrilas compõem fibrilas e estas compõem as fibras celulósicas. Como consequência dessa estrutura fibrosa, a celulose possui alta resistência a tração e é insolúvel na maioria dos solventes (PORTELA, et al 2009).

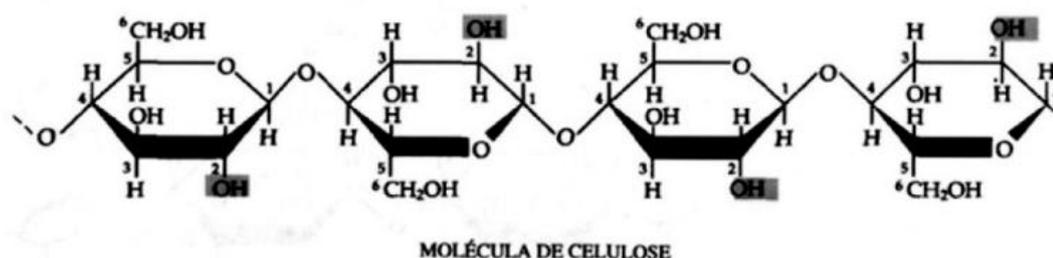


FIG 2.1 Modelo das moléculas interligadas de celulose (PORTELA, et al 2009).

A quantidade de celulose, ilustrado para algumas fibras na TAB 2.2, está diretamente relacionado com o tipo de fibra natural. As propriedades mecânicas das fibras vegetais dependem do tipo de celulose, e do seu grau de polimerização, pois cada tipo de celulose tem sua geometria própria.

TAB 2.2 Conteúdo médio de celulose em plantas (PORTELA, et al 2009).

Planta	% de Celulose
Algodão	95 – 98
Rami	80 – 90
Bambu	40 – 50
Madeira	40 – 50
Casca de árvores	20 – 30
Musgos	25 – 30
Bactérias	20 – 30

Em função do seu maior grau de cristalinidade e seu alto grau de polimerização, a celulose costuma apresentar maior estabilidade aos efeitos da degradação, seja ela mecânica, química ou térmica, quando comparada aos componentes não celulósicos co-formadores das fibras (AGARWAL E BROUTMAN, 1999).

A lignina é um polímero complexo de estrutura amorfa, com constituintes aromáticos e alifáticos, que une as fibras celulósicas, formando a parede celular. Fornece resistência à compressão ao tecido celular e às fibras, enrijecendo a parede celular e protegendo os carboidratos (açúcares) contra danos físicos e químicos. Sua concentração nas fibras influencia a estrutura, as propriedades, a morfologia, a flexibilidade e a taxa de hidrólise. Fibras com alto teor de lignina são de excelente qualidade e bastante flexíveis em relação a outras fibras celulósicas (AGARWAL E BROUTMAN, 1999).

A hemicelulose compreende um grupo de polissacarídeos (exceto a pectina) que permanece ligado com a celulose, após a lignina ter sido removida. A hemicelulose difere da celulose em três aspectos importantes. Ela contém diferentes unidades de açúcar, enquanto a celulose contém apenas 1,4 B-D-glucopyranose. Em segundo lugar, eles apresentam ramificações na cadeia, ao passo que a celulose é um polímero estritamente linear. Em terceiro lugar, o grau de polimerização da celulose nativa é 10-100 vezes maior do que o de hemiceluloses. Ao contrário da celulose, os constituintes de hemiceluloses diferem de planta para planta (ROWELL, 2000, apud THOMAS, 20011).

Pectina é o nome coletivo para heteropolissacarídeos, que consistem essencialmente de ácido poligalacturônico. A pectina só é solúvel em água depois de uma neutralização parcial com hidróxido de metal alcalino ou de amônio. Ela fornece flexibilidade para plantas. As ceras formam parte das fibras, e consistem de diferentes tipos de alcoóis, insolúveis em água bem como em vários ácidos (THOMAS, 2011).

A utilização de fibras vegetais está crescendo em todo mundo, na indústria européia foram utilizadas de 50 a 70 mil toneladas em 2005, e mais de 100 mil toneladas no ano de 2010. Esse crescimento está acontecendo em vários setores da indústria. Um bom exemplo é a automotiva, que está utilizando fibras naturais em painéis de portas, encosto de bancos, e em muitas outras partes internas dos carros (MARINELLI, 2008). Os compósitos com fibras naturais vêm sendo apontados como uma alternativa economicamente viável para a fixação de carbono na natureza, reduzindo a emissão de CO₂ na atmosfera durante a sua produção (WUZELLA, 2007).

Desta forma, as fibras vegetais são objeto de estudos mostrando sua importância para produção de compósitos poliméricos, como alternativa de grande relevância tecnológica por serem uma fonte renovável, reciclável, biodegradável e de baixo custo. Neste universo as fibras de bucha são materiais que possuem ampla possibilidade de aplicação para o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras vegetais.

2.1.1 ESTRUTURA FÍSICA DAS FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais são constituídas de microfibrilas compostas de cadeias de celulose unidas por hemiceluloses que formam uma parede celular ao redor do lúmen. Essas paredes recebem denominações sucessivas da parte externa para interna: primária, secundária, e assim por diante. As paredes são constituídas de camadas formadas por feixes de microfibrilas que crescem no vegetal em forma de espiral, com diferentes orientações angulares. A FIG 2.2 mostra a representação de uma fibra-celular, a qual pode conter regiões de seção transversal circular, oval ou achatada.

O principal componente das microfibrilas é a celulose. As microfibrilas de celulose estão interligadas por uma rede de moléculas de hemicelulose. A rede celulose-hemicelulose é permeada por pectinas. Outro importante constituinte das paredes é a lignina, substância hidrofóbica impregnada principalmente nas camadas próximas à superfície, e que tem função de sustentação.

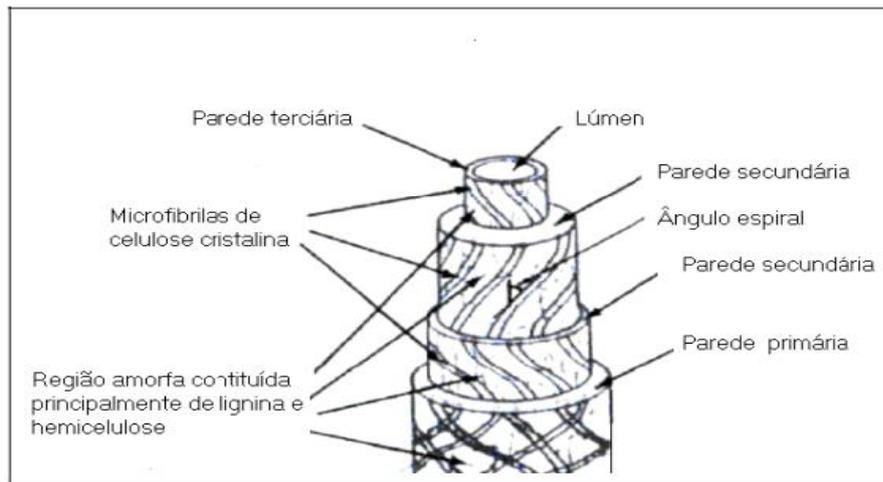


FIG 2.2 Representação de uma fibra-celular onde estão presentes as paredes primárias, secundárias, terciárias, e suas constituições, o lúmen e o ângulo espiral (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

As microfibrilas são compostas por micelas as quais são cristais de moléculas de celulose na ordem de nanômetros, ordenadas paralelamente em diferentes estruturas alotrópicas. A FIG 2.3 esquematiza o feixe de microfibrilas, micelas e uma estrutura cristalina de celulose.

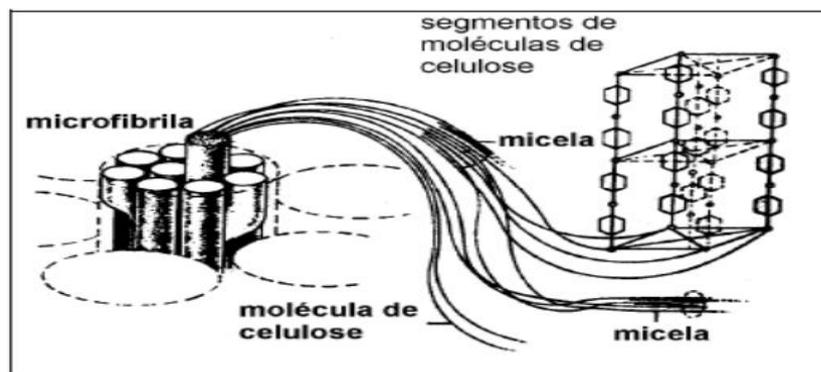


FIG 2.3 Microfibrilas constituída de porções cristalinas, as micelas, que são formadas por segmentos de moléculas de celulose ordenadas (BLEDZKI e CASSAN, 1999).

Uma única fibra natural é formada por várias células. Estas células são formadas por microfibrilas cristalinas de celulose que são conectadas a uma camada de lignina e hemicelulose FIG 2.4. O aumento da resistência das fibras está relacionado com o aumento do teor de celulose e diminuição do ângulo espiral em relação ao eixo da fibra (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

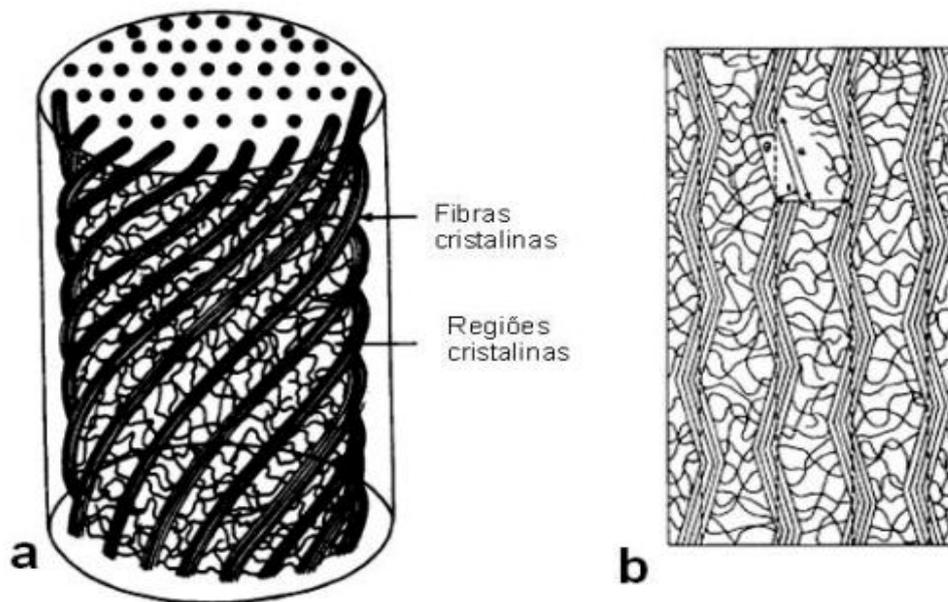


FIG 2.4 Modelo para descrição da rigidez da fibra adaptado de (BLEDZKI e GASSAN, 1999). (a) Camadas em uma visualização em 3D, (b) Camadas projetadas em uma exibição 2D.

2.1.2 FIBRA DE BUCHA E SEUS COMPÓSITOS

Dentre as fibras naturais encontra-se a fibra extraída da bucha (*Luffa cylindrica*). A *Luffa cylindrica* é uma planta subtropical, encontrada na China, Japão, e em outros países da Ásia, assim como em países da América Central e do Sul, sendo encontrada em grande abundância no Brasil, principalmente nos locais quentes e úmidos, com temperatura variando de 22°C a 35°C, sendo a temperatura ideal 28°C (ALMEIDA *et al.*, 2005). Sua fruta tem um sistema vascular que, quando seca, forma uma manta tridimensional natural, FIG 2.5 O fruto da bucha pertence a família das Cucurbitaceas (DEMIR *et al.*, 2006). Esponjas comuns variam em comprimento de 15-25cm a 1,20-1,50m. As propriedades dos frutos são diretamente influenciadas pelo tipo de solo e clima, idade da planta, e forma de cultivo (TANOBE *et al.*, 2005). A FIG 6 mostra o detalhes da bucha seca.

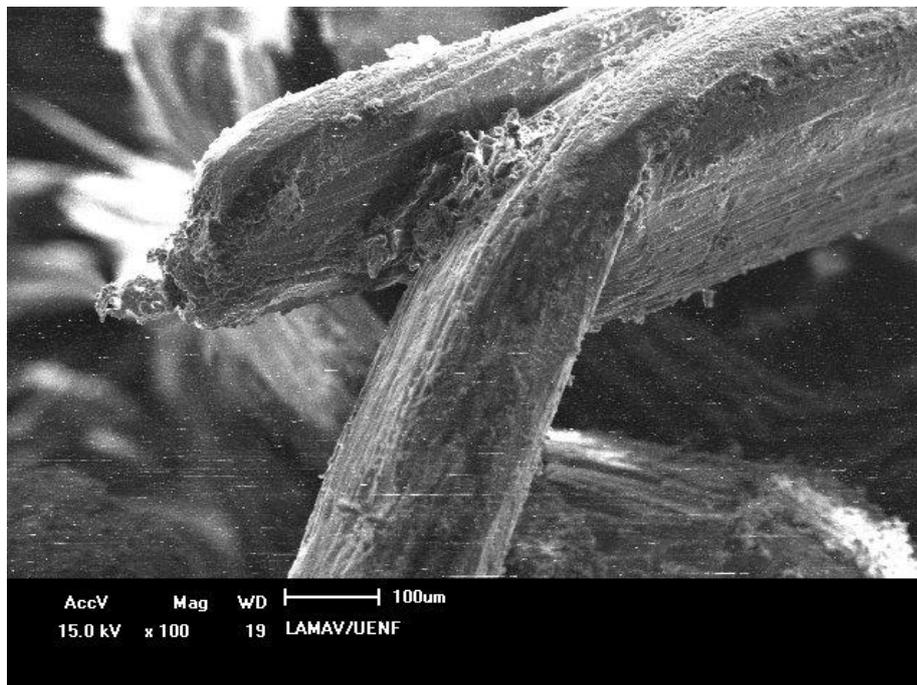


FIG 2.5 Fibra de bucha (*Luffa Cylindrica*,) com aumento de 100x.

O uso de bucha como reforço em compósitos de matriz polimérica apresenta, como grande vantagem, a característica de manta natural contínua dessa fibra (BOYNARD e ALMEIDA, 2000). Esse aspecto estrutural confere aos compósitos de bucha uma maior tenacidade, pois as trincas são barradas nas interfaces fibra/matriz. Porém, mesmo com essa vantagem, os níveis de tensão obtidos para esses compósitos são baixos, comparado com compósitos produzidos com outras fibras naturais. E isso é devido à ruptura prematura das interfaces fibra/matriz (BOYNARD e ALMEIDA, 2000).

A fibra de bucha possui 61% de Celulose e 11% de Lignina (SATYANARAYANA, 2009), que juntas conferem estabilidade aos efeitos da degradação, e alta flexibilidade (AGARWAL E BROUTMAN, 1999). É uma fibra muito higroscópica, que dificulta a adesão matriz/fibra, pois as matrizes poliméricas são hidrofóbicas. Na FIG 2,6 pode ser visto uma plantação de bucha, com as frutas que, secas, fornecem o conjunto de fibras ilustradas nas FIG 1.1 e 2.5.



FIG 2.6 Plantação de bucha (LILLIVERDI, 2013).

Existem trabalhos sendo realizados com a fibra de bucha, sobretudo como reforço para compósitos poliméricos (SILVA e MOTTA, 2012). A resistência máxima em tração alcançada para compósitos poliméricos, com resina poliéster reforçadas com fibras contínuas de buchas esta em torno de 30 MPa, (SILVA e MOTTA, 2012). Exemplos de corpos de provas de compósitos poliméricos reforçados com fibras de bucha utilizados nos ensaios de tração podem ser visto na FIG 2.7.



FIG 2.7 Corpos de prova de compósitos de poliéster reforçados com 0 %, 20 %, 30 % e 40 % em volume de bucha vegetal, rompidos à tração (SILVA e MOTTA, 2012).

As fibras de bucha têm sido estudadas e aplicadas recentemente tanto como reforço em materiais poliméricos (BOYNARD et al., 2003 e DERMIR et al., 2006), quanto como material absorvente para derramamento de óleos contaminantes (ANNUNCIADO et al., 2005), bem como resfriamento por evaporação na construção civil (AL-SULAIMAN, 2002), e também como fontes de proteínas (PARKASH et al., 2002).

Além de caracterizar as fibras e os compósitos produzidos com a bucha, um dos objetivos desta dissertação é conseguir alcançar resultados superiores aos alcançados anteriormente com os compósitos de bucha.

2.2. RESINAS POLIMÉRICAS

Na busca por novos materiais, com o objetivo de alcançar propriedades difíceis de serem alcançadas por um único material já existente, foram desenvolvidos os materiais compósitos, que combinam as propriedades de dois ou mais materiais (CALLISTER, 2007). Neste contexto, as resinas poliméricas estão sendo cada vez mais utilizadas, sobretudo, em materiais compósitos reforçados por fibras. As resinas poliméricas dos tipos epóxi e poliéster constituem bons exemplos deste desenvolvimento. Estas resinas são uma das mais importantes classes de polímeros termorrígidos amplamente utilizados nos materiais estruturais e em aplicações de compósitos, pois oferecem uma boa combinação propriedades comparadas com outras resinas termorrígidas (RODRIGUES, 1996).

2.2.1 RESINA POLIÉSTER

Resinas poliésteres constituem uma família de polímeros de alto peso molecular, resultantes da condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, classificando-se como resinas saturadas ou insaturadas, dependendo especificamente dos tipos de ácidos utilizados, que irão caracterizar o tipo de ligação entre os átomos de carbono da cadeia molecular. A palavra poliéster tem o significado: poli, de muitos, e éster que é uma função química. Um éster é obtido através da reação de um ácido carboxílico com um álcool, tendo como produtos da reação um éster e água (RODRIGUES, 1996).

A reação de formação do poliéster pode ser visualizada na FIG 9. Um dos poliésteres mais simples e mais importantes é obtido pela reação do éster metílico do ácido tereftálico com o etileno-glicol (RODRIGUES, 1996).

A insaturação do poliéster é produzida utilizando reagentes que contêm insaturações. A denominação insaturada é proveniente da presença de duplas ligações presentes na sua cadeia molecular. A insaturação do poliéster é fornecida, geralmente, pelo ácido ou anidrido maleíco, assim como, pelo seu isômero ácido fumárico (SILAEX, 2013).

O poliéster insaturado na sua fase solúvel com o monômero de estireno, que também possui insaturações, forma sistemas de resinas líquidas catalisáveis a temperatura ambiente. Com pequena elevação de temperatura é possível torná-lo termoestável sem a necessidade de sistemas complexos de catalisação e transformação como no filme de poliéster.

As duplas ligações existentes nos monômeros são quebradas pela ação de um catalisador (peróxido orgânico, calor ou radiação), para reagirem novamente entre si, dando origem a um polímero tridimensional de características termoestáveis, portanto, infusíveis e irreversíveis, FIG 2.8 (SILAEX, 2013).

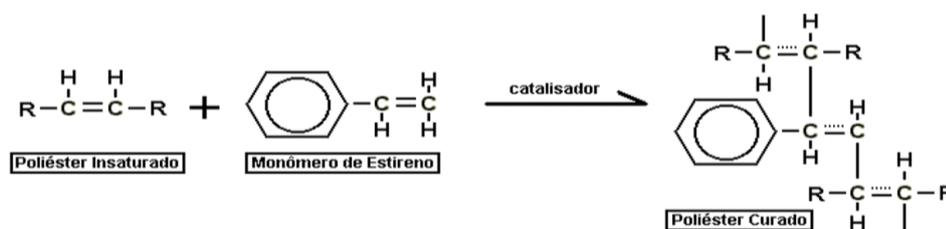


FIG 2.8 Processo de cura de uma resina poliéster (SILAEX, 2013).

Algumas destas resinas são mostradas na TAB 2.3.

TAB 2.3 Alguns exemplos de resinas poliéster (SILAEX, 2013).

TIPOS	COMENTÁRIOS
Ortoftálica	resina mais comum de menor custo para usos básicos não nobres
Tereftálica	possui resistências físicas pouco superiores a ortoftálica porém baixa resistência a UV
Isoftálica	melhores características mecânicas , químicas e térmicas que as anteriores
Isoftálica c/ NPG	o NPG melhora a resistência a hidrólise
Bisfenólica	possui melhores características químicas e térmicas

A resina utilizada para confeccionar os compósitos foi a resina poliéster ortoftálica esquematizada na FIG 2.9. Esta é uma resina amplamente utilizada, pois tem cura a temperatura ambiente, boa resistência química e possui boas propriedades em compósitos, é facilmente moldável, além de possuir baixo custo.

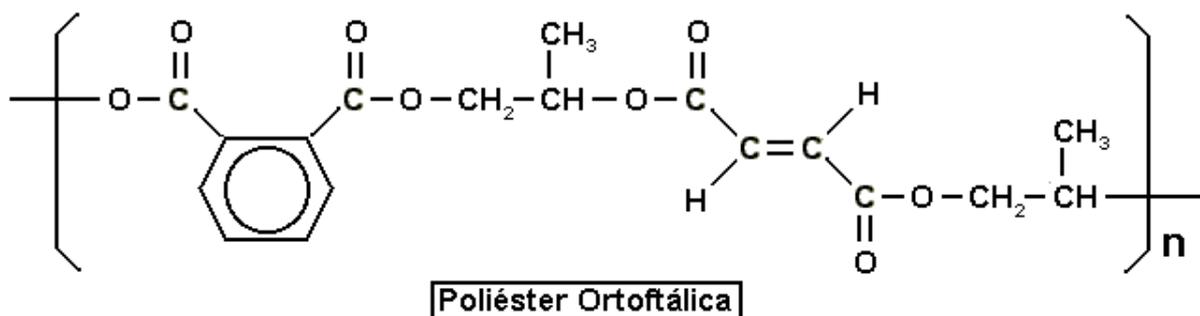


FIG 2.9 Monômero de poliéster do tipo ortoftálica.

2.3. MATERIAIS COMPÓSITOS REFORÇADOS POR FIBRAS

Um material compósito é feito através da combinação de dois ou mais materiais para dar uma combinação única de propriedades, que pode incluir metais ligas, polímeros, minerais e madeira (CALLISTER, 2007). Materiais compósitos têm os seus constituintes diferentes no nível molecular e são mecanicamente separáveis. Trabalham juntos, mas permanecem em suas formas originais, (CALLISTER, 2007). Os compósitos reforçados com fibras começaram a surgir no começo da civilização humana, como por exemplo, a mistura de barro com palha para fabricar tijolos de adobe (MEHTA, 2008).

Em princípio, as propriedades finais de materiais compósitos podem ser melhores do que as propriedades dos materiais constituintes separadamente. Os materiais compósitos não precisam necessariamente de serem produzidos artificialmente. Existem materiais compósitos encontrados naturalmente. Um exemplo é a madeira, que é um composto de fibras de celulose em uma matriz de cola natural, a lignina, como descrito no item 2.1. Na maioria das vezes o que se busca com a confecção de materiais compósitos reforçados por fibras são alta resistência e alta rigidez em relação ao peso (CALLISTER, 2007).

Os compósitos reforçados com fibras não dependem somente das propriedades das fibras e da matriz mas também do grau de interação entre as fases, matriz/fibra, que irá definir o grau de transmissão da carga aplicada da matriz para a fibra. A magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz é importante para a extensão dessa transmissão de carga. Com uma carga de tensão aplicada, essa ligação fibra-matriz cessa nas extremidades da fibra, produzindo um padrão de deformação da matriz como está mostrado esquematicamente na FIG 2.10, (CALLISTER, 2007).

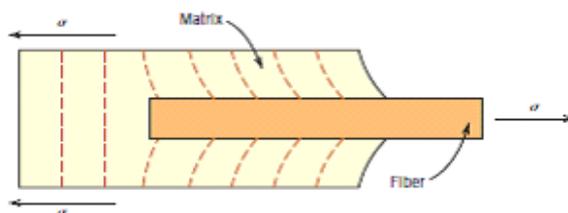


FIG 2.10 O padrão de deformação na matriz que está envolvendo uma fibra submetida a uma carga (CALLISTER, 2007).

Para projetar-se, com padrões de engenharia, compósitos reforçados com fibras otimizando-se suas propriedades, faz-se necessário avaliar alguns parâmetros como o comprimento crítico das fibras e a resistência da interface fibra/matriz (HULL e CLYNE, 1996).

É necessário um comprimento crítico de fibra para um aumento efetivo na resistência e na rigidez de um material compósito. Esse comprimento crítico depende do diâmetro da fibra (D), e de sua resistência. Depende também da resistência da ligação fibra-matriz. O diâmetro crítico l_c , pode ser calculado através da EQ 2.1.

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c}$$

EQ 2.1 Comprimento critico das fibras.

Onde: d é o diâmetro da fibra, σ é o limite de resistência a tração da fibra, τ é resistência ao cisalhamento da ligação fibra/matriz.

Os compósitos cujas fibras possuem comprimento muito maior que comprimento critico aproximadamente $15 l_c$, são denominadas fibras contínuas; as fibras descontínuas ou curtas possuem comprimentos menores do que este. Para fibras descontínuas com comprimentos

significativamente menores do que o comprimento crítico, a matriz se deforma ao redor da fibra tal que não existe efetivamente qualquer transferência de tensão e há apenas um pequeno reforço devido à fibra. Esses correspondem aos compósitos particulados, como antes descritos. Para que se desenvolva uma melhoria significativa na resistência do compósito, as fibras devem ser contínuas, através do padrão de deformação na matriz que está envolvendo uma fibra submetida a uma carga (CALLISTER, 2007), uma vez que os compósitos foram constituídos apenas das fases fibra e matriz, contínuas e alinhadas, é possível calcular a sua resistência σ_c , e o módulo de elasticidade E_c , para a direção de alinhamento das fibras. As EQ 2.2 e 2.3, relacionam estas mesmas propriedades com as características das fibras e da matriz.

$$\sigma_c = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f$$

EQ 2.2 Resistência teórica dos compósitos reforçados por fibras.

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f$$

EQ 2.3 Módulo de elasticidade teórico dos compósitos reforçados por fibras.

Onde: σ é resistência, E o módulo de elasticidade, V é a fração volumétrica, (CALLISTER, 2007).

Quando se usa fibras contínuas com alinhamento preferencial, o compósito assume um caráter direcional, (anisotropia). Desta maneira o material deverá ser utilizado de modo que a força aplicada seja paralela ao sentido da fibra, pois esse será o sentido (sentido longitudinal), de maior resistência do compósito. No entanto, na prática, a maioria das estruturas está sujeita a cargas complexas, logo necessitam do uso de fibras orientadas em diversos sentidos (OCHOLA, 2004).

Para aplicações estruturais têm-se utilizado materiais compósitos reforçados por fibras sintéticas, como a de carbono, aramida e a de vidro, em muitas aplicações envolvendo altas tecnologias tais como componentes para setores aeroespaciais e de defesa. Porém o custo para fabricação de compósitos reforçados com fibras artificiais geralmente é muito alto, e estes materiais podem causar danos ao ambiente. Observa-se então a necessidade de um estudo com fibras mais baratas e menos agressivas ao meio ambiente, como as naturais, uma vez que essas fibras são ambientalmente corretas e são encontradas com abundância na natureza (CALLISTER 2002). Além disto muitas delas apresentam-se como resíduo industrial de algumas empresas como a fibra do bagaço de cana-de-açúcar. E esta substituição vem crescendo, especialmente com relação as fibras de vidro em compósitos, para diferentes

setores industriais, tais como embalagens, automóveis e até mesmo no setor da construção (WAMBUA et al., 2003). Isto é devido principalmente às suas características únicas das fibras naturais, como a abundância, biodegradabilidade, baixa densidade, natureza não tóxica, menos abrasividade aos equipamentos de transformação e propriedades mecânicas úteis, além do seu baixo custo.

Para os compósitos poliméricos as resinas utilizadas como matrizes são classificadas em termoplásticas ou termorrígidas (termofixas). A principal diferença entre elas é que as resinas termoplásticas amolecem com o aquecimento, e quando resfriadas tendem a endurecer novamente. Já as resinas termofixas endurecem com o aquecimento, (MONTEIRO 2009). As resinas termorrígidas são formadas a partir de uma reação com o catalisador resultando em um produto duro e infusível (PILATO, 1994).

O estudo da interface matriz/fibra tem sido objeto de diversos trabalhos, com intuito de melhorar as propriedades do compósito, (MONTEIRO 2006). Esse interesse está baseado no fato de que a interface de fibras/matriz, para matrizes poliméricas apolares, e fibras celulósicas polares requer uma compatibilização do sistema através da incorporação dos chamados agentes de acoplamento ou de adesão interfacial, (CORREIA et al., 2003). Do ponto de vista mecânico, os agentes compatibilizantes atuam no sentido de evitar o processo de descolamento da fibra na matriz polimérica, que ocorre por incompatibilidade química e acaba comprometendo o reforçamento do compósito devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra/matriz, (SATYANARAYANA, 2009).

Além do aspecto químico, a eficiência do reforço da fibra está diretamente ligada à razão volumétrica entre fibra e matriz. Assim deve ser feito um estudo detalhado das proporções entre fibra/matriz, para que seja alcançada a razão ideal, obtendo-se assim o maior aproveitamento do reforço da fibra.

2.3.1 Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Naturais

As fibras naturais já são utilizadas como reforço estrutural para aeronaves, desde a década de 1940. Porém devido às propriedades superiores das fibras sintéticas, a utilização das fibras naturais diminuiu até a década de 1980. A partir daí, a utilização de fibras naturais em compósitos para aplicação em aeronaves voltou a crescer, tanto pelo apelo ambiental

quanto pelo aprimoramento e estudo das suas propriedades mecânicas (SATYANARAYANA, 2009).

Segundo Satyanarayana, 2009, alguns dos motivos que levam ao aumento do uso das fibras naturais em compósitos poliméricos são:

- Boa resistência a fratura por impacto,
- Mesmo desempenho para o menor peso,
- Mais forte (25-30%) para o mesmo peso,
- Baixo custo, menor do que a resina de base,
- Plena e facilmente reciclável,
- Redução do tempo de ciclo de moldagem, de até 30%,
- Não-abrasivo para máquinas,
- Baixo coeficiente de expansão térmica,
- Bom isolante sonoro,
- Reduzir o consumo de energia de processamento.

Porém, existem algumas desvantagens da utilização de fibras naturais em compósitos termoplásticos, que são bastante complexos devido à natureza higroscópica e hidrofílica das fibras lignocelulósicas. A tendência das fibras lignocelulósicas em absorver umidade irá gerar a formação de vapores durante o processamento (PUKANSKY, 2005). A baixa estabilidade térmica exibida pelas fibras lignocelulósicas também está entre os problemas associados à sua utilização em compósitos poliméricos (BLEDZKI e GASSAN, 1999). O baixo caráter abrasivo das fibras permite que os compósitos preparados contenham elevados teores de carga, sendo o processamento muito importante para prevenir aglomerações de fibras na matriz, evitando que pontos de concentração de tensão se formem (BENGSTON et al., 2007).

As resinas termofixas ocupam um papel especial nas pesquisas sobre materiais compósitos, pois, permitem a criação de uma matriz com excelente desempenho mecânico, estabilidade e elevada resistência química (BENGSTON et al., 2007). As propriedades dos compósitos reforçados com fibras naturais são fortemente dependentes de parâmetros microestruturais como diâmetro, fração volumétrica, orientação e modo de dispersão da fibra. A quantidade de fibra também é um parâmetro muito importante, que influencia diretamente nas propriedades dos compósitos.

A eficiência de um compósito também depende da transferência de esforços entre a matriz e a fibra. Isso pode ser maximizado intensificado-se a interação e adesão entre as duas

fases e também pela maximização do comprimento da fibra no compósito (JOSEPH et al., 2002). O uso de fibras longas pode resultar em uma melhor distribuição da carga. Entretanto fibras longas algumas vezes causam o aumento na quantidade de agrupamentos, que resultam em áreas com alta concentração de fibras e áreas com excesso de matriz, o que reduz a eficiência do compósito (RAZERA, 2006).

A interação entre interface fibra/matriz também contribui para a melhoria das propriedades do compósito. A adesão entre a fibra e a matriz ocorre através do ancoramento mecânico das extremidades da fibra. Em muitos casos, a absorção de umidade por fibras não tratadas, a baixa molhabilidade e adesão insuficiente levam as fibras a se soltarem. Sem uma molhabilidade efetiva não se consegue uma adesão interfacial resistente. Essa falta de interação depende da viscosidade do polímero e da tensão superficial de ambos os materiais. A tensão superficial do polímero deve ser a mais baixa possível e menor que a das fibras.

A FIG 2.11 mostra o esquema da interface formada em compósitos reforçados com fibras naturais.

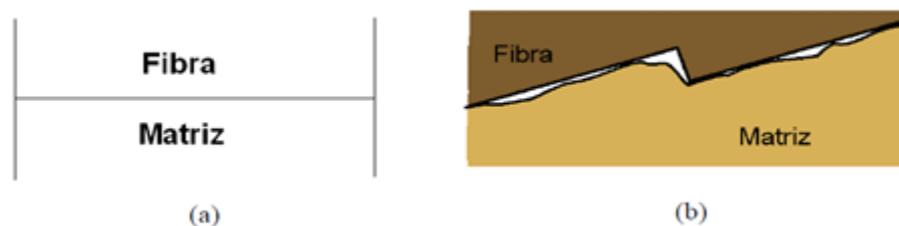


FIG 2.11 Representação esquemática da interface formada entre a fibra e a matriz. (a) interface ideal, (b) interface real.

Essa região de interface corresponderia a um plano hipotético de espessura “zero” e pode ser considerada uma zona de difusão, de nucleação de reação química ou combinação entre esses parâmetros. A principal função da interface é garantir que ocorra uma adequada transferência de esforços entre o reforço e a matriz. Entretanto quando não há uma boa aderência da fibra na matriz, problemas associados ao descolamento nessa interface podem contribuir para diminuir a resistência do compósito. Para minimizar esses efeitos recomenda-se a utilização de materiais com baixos valores de coeficiente de Poisson. Isso significa que, quando solicitadas, elas não vão variar intensamente na sua secção transversal, prevenindo problemas de aderência (SANTOS, 2006).

A quantidade de fibra na matriz é outro fator que contribui para a eficiência do compósito. Geralmente, quanto maior o teor de fibras, melhor será o desempenho, pois maior

será o número de fibras que intercepta cada microfissura, evitando a propagação dessas microtrincas, o reforço tende a ser máximo por volta de 30-40% de fibra.

Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais podem ser obtidos por métodos simples como transferência de resina, injeção, compressão e extrusão. Para o processamento dos compósitos com fibras naturais, a umidade da fibra deve ser removida na etapa de secagem.

Além disso, deve ser levado em consideração que algumas fibras lignocelulósicas em temperaturas acima de 160 °C e na presença de oxigênio podem sofrer termo-oxidação levando ao endurecimento e, em temperaturas acima de 230 °C sofrem degradação (FRISK, 2004). Alguns métodos de fabricação podem aumentar a energia do sistema e assim provocar uma perda nas propriedades da fibra (FRISK, 2004).

Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais são alternativas de fabricação de produtos que agridam menos o ambiente, pois, são biodegradável e com menor custo. A escolha da fibra natural e da matriz bem como o método de processamento do compósito é de fundamental importância para que sejam alcançadas propriedades requeridas do material. Além disso, fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais com propriedades desejáveis pode permitir seu uso em diversas aplicações e ser uma alternativa de substituição de compósitos reforçados com fibras artificiais. Na presente dissertação escolheu-se matriz de poliéster para fabricação de compósitos reforçados com fibras de bucha.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Toda a bucha utilizada neste trabalho foi comprada no mercado popular de Campos dos Goytacazes RJ. Desta bucha já comprada seca e sem casca, as fibras são retiradas a mão. Foram utilizadas neste trabalho tanto fibras individuais, quanto a manta natural de fibras para a produção de compósitos. A FIG 3.1 mostra as fibras de bucha.



FIG 3.1 Fibras de bucha.

As fibras de bucha foram processadas sem tratamento químico, sendo apenas limpas e secas, imediatamente antes da confecção dos compósitos, as fibras foram secas em um forno tipo estufa por 2 horas a uma temperatura de 70°C.

Para as matrizes dos compósitos foi utilizada a resina poliéster ortoftálica, que é uma resina com propriedades mecânicas intermediárias, sendo utilizadas em aplicações menos nobres. Esta resina tem como vantagens, a facilidade no manuseio, a cura em temperatura ambiente, a fácil desmoldagem e possui um baixo custo. Foi utilizada uma relação com o endurecedor de 2% em peso. A resina foi adquirida na empresa RESINPOXY LTDA, sendo fabricada pela DOW Chemical, localizada no Rio de Janeiro- RJ.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

3.2.1 HISTOGRAMA DA VARIAÇÃO DIAMETRAL DAS FIBRAS DE BUCHA

Devido a grande variação existente nos diâmetro das fibras de bucha. A primeira etapa do trabalho, para caracterização da fibra de bucha foi analisar essa variação, e posteriormente construir um histograma.

A bucha vegetal foi desfiada manualmente até a obtenção de um total de 100 fibras. O diâmetro das 100 fibras foi medido em dez pontos distintos por meio de um estereoscópico da ZEISS, modelo Stemi 2000-C. Em seguida, as fibras foram giradas em 90° e o diâmetro medido em mais dez pontos. A média das 20 medidas obtidas foi considerada o diâmetro médio de cada fibra. Após as medições, foi encontrada a média dos diâmetros das fibras de bucha, assim como sua variação. As fibras foram divididas em seis intervalos de diâmetro. Com esses intervalos foi construído o histograma da variação diametral da fibra de bucha. Posteriormente, as análises feitas nas fibras levarão em conta esses intervalos, para que deste modo, as propriedades das fibras possam ser relacionadas com o seu diâmetro. O comprimento das 100 fibras também foi medido, para que da mesma maneira, o comprimento médio e a variação do comprimento das fibras de bucha fosse encontrado.

3.2.2 RELAÇÃO ENTRE A DENSIDADE E OS DIÂMETROS DAS FIBRA DE BUCHA.

Utilizando o mesmo procedimento de medição dos diâmetros das fibras do item anterior, as fibras foram medidas em 20 pontos, e o diâmetro considerado como média dessas medidas. Considerando que as fibras são aproximadamente cilíndricas, o volume das fibras foi dado pela EQ 3.1 .

$$V_m = \pi r^2 l_m$$

EQ 3.1 Volume das fibras.

A massa de cada fibra foi pesada em uma balança analítica da Gehaka, modelo BK300, de precisão 0,001g. Assim a densidade das fibras foi obtida de acordo com a EQ 3.2.

$$\rho = \frac{M}{V_m}$$

EQ3.2 Densidade das fibras, (massa específica).

Para que o diâmetro das fibras fosse relacionado com a densidade das mesmas, mediu-se a densidade de 20 fibras para cada intervalo de diâmetro dando um total de 120. Assim, a variação da densidade com a variação do diâmetro foi analisada, através da estatística de Weibull.

3.2.3 ENSAIOS MECÂNICOS DAS FIBRAS

Para viabilização de qualquer projeto de engenharia, as propriedades mecânicas devem ser estudadas. Neste trabalho tanto as propriedades mecânicas das fibras de bucha, quanto dos compósitos produzidos por elas foram obtidos através de ensaios específicos, descritos a seguir.

3.2.3.1 ENSAIO DE ESCORREGAMENTO DAS FIBRAS (PULLOUT)

Estudar a interface de ligação fibra/matriz é importante para entender o comportamento dos materiais compósitos. No caso dos compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais, esse estudo se torna mais importante, pelo fato da ligação fibra/matriz ser fraca, principalmente porque as fibras são hidrofílicas e a matriz hidrofóbica. Desta maneira, foi proposto o ensaio de arrancamento das fibras (pullout), ilustrado na FIG 3.2.

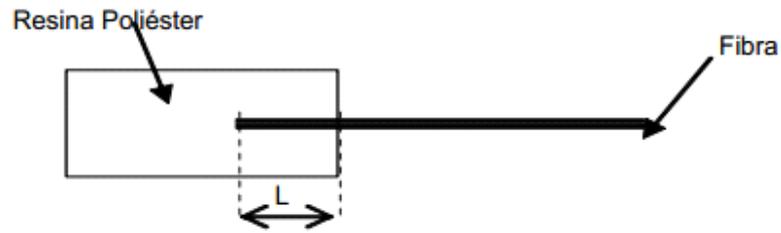


FIG 3.2 Esquema dos corpos de prova utilizado no ensaio de pullout, onde L (comprimento do embutimento) variou de 1 a 10 mm (MONTEIRO, 2006).

Neste ensaio as fibras foram embutidas até um comprimento L, para L= 10, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1.5 e 1mm, em uma cápsula de matriz poliéster cilíndrica com 5mm de diâmetro. Para melhorar a precisão do corte da cápsula, foi utilizado uma máquina de corte tipo Minitom da marca Struers, como mostra a FIG 3.3. O conjunto cápsula/fibra foi submetido a ensaio de tração, com garras prendendo a fibra de um lado, e do outra a cápsula, para valores de L menor que l_c as fibras foram arrancadas das cápsulas. Foi construído um gráfico com os valores da tensão de máxima em pullout em função do comprimento embutido. A partir deste gráfico, foi possível determinar o valor de l_c . Para a realização deste ensaio foi seguida a metodologia para ensaio de escorregamento com fibras proposta por Kelly e Tyoson 1965 *apud* Monteiro *et al*, 2006.



FIG 3.3 Minitom utilizado para cortar as capsulas utilizadas no ensaio de pullout.

3.2.3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO DA FIBRA DE BUCHA PARA DIFERENTES DIÂMETROS

Outra propriedade importante das fibras é a sua tensão máxima em tração. Esta propriedade influenciará diretamente no reforço efetivo das fibras em relação à matriz. Após realizadas medidas das fibras as suas densidades foram calculadas. Em seguida elas foram submetidas a ensaios de tração, que seguiu os procedimentos recomendados pela norma ASTM D2101. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio universal Instron modelo 5582 mostrada na FIG 3.4, na qual as fibras tiveram suas extremidades envolvidas por fita adesiva, tipo crepe para assim evitar o esmagamento das fibras pelas garras da máquina de ensaio conforme mostrado na FIG 3.5. Este esquema pode ser visualizado na representação esquemática da FIG 3.6.



FIG 3.4 Máquina de Ensaio Universal Instron modelo 5582.



FIG 3.5 Garras de fixação de amostras.

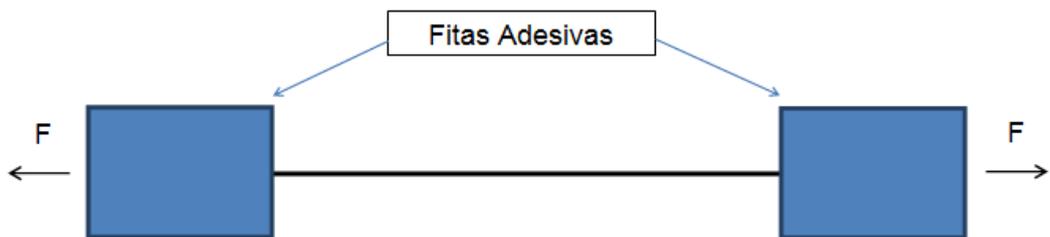


FIG 3.6 Esquema do ensaio de tração nas fibras.

Assim como no estudo da densidade, objetivando analisar a variação da tensão máxima de ruptura, 20 fibras de cada intervalo de diâmetro foram ensaiadas, e os resultados obtidos foram analisados através da estatística de Weibull.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.3.1 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.

Os compósitos foram preparados com 10, 20 e 30% em volume de fibras. As fibras foram alinhadas preferencialmente na direção do carregamento, para uma melhor adesão na matriz às fibras e foram secas por 2 horas a uma temperatura de 70°C. Os compósitos foram produzidos imediatamente após a retirada das fibras da estufa, isso para minimizar ao máximo a quantidade de água absorvida por elas. Corpos de provas e amostras dos compósitos foram fabricados em matrizes metálicas, utilizando como resina o poliéster, e como desmoldante a vaselina sólida da marca Vonder.

3.3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Para viabilizar a utilização dos compósitos e conhecer o seu comportamento mecânico realizou-se ensaios de tração, com o objetivo de determinar algumas das propriedades mecânicas dos compósitos produzidos com fibras de bucha. Corpos de prova (cp) com 10, 20 e 30% em volume de fibra foram preparados utilizando-se resina poliéster. Um mínimo de 5 corpos de prova foi fabricado para cada fração volumétrica de fibra FIG 3.7. Estes CP's, foram submetidos a tração em uma máquina de ensaio universal Instron modelo 5582.



FIG 3.7 Compósitos com 20% em volume de fibras de bucha.

Este ensaio permitiu obter tanto a resistência mecânica máxima em tração quanto o módulo de elasticidade dos compósitos de bucha/poliéster. A partir dos resultados obtidos para as diferentes frações volumétricas de fibra de bucha, foi possível determinar a fração de melhor desempenho. Para esta fração foram confeccionados corpos de provas, utilizando fibras selecionadas nas análises anteriores de tração para os diferentes intervalos de diâmetros. Uma comparação da resistência à tração e do módulo de elasticidade dos compósitos foi realizada, a partir de corpos de prova confeccionados com fibras mais finas a partir do histograma da distribuição de diâmetros. Este procedimento foi realizado porque estudos anteriores demonstraram que as fibras lignocelulósicas apresentam maior resistência mecânica para diâmetros menores.

Os corpos de prova de tração foram preparados individualmente, organizando as fibras em molde metálico com 5,8 x 4,5 mm de seção transversal e 35 mm de comprimento, como mostra a FIG 3.8.



FIG 3.8 Corpo de prova de tração para os compósitos.

3.3.3 ENSAIO DE IMPACTO DE IZOD

Para avaliar a tenacidade ao impacto dos compósitos de fibras de bucha em matriz poliéster, corpos de prova com 10, 20 e 30% em volume de fibra foram produzidos. Placas confeccionadas em molde retangular metálico de 152 x 126 x 10mm foram cortadas na direção paralela ao alinhamento das fibras para produzirem corpos de prova com dimensões 61 x 12 x 10mm, para o ensaio Izod.

Os corpos de prova entalhados foram ensaiados utilizando um pêndulo instrumentado PANTEC, FIG 21 (a). A confecção do entalhe com 2,54 mm de profundidade e ângulo de 45° seguiu os procedimentos conforme esquematizados na norma ASTM D256, FIG 3.9 (b). Utilizou-se um entalhador manual da marca CEAST modelo Notchvas. Os corpos de prova foram feitos em resina poliéster, e com 0, 10, 20 e 30% de volume de fibra.

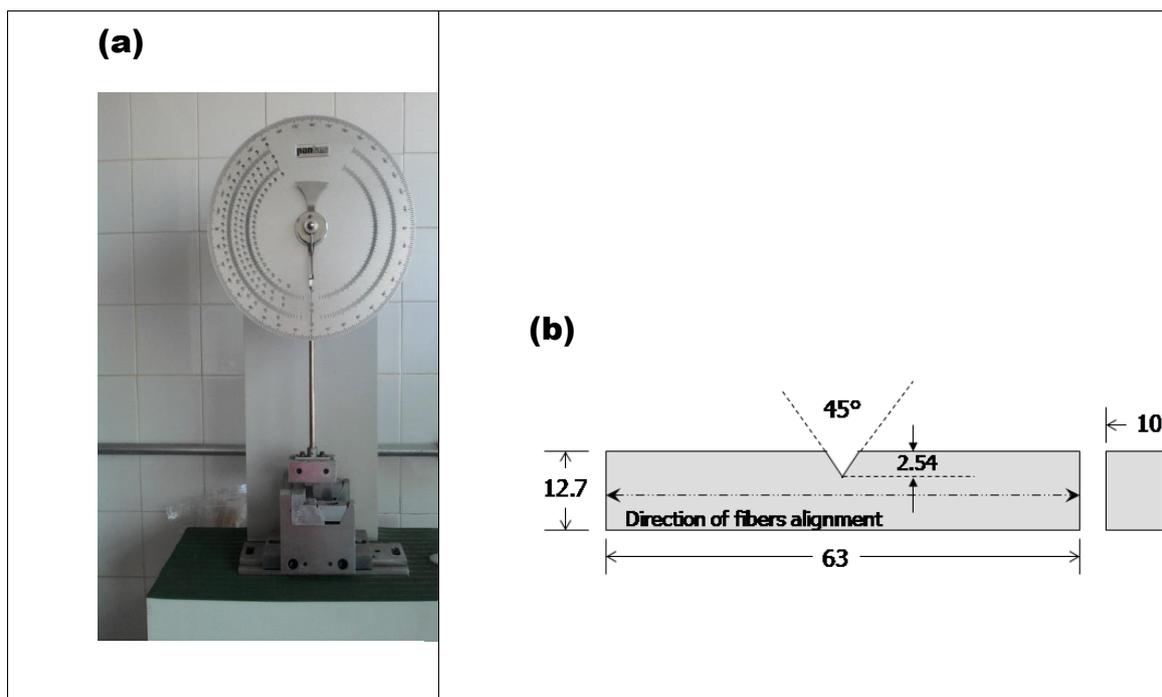


FIG 3.9 Equipamento de ensaio de Izod (a) e esquema do corpo de prova (b).

3.4 ENSAIOS TÉRMICOS

Análises térmicas compreendem um conjunto de técnicas através das quais as propriedades físicas de uma substância e/ou de seus produtos de reações são medidas em função da temperatura. A substância é submetida a uma variação controlada de temperatura e sob uma atmosfera específica, (IONASHIRO, 1980; WENDLANDT, 1986; HAINES, 1995, apud CANAVAROLO, 2007).

As propriedades físicas investigadas por meio de análises térmicas neste trabalho foram: variação de massa, nos ensaios de Análise termogravimétrica (TG), e sua derivada, (DTG); calorimetria diferencial por varredura DSC, e Análise Térmica Dinâmico-Mecânica DMA para obter características viscoelásticas como o Módulo elástico E' , módulo de dissipação viscosa E'' , e do amortecimento mecânico $\tan\delta = E''/E'$.

3.4.1 TG/DTG

As fibras de buchas foram submetidas a análise termo gravimétrica TG, com a temperatura variando de 25 a 550°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Os CP's de compósitos poliéster com diferentes frações volumétricas de fibra, 0, 10, 20 e 30%, foram fabricados usando uma técnica especial, que consiste em colocar inicialmente fibras contínuas e alinhadas dentro de um molde cilíndrico com 5,5 mm de diâmetro e 20mm de comprimento, e em seguida, preenchê-lo com a resina polimérica, e após 24 horas. Corpos de prova foram retirados do molde, cortados em formato de pequenos discos com 2 mg em peso, correspondendo a aproximadamente 1 mm de espessura e 0,6 mm de raio. A análise TG / DTG foi realizada em equipamento TA Instrument modelo 2910, FIG 3.10, que opera com uma taxa de aquecimento de 10° C/min em um intervalo de temperaturas de 25-800° C.



FIG 3.10 Equipamento de análise térmica: (a) TGA / DTG

A análise termo gravimétrica (TG), é uma técnica de análise térmica onde a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura através do tempo, e então é construído uma curva da variação de massa em função da temperatura, com esses dados é possível conhecer a que temperatura a amostra ganha ou perde massa. Conhecendo-se os pontos de desidratação oxidação, é possível determinar a faixa de temperatura em que a amostra adquire composição química, fixa definida e constante bem como a temperatura em que ela começa a se decompor (CANAVAROLO 2007).

A curva de DTG derivada da curva de TG, mostra o ponto onde a taxas de variação é máximo. A área sobre o pico de DTG é diretamente proporcional a variação de massa. A altura do pico de DTG fornece razão da variação de massa naquela temperatura (CANAVAROLO 2007).

3.4.2 DSC

Os corpos de prova para análise de DSC foram preparados nos mesmos padrões dos de TG-DTG. A calorimetria diferencial de varredura (DSC), é uma técnica onde a propriedade física medida é a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, à medida que ambos são submetidos a uma mesmas variação controlada de temperatura. A amostra e a referência são colocadas em cápsulas iguais, posicionadas sobre um disco e aquecidas por uma única fonte de calor. Com o fluxo de calor medido por termopares entre ambas as cápsulas, uma vez que ΔT , em determinado momento, é proporcional a variação de entalpia, a capacidade calorífica e a resistência térmica total ao fluxo de calor, com a técnica de DSC pode-se determinar algumas transições dos polímeros, como: Transição vítrea (T_g),

capacidade calorífica (C_p), transição de fusão e cristalização. (CANAVAROLO 2007). A análise de DSC foi realizada em um equipamento identificado como TA Instrument modelo 2010, FIG 23, operando na faixa de temperatura de 0-250° C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



FIG 3.11 Equipamento de análise térmica DSC.

3.4.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

Os materiais poliméricos são viscoelásticos, pois quando deformados apresentam comportamento plásticos e elásticos. Assim, quando um polímero é ensaiado em condições dinâmicas de solitação com uma tensão cíclica, por exemplo senoidal, ele também apresentará uma deformação em forma senoidal, porém atrasada em relação à solitação por um ângulo δ , devido ao tempo gasto para que ocorram os rearranjos moleculares, associados ao fenômeno de relaxação (CANAVAROLO 2007).

A Análise Dinâmico Mecânica (DMA) é uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção de processos de relaxação. O DMA fornece como dados o módulo elástico E' , módulo de dissipação viscosa E'' , e o amortecimento mecânico ou atrito interno $\tan\delta$. Esses dados são obtidos como resultado de uma solitação dinâmica no material. Através desses dados é possível correlacionar propriedades como, tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência a propagação de trinca,

rigidez. Também é possível obter dados acerca do grau de vulcanização (CANAVAROLO 2007).

Corpos de prova retangulares, medindo 20 x 6,5 x 2 milímetros foram fabricados para as análises. Inicialmente, as fibras de bucha contínuas e alinhadas foram colocadas no molde de silicone com diferentes frações volumétricas, 10 20 e 30%. Cada amostra foi testada em um equipamento de DMA TA Instruments modelo operacional Q/800, FIG 3.12, em um modo de flexão de três pontos a 1 Hz de frequência e taxa de aquecimento de 3°C/min sob atmosfera de nitrogênio. As curvas do módulo de armazenamento E', e módulo de perda E'', e tangente delta, $\tan\delta$, foram registradas simultaneamente.

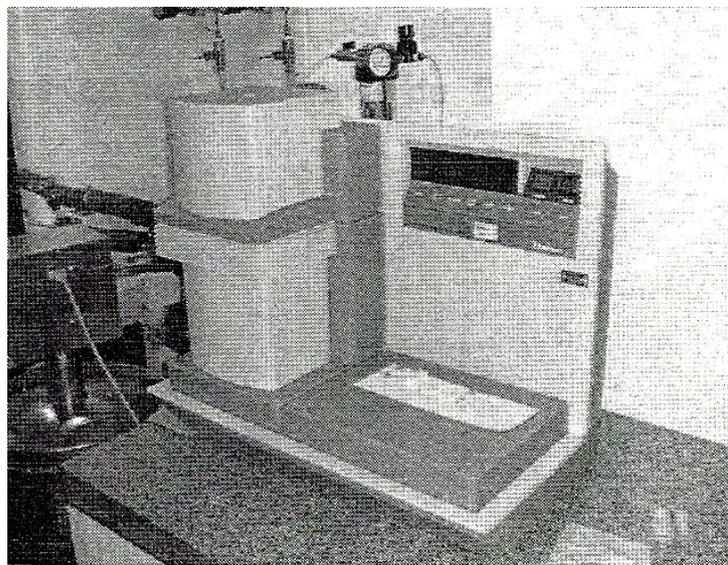


FIG 3.12 Equipamento de DMA TA Instruments, modelo Q800.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MEV

As fibras de bucha e os compósitos fibra de bucha/matriz poliéster, foram analisadas por MEV antes e após os ensaios. As amostras foram fixadas em um suporte metálico com fita de carbono e em seguida metalizadas com ouro para análise microscópica. O equipamento usado foi um Shimadzu, modelo SSX-550, localizado no LAMAV-CCT/ UENF, esse

modelo esta ilustrado na FIG 3.13, operando em uma voltagem de 15 kV para o feixe de elétrons secundários.



FIG 3.13 Microscópio eletrônico de varredura.

3.6 TEOR DE GEL

O teor de gel das amostras foi determinado através da técnica de extração por solvente adaptado da Norma ASTM D-2765. Foram utilizadas 0,3g para cada formulação de cada amostra, trituradas com tamanho de grãos entre 30 e 45 mesh e submetidas a processo de refluxo em monômero de estireno a 114°C por 6 horas, em extrator Soxhlet. Após este período, as amostras foram secas até peso constante. O teor de gel em porcentagem foi obtido através da seguinte EQ3.3:

$$\text{Teor de Gel} = \frac{M_s}{M_i} \times 100$$

EQ 3.3 Determinação do teor de gel.

Onde:

M_s = Massa da amostra não solúvel em monômero de estireno (g).

M_i = Massa inicial da amostra (g).

O que se buscou com os dados obtidos neste ensaio foi determinar a influencia das fibras no grau de reticulação da matriz. Assim poder relacionar esses dados com os obtidos nos ensaios mecânicos dos compósitos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANALISE DIAMETRAL DAS FIBRAS DE BUCHA

Para uma avaliação da variação diametral e do comprimento das fibras de buchas, foram retiradas 100 fibras ao acaso. Assumindo que essas fibras têm formato aproximadamente cilíndrico, o diâmetro de cada uma foi medido em 10 pontos ao longo do comprimento das mesmas, por meio de um estereoscópio da ZEISS, modelo Stemi 2000-C. Logo após foram giradas em 90° e novamente seu diâmetro foi medido em mais 10 pontos, assim, o diâmetro de cada fibra foi a média obtida dos 20 pontos medidos. Com esses resultados foi obtido o histograma da FIG 4.1, onde as fibras foram divididas em seis faixas de diâmetro.

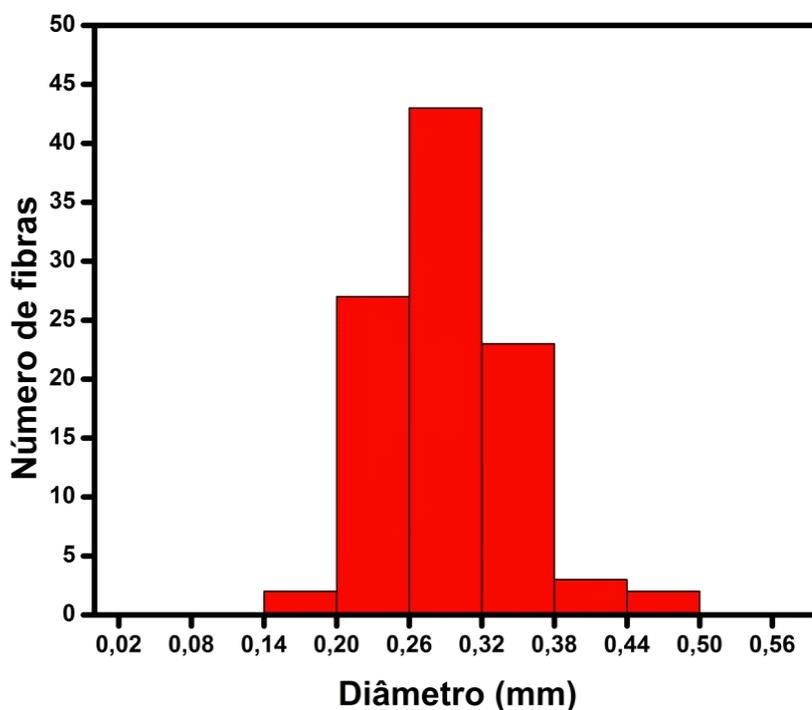


FIG 4.1 Histograma do número de fibras em relação aos intervalos de diâmetro.

Desses intervalos, o que apresentou o maior número de fibras foi o de 0,26 a 0,32 mm, que totalizou 43% das fibras. A baixa porcentagem de fibras no intervalo de 0,14 a 0,20 mm pode decorrer do fato de ser mais difícil obter fibras finas com mais de 10 cm que não se rompam ao serem desfiadas manualmente. Acredita-se que a baixa porcentagem nos intervalos de 0,38 a 0,44 mm e de 0,44 a 0,50 mm se deve, provavelmente, a grande quantidade de defeitos que as fibras com maior diâmetros possuem, assim torna-se mais difícil desfiá-las.

A partir dos comprimentos das fibras, também foi feito um histograma em relação a seis intervalos, que foi representado na FIG 4.2. O intervalo que apresentou maior número de fibras foi o de 9 a 13 cm, que totalizou 87% das fibras. Acredita-se, portanto, que fibras com comprimento nesse intervalo sejam mais uniformes ao longo de seu comprimento, pois, ao serem desfiadas manualmente elas não se rompem. Os intervalos que apresentaram menor número de fibras foram os de 17 a 21 cm e 29 a 33 cm, cada um totalizando apenas 1% das fibras analisadas.

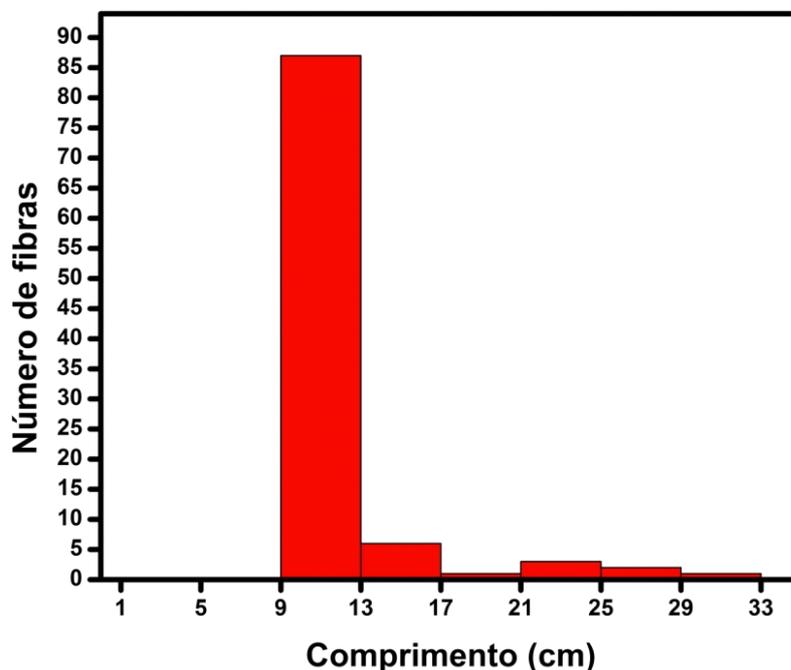


FIG4.2 Histograma do número de fibras em relação aos intervalos de comprimento.

4.2 ESTUDO DA DENSIDADE COM A VARIAÇÃO DO DIÂMETRO DAS FIBRAS

Com as medidas de volume e massa das fibras foi obtido a massa específica, que para melhor ser analisada, também foi dividida nos mesmos 6 intervalos de diâmetro. A TAB 4.1 mostra os resultados dos valores de massa específica média para cada intervalo de diâmetro, assim também como a massa específica característica de Weibull, e os parâmetros β e R^2 .

TAB4.1 Densidade média e característica para cada intervalo de diâmetro das fibras de bucha.

Diâmetro médio	Densidade média (g/cm ³)	Desvio padrão	β	θ (g/cm ³)	R^2
0,17	0,44	0,07	6,79	0,47	0,9588
0,23	0,40	0,06	6,629	0,42	0,9235
0,29	0,37	0,05	7,997	0,39	0,8362
0,35	0,37	0,04	8,541	0,39	0,9758
0,41	0,31	0,04	8,736	0,32	0,9657
0,47	0,28	0,03	10,02	0,29	0,9583

Os dados listados na TAB 4.1 foram obtidos diretamente do programa *Weibull Analysis*, utilizando o método de Máxima Verossimilhança. Neste método, consideram-se como reais os parâmetros de forma, o de escala e o parâmetro que indica a qualidade, R^2 . É importante lembrar as características de cada parâmetro empregado (CARVALHO, 2007):

θ Representa no presente trabalho a densidade média característica correspondente a 63,3% de probabilidade das fibras de bucha apresentar uma densidade igual ou maior que essa.

β Conhecido como Módulo de Weibull, está associado à qualidade da distribuição estatística. Quanto maior este valor, mais a distribuição se aproxima da média, enquanto a variância se aproxima de zero (CARVALHO, 2007).

R^2 – É o parâmetro que indica a qualidade do ajuste dos pontos à reta central dos gráficos de Weibull, como as retas da FIG 28. Este parâmetro de ajuste ou precisão varia de 0 a 1, e estará melhor ajustado a reta com R^2 mais próximo de 1.

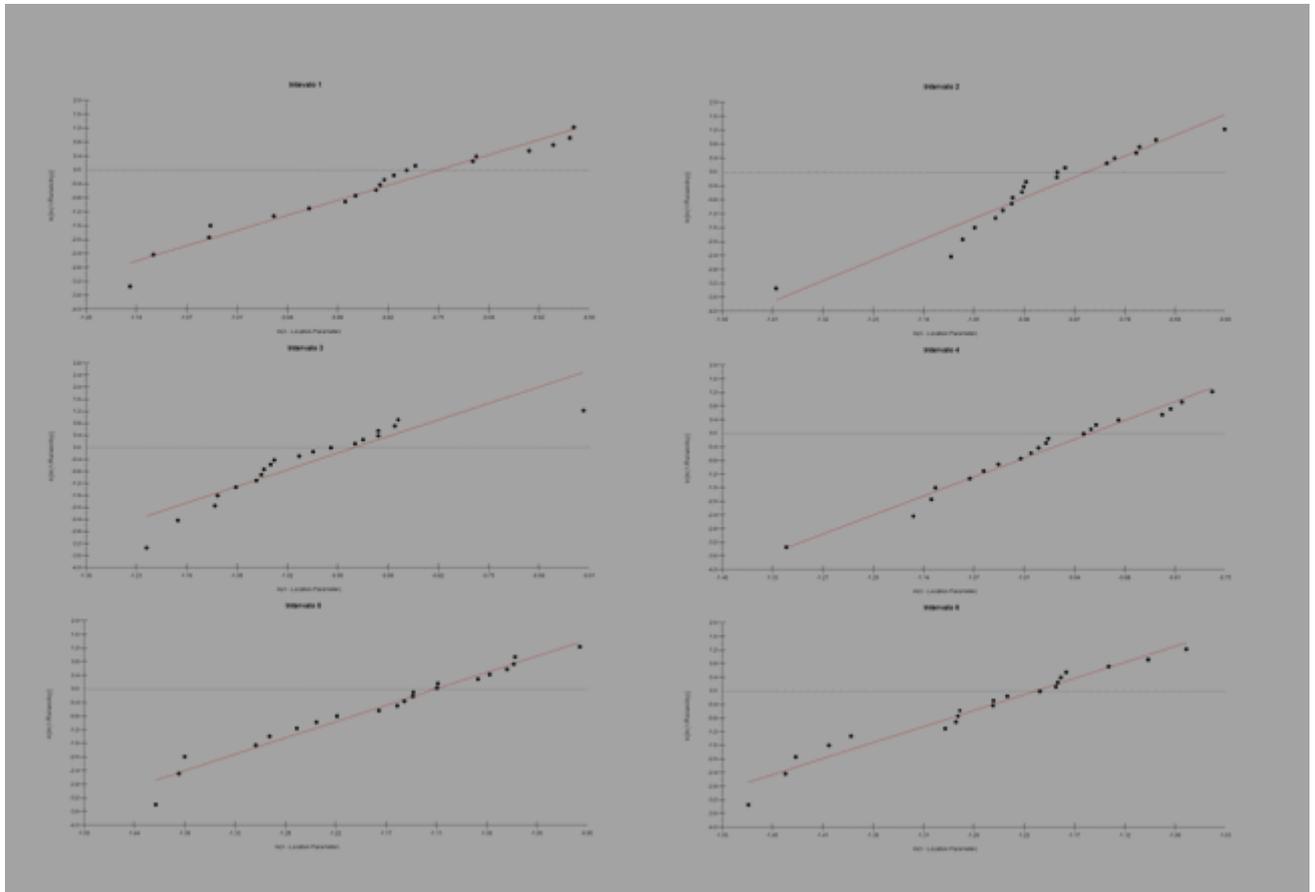


FIG4.3 Gráficos de probabilidade de Weibull para a tensão máxima em tração para os diferentes intervalos de diâmetro equivalente de fibras de bucha.

Com os dados da TAB 4.1 foi possível construir o gráfico da FIG 4.4 , que relaciona o diâmetro médio com a densidade média das fibras. Neste gráfico pode-se observar uma tendência de aumento da massa específica com a diminuição do diâmetro. Embora, haja uma diferença estatística somente entre os valores do primeiro intervalo com os valores dos dois últimos intervalos de diâmetro, a tendência é de decréscimo da densidade com o aumento do diâmetro.

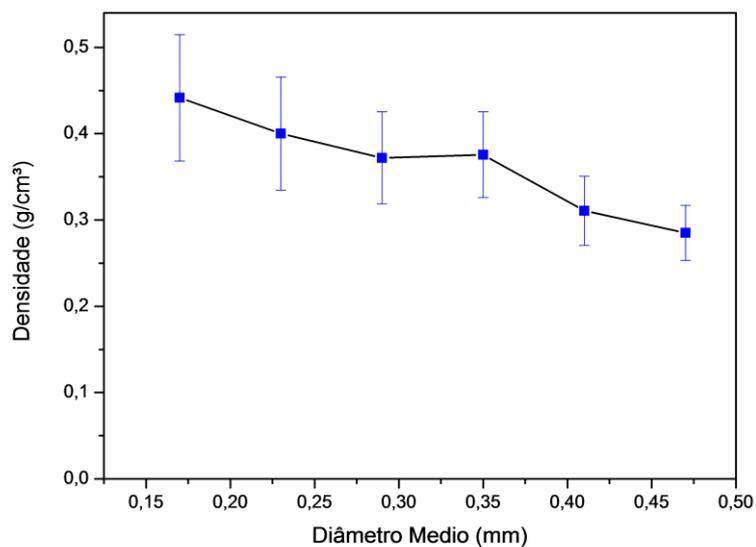


FIG 4.4 Gráfico da dependência de massa específica da fibra de bucha em relação ao diâmetro.

Relacionando os valores da massa específica característica de Weibull com os diâmetros médios dos intervalos foi construído o gráfico da FIG 4.5. Neste gráfico é possível observar que os valores da densidade características tendem a diminuir com o aumento do diâmetro. Os altos valores dos parâmetros forma e o de qualidade R^2 , mostram uma boa aproximação de θ em relação a média, dando uma maior confiabilidade aos valores estatísticos.

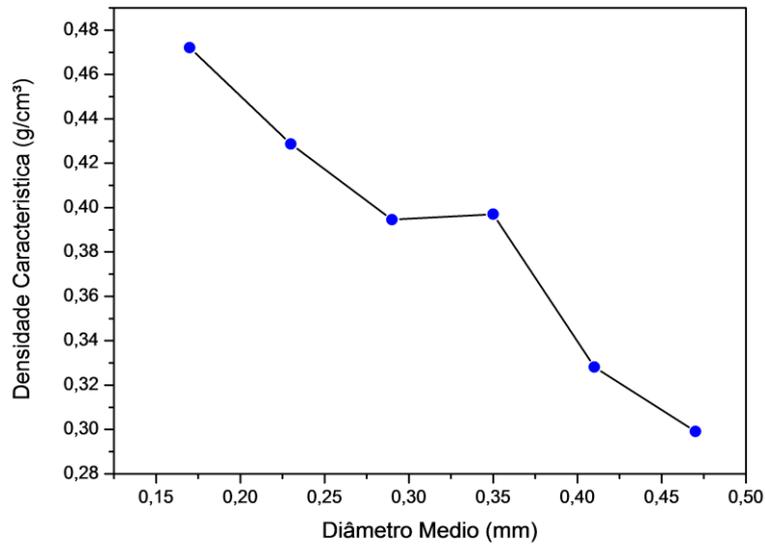


FIG 4.5:Relação entre a densidade característica e o diâmetro das fibras de bucha.

Seguindo a metodologia de outros trabalhos como o de Satyanarayana 2011, onde o autor relaciona as propriedades de algumas fibras lignocelulosicas com o inverso de seu diâmetro através de uma reta crescente, foi construído o gráfico da FIG 31. Nesta FIG 4.6 o inverso do diâmetro está relacionado com a densidade característica da bucha através de uma reta crescente.

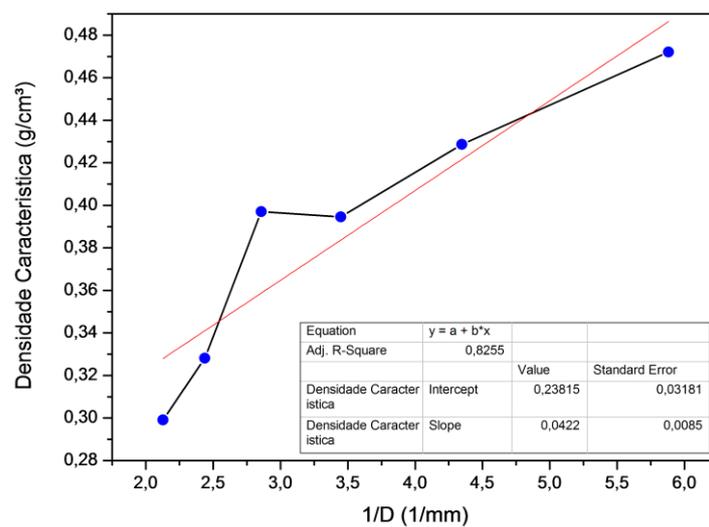


FIG 4.6 Gráfico da massa específica versus inverso do diâmetro e aproximação linear dos seus pontos

Com base na aproximação linear feita, foi possível desenvolver a EQ aproximada da variação da massa específica ρ , em relação ao diâmetro D da fibra EQ 4.1:

$$\rho = \frac{0,0422}{D} + 0,2381$$

EQ 4.1 Aproximação linear da relação entre massa e diâmetro.

O valor do terceiro intervalo de diâmetro foge a tendência linear de todos os outros, por isso obteve-se um baixo valor de R, que diminui a confiança no ajuste. Esse valor fora da reta pode ser explicado pela pequena diferença de valores que existe entre os intervalos de diâmetros. Assim a densidade não varia significativamente entre eles. Através da EQ 4.1 pode ser observado que, com grandes valores de diâmetros os valores de densidade característica tendem a $0,2381\text{g/cm}^3$, e que para pequenos valores de diâmetro os valores de densidade tendem a crescer. Este aumento da densidade com a diminuição do diâmetro pode ser atribuído à menor quantidade de defeitos que as fibras mais finas possuem. Isso pode ser observado nas fotos retiradas através do MEV, FIG 4.7 e 4.8.

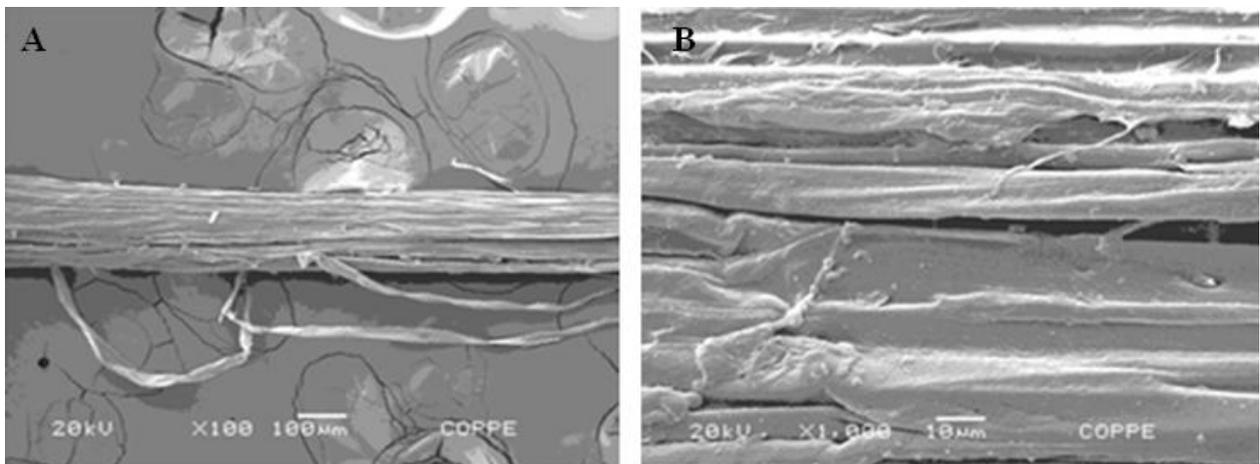


FIG 4.7 Micrografias obtidas por MEV da bucha vegetal. (a) bucha fina, aumento: 100 x. (b) bucha fina, aumento 1.000 x.

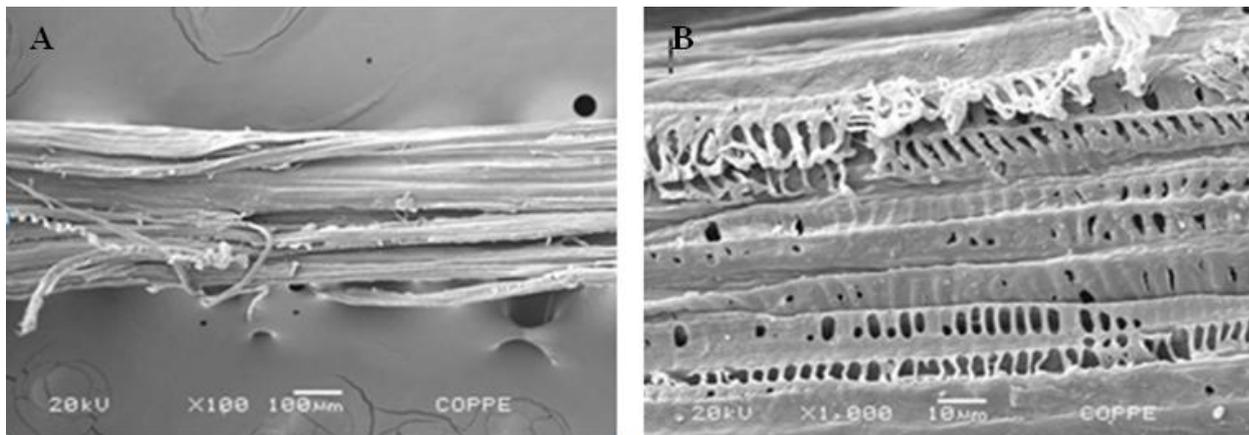


FIG 4.8 Micrografias obtidas por MEV da bucha vegetal. (a) bucha grossa, aumento: 100 x. (b) bucha grossa, aumento 1.000 x.

Nessas figuras apresenta-se micrografias obtidas por MEV das fibras de bucha vegetal. Pôde-se perceber que a fibra mais fina, FIG 4.7 (a e b), apresentou feixes mais uniformes, com menos defeitos, poucos poros e áreas menos rugosas. O mesmo padrão não foi observado na fibra grossa, FIG 4.8 (a e b), uma vez que apresentou muitos poros e pouca uniformidade entre os feixes. Este aumento na quantidade de defeitos pode explicar a diminuição das propriedades mecânicas quando se aumenta o diâmetro das fibras.

4.3 ENSAIO DE TRAÇÃO DAS FIBRAS PARA OS DIFERENTES INTERVALOS DE DIÂMETROS

Utilizando os valores de tensão da máxima obtida no ensaio de tração, através do programa *Weibull Analysis* utilizando o método de Máxima Verossimilhança, foi construída a TAB 4.2.

TAB 4.2 Valores de tensão máxima e tensão característica de Weibull.

Diâmetro médio	Tensão Máxima Média	Variação	β	θ (MPa)	R^2
0,17	93	15	5,904	101,3	0,9307
0,23	83	21	4,502	91,91	0,9747
0,29	79	24	3,75	87,98	0,9361
0,35	73	15	4,99	80,19	0,9125
0,41	65	11	5,871	71,1	0,9559
0,47	64	8	8,098	68,63	0,8964

θ Representa no presente trabalho a tensão máxima característica, correspondente a 63,3% de probabilidade das fibras de bucha apresentar uma tensão maior ou igual a essa.

β Conhecido como Módulo de Weibull, está associado à qualidade da distribuição estatística. Quanto maior este valor, mais a média da distribuição se aproximam de, enquanto a variância se aproxima de zero (CARVALHO, 2007).

R^2 – É o parâmetro que indica a qualidade do ajuste dos pontos à reta central dos gráficos de Weibull, como as retas da FIG 4.9. Este parâmetro de ajuste ou precisão varia de 0 a 1, e estará melhor ajustado a reta com R^2 mais próximo de 1.

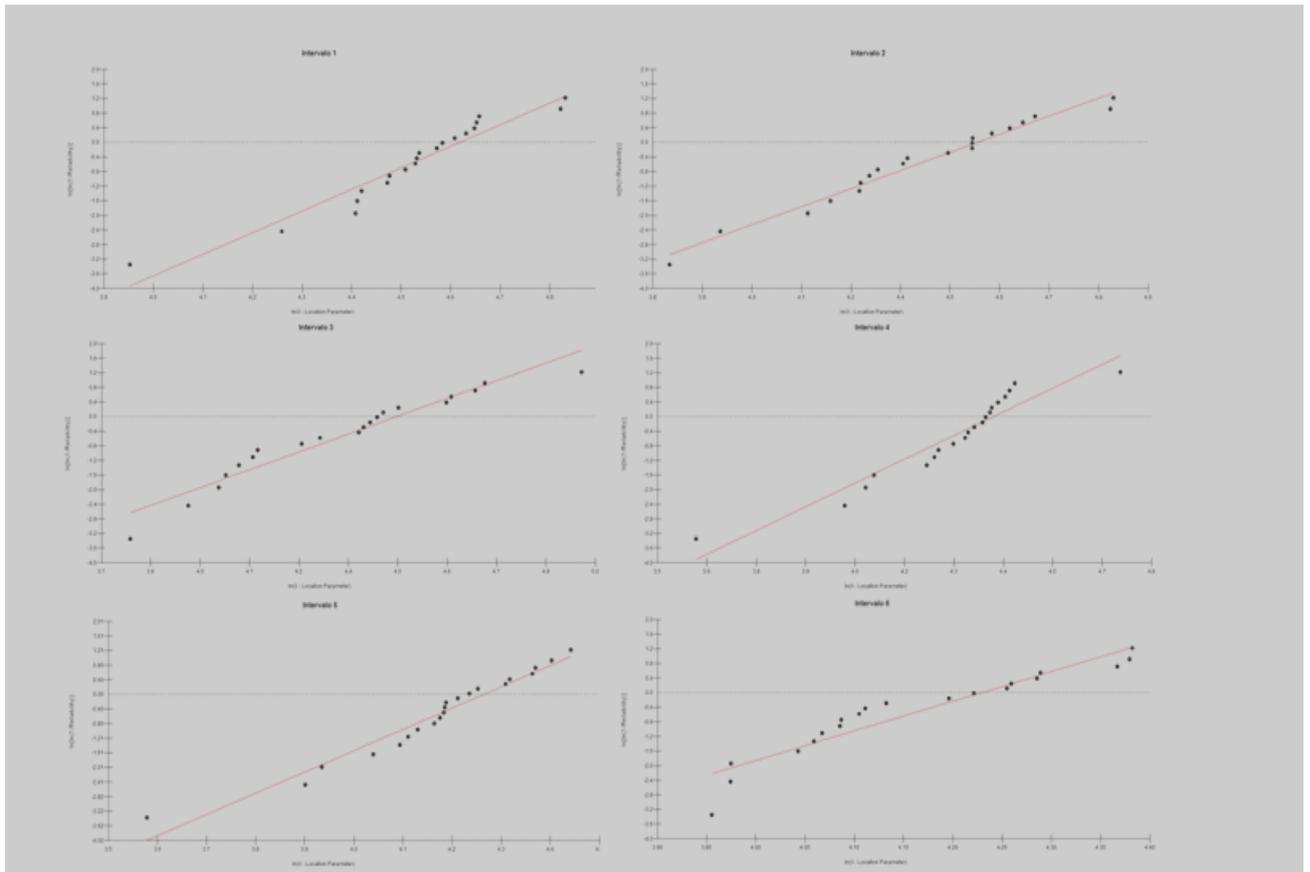


FIG 4.9 Gráficos de Weibull da tensão característica de cada um dos intervalos.

No gráfico da FIG 4.10, mostra-se a tensão máxima em função do diâmetro médio das fibras de bucha. Verificou-se existir uma tendência de aumento da tensão com a diminuição do diâmetro. Porém só existe uma diferença significativa entre os valores do primeiro intervalo com os dos dois últimos intervalos, já que, o desvio estatístico em relação a média, outros valores são iguais. Os resultados iguais para os intervalos do meio podem ser explicados pela pequena diferença entre os valores dos diâmetros médios desses intervalos. Portanto, a diferença nas propriedades da fibra só irá ser significativa para maiores diferenças de diâmetros.

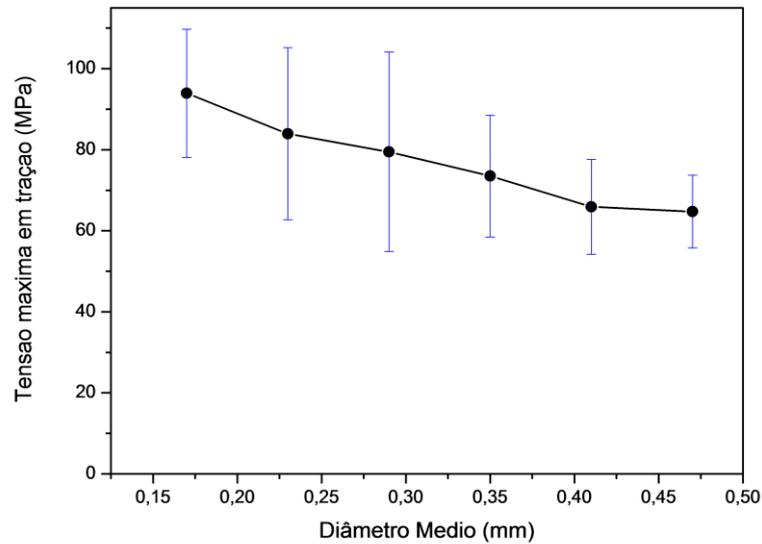


FIG 4.10 Tensão máxima para cada intervalo de diâmetro das fibras de bucha.

Utilizando a estatística de Weibull foram calculados os valores de tensão característica da fibra de bucha para cada intervalo de diâmetro. O resultado obtido pode ser visto na FIG 4.11. Nesta FIG tem-se uma forte tendência à diminuição da tensão característica com o aumento do diâmetro. Essa tendência pode ser explicada pela maior incidência de defeitos nas fibras em maiores diâmetros comparados com menores diâmetros.

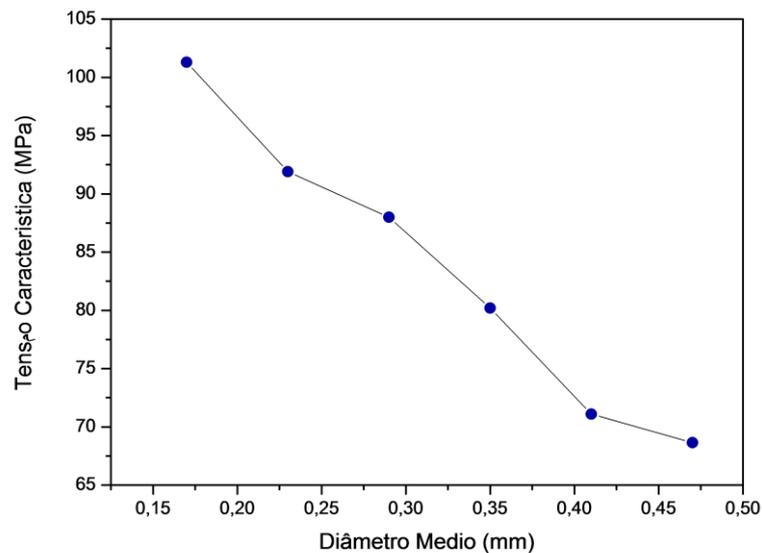


FIG 4.11 Tensão característica para cada intervalo de diâmetro da fibra de bucha.

Na FIG 4.12 tem-se o gráfico da linearização do inverso do diâmetro versus a tensão característica. Através desses dados também foi obtida a EQ 4.2, que mostra a tendência de aumento da tensão com a diminuição do diâmetro. Equações semelhantes a esta também

foram propostas por Satyanarayana 2011, para outras fibras lignocelulósicas, como bambu, coco, juta, passava, ramí, curauá entre outras.

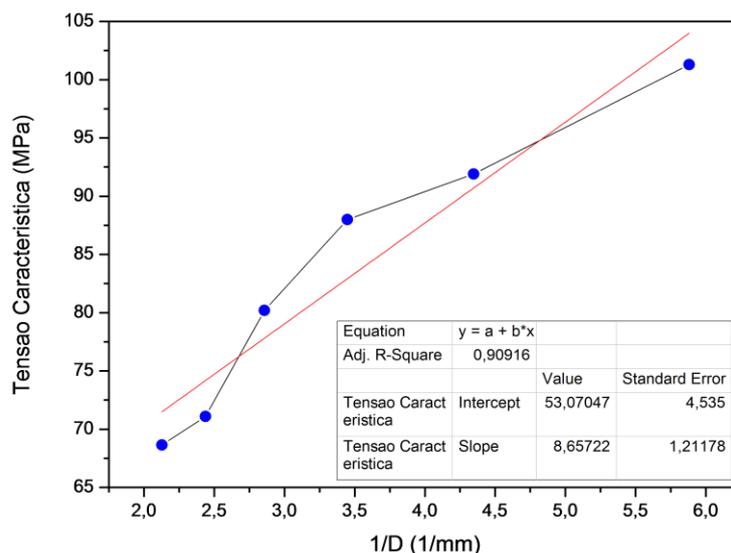


FIG 4.12 Ajuste linear da tensão característica com o inverso do diâmetro das fibras de bucha.

$$\sigma = \frac{8,65}{D} + 53,07$$

$$R = 0,90916$$

EQ 4.2 Aproximação linear da relação de tensão característica com o inverso do diâmetro.

Essa tendência de aumento da tensão máxima enquanto o diâmetros das fibras diminui é explicada por Satyanarayana 2011 como efeito da diminuição de defeitos para fibras mais finas. Como já foi dito anteriormente as fibras lignocelulósicas são constituídas de microfibrilas, FIG 4.13, que são filamentos finos de fibras. Essas microfibrilas são ligadas entre si através da lignina, que é menos resistente que a celulose. Com o aumento do diâmetro, aumenta a probabilidade de existirem microfibrilas defeituosas, e esses defeitos podem agir como possíveis concentradores de tensão.

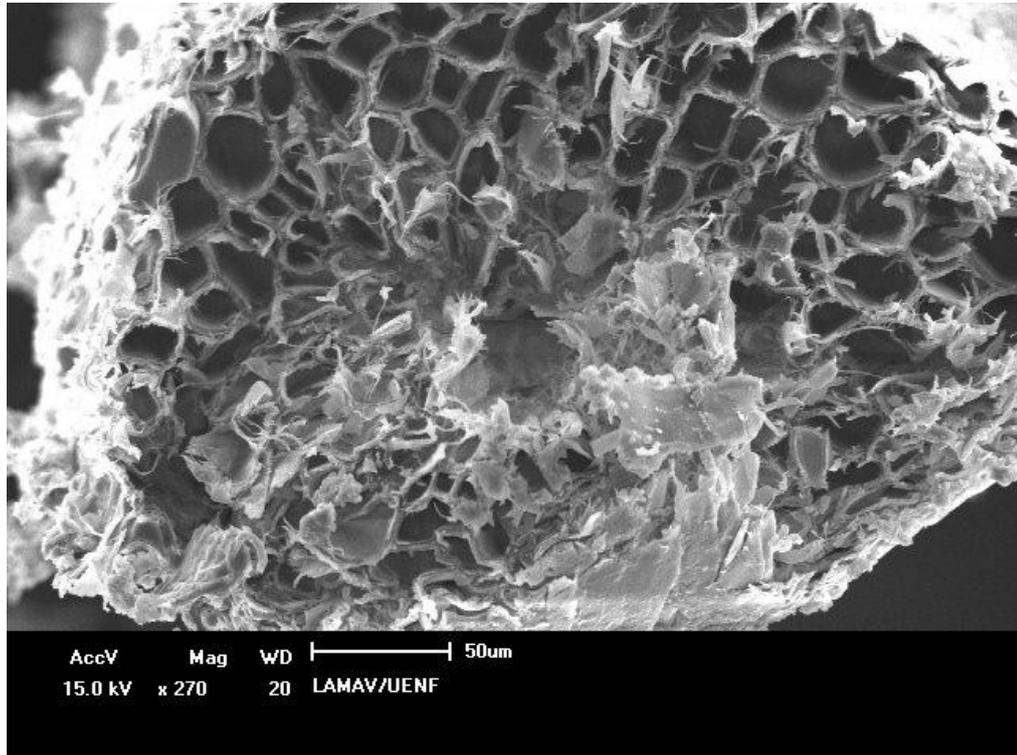


FIG 4.13 Micrografia de uma fibra de bucha, mostrando a existência de microfibrilas.

Na FIG 4.14 podem ser vistos dois exemplos de gráficos típicos de tensão versus deformação para fibras de bucha, geradas através do ensaio de tração. Pelo aspecto do gráfico pode ser observado que as fibras rompem-se de maneira frágil com pouca deformação plástica. O módulo de elasticidade médio das fibras de bucha foi obtido como 2512,04MPa, com uma variação de 691MPa.

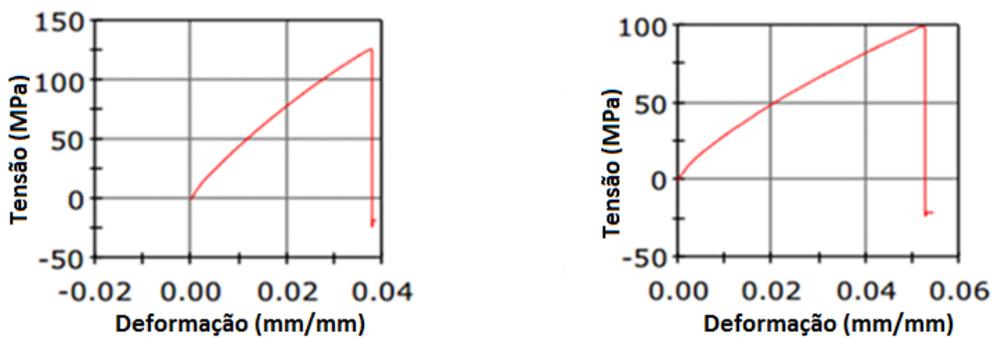


FIG 4.14 Exemplos de gráficos de tensão de deformação da fibra de bucha.

4.4 ENSAIO DE PULLOUT

A partir dos resultados do ensaio de pullout das fibras de bucha foi construído o gráfico da FIG 40. Neste gráfico pode ser observado um comportamento parecido com o modelo de Kelly e Tyson, 1965. O gráfico é constituído de duas retas que se encontram no limite crítico de escorregamento da fibra de bucha em relação à matriz poliéster. Esse limite é denominado l_c . A reta horizontal que corresponde aos pontos de 3 a 10mm de embutimento a tensão de pullout é aproximadamente 80MPa, este valor encontra-se dentro do intervalo de resistência para fibras de bucha isoladas. Para a reta crescente que está entre os valores de 1 a 3mm de embutimento, o valor da tensão é dado pela EQ 4.3, cujo o valor de R da aproximação linear é, 0,9996 que dá uma confiabilidade alta na EQ.

$$\sigma = 52,19L - 31,95$$

EQ 4.3 da reta crescente do gráfico da tensão de pullout da fibra de bucha/matriz poliéster.

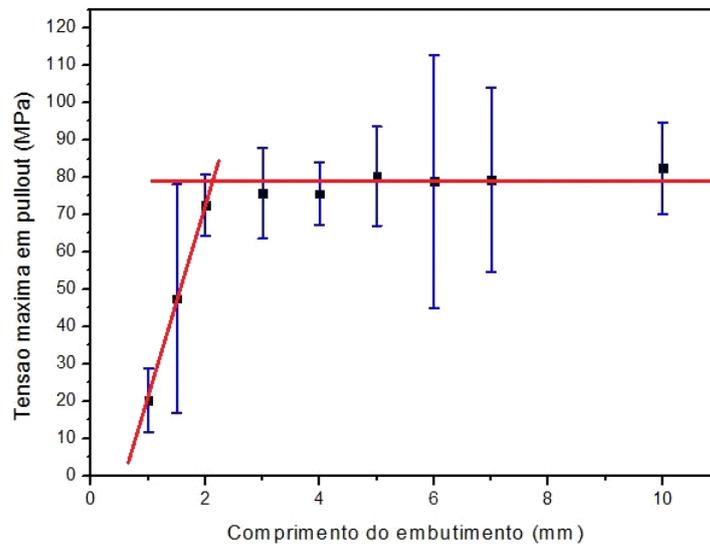


FIG 4.15 Gráfico da tensão de pullout da fibra de bucha/matriz poliéster.

O comprimento crítico, L_c da fibra de bucha em matriz poliéster encontrado foi de 2,14mm. Com este valor através da EQ 4.4, foi possível calcular o valor de τ_c , que pode ser considerado a resistência da ligação fibra/matriz, ou a tensão de escoamento ou cisalhamento da matriz, o que for menor. Foram usados os valores do diâmetro médio das fibras de bucha

que é 0,292mm, e o valor de tensão média que é de 78,26 MPa. Assim o valor de τ encontrado foi 5,34MPa. O valor da resistência da ligação fibra/matriz para o sistema bucha/poliéster é relativamente baixo. Isso pode ser explicado pelo fato das fibras terem caráter polar e a resina caráter apolar, porém mesmo com um baixo valor de ligação fibra/matriz, o l_c da fibra de bucha é baixo, o que garante o reforço da matriz mesmo com comprimentos curtos de fibras.

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c}$$

EQ 4.4 Comprimento crítico de fibras embutidas, de acordo com Callister 2007.

4.5 ENSAIO DE TRAÇÃO NOS COMPÓSITOS

Com os resultados obtidos através do ensaio de tração nos compósitos de bucha/poliéster, com 0, 10, 20 e 30% em volume de fibra alinhadas de bucha, foi construída a TAB 6.

TAB 4.3 Resistência a tração para compósitos de bucha/poliéster.

	Poliéster	10% de bucha	20% de bucha	30% de bucha
Tensão máxima (MPa)	16,6	21,6	28,3	30,0
Desvio padrão (MPa)	1	4	3	2

Com os valores da TAB 4.3, foi construído o gráfico da FIG 4.16. Nesta figura pode ser observada uma tendência ao aumento da tensão máxima nos compósitos com o incremento da fração de fibra de bucha. Este aumento da resistência permite afirmar que as fibras funcionam como reforço para a matriz poliéster, chegando a aumentar em quase duas vezes a resistência do compósito com incremento de 30% de fibra, quando comparando com o poliéster.

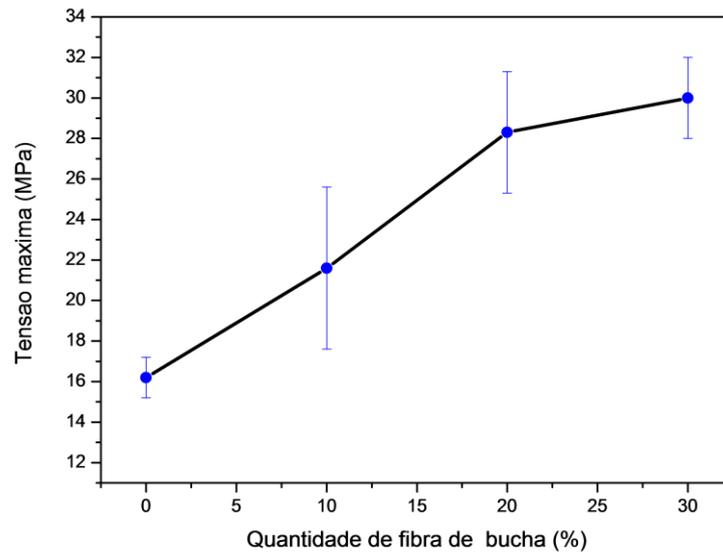


FIG 4.16 Resistência a tração dos compósitos de poliéster/fibras de bucha.

Utilizando a EQ 4.5 proposta por Callister 2007, onde se relaciona a resistência do compósito (σ_c) produzido com fibras alinhadas, com as resistências das fases presentes (fibra e matriz), e suas respectivas frações volumétricas, foi construído o gráfico da FIG 42. Neste gráfico compara-se o valor real obtido no ensaio de tração com os valores teóricos das resistências para as frações volumétricas de fibra de 0, 10, 20 e 30%.

$$\sigma_c = \sigma_m v_m + \sigma_f v_f$$

EQ 4.5 Tensão máxima dos compósitos com fibras alinhadas.

Onde σ_m é a resistência a tração da matriz, v_m é a fração volumétrica da matriz, σ_f a resistência a tração da fibra e v_f a fração volumétrica de fibra.

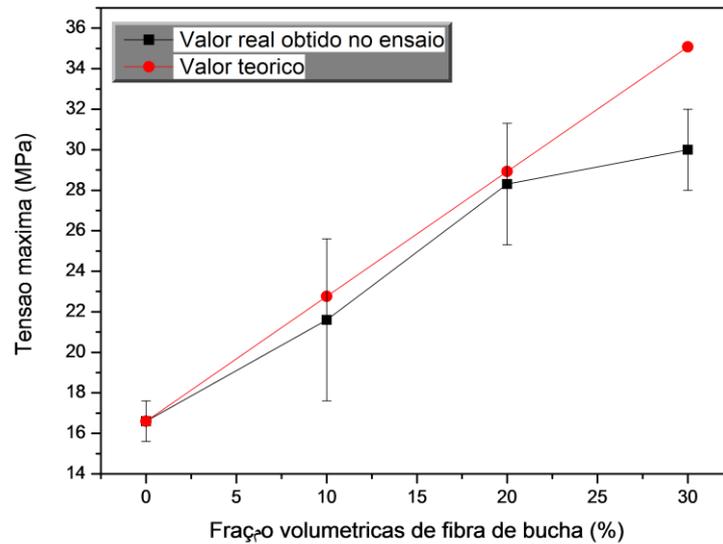


FIG 4.17 Valor teórico e valor real obtido no ensaio de tração dos compósitos.

Pela proximidade dos valores obtidos com até 20% em volume de fibra, pode-se dizer que os compósitos de poliéster/fibras de buchas se comportam verdadeiramente de acordo com a regra das misturas. Por outro lado, existe uma variação em relação ao valor teórico para 30% de fibra. Esta variação pode ser explicada pela maior quantidade de defeitos internos que os compósitos com maiores quantidades de fibras possuem. Com o aumento da quantidade de fibra, fica mais difícil produzir compósitos, isentos de defeitos. Por este motivo a quantidade máxima de fibra presente nos compósitos é de 30% em volume.

Outra propriedade estudada nos compósitos foi a sua rigidez. Esta propriedade foi analisada através do módulo de elasticidade e calculado através da EQ 4.6, onde ϵ é a deformação e σ a tensão. Os resultados obtidos estão apresentados na TAB 4.4 e no gráfico da FIG 4.18 Esses resultados mostram que ocorreu um aumento significativo na rigidez dos compósitos comparado com a matriz de poliéster.

$$\sigma = E\epsilon$$

EQ 4.6 Módulo de elasticidade E

TAB 4.4 Módulo de elasticidade dos compósitos de poliéster/fibras de bucha.

% DE FIBRAS	E (MPa)	DESVIO PADRÃO (MPa)
0	460	52
10	610	54
20	781	107
30	789	111

Os valores obtidos do módulo de elasticidade E, para os compósitos também foram comparados com os valores teóricos, calculados, utilizando a EQ 4.7, onde V_m , V_f e E_m , E_f são as frações volumétricas e os módulos de elasticidade da matriz e da fibra respectivamente.

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f$$

EQ 4.7 Módulo de elasticidade de compósitos reforçados por fibras contínuas.

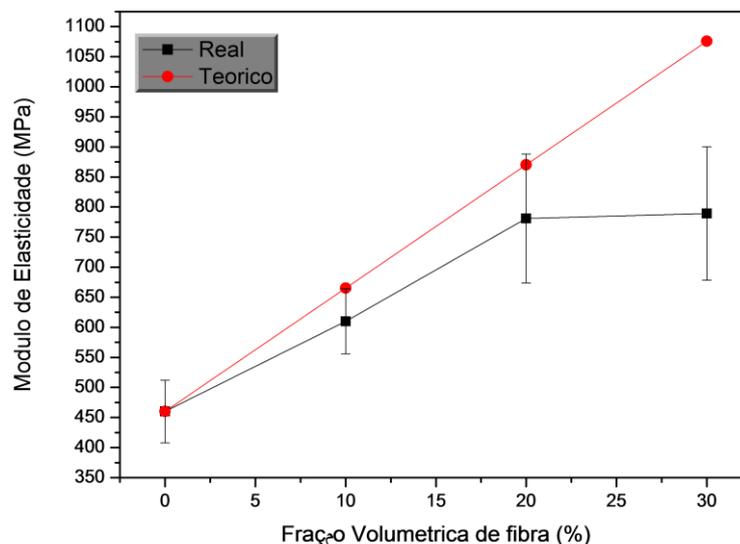


FIG 4.18 Módulo de elasticidade real e teórico dos compósitos de fibras de bucha em matriz poliéster.

Da mesma maneira conforme observado para a tensão máxima, o módulo de elasticidade dos compósitos, obedece à lei das misturas para quantidades de fibras que vão até 20%. Para 30% de fibras incorporadas na matriz, existe um afastamento do valor obtido no ensaio em relação ao valor teórico. Isso pode ser devido a maior quantidade de defeitos existentes nos compósitos com mais de 20% de fibras.

Em busca de melhores propriedades mecânicas, foram feitas algumas modificações nos compósitos. A primeira delas foi submeter o compósito a um tratamento térmico (TT), deixando os corpos de prova por duas horas em uma temperatura de 70°C. Isso foi feito tanto para o compósito com 30% de bucha, que foi o que apresentou melhor desempenho nos ensaios anteriores, quanto para o poliéster puro para que os resultados fossem comparados como mostra a TAB 4.5. Comparando com os valores que foram encontrados anteriormente, não ocorreu uma variação significativa na resistência do poliéster antes e depois do TT. Porém, para os compósitos com 30% de fibra que antes do TT, possuíam uma resistência a tração de 30MPa, depois do tratamento estes alcançaram somente 21,2MPa. Essa diminuição pode ter ocorrido devido ao aumento da rigidez da matriz, que ficou mais frágil e com maior tendência de propagação de trincas devido às fibras cruzadas. Outra tentativa foi selecionar fibras com os menores diâmetros possíveis. Sabe-se que essas fibras possuem maior resistência se comparadas com as de maiores diâmetros. Como mostraram os resultados anteriores, com essas fibras os compósitos conseguiram alcançar 16% a mais de resistência, se comparando com os mesmos compósitos com fibras não selecionadas.

TAB 4.5 Resistência e módulo de elasticidade dos compósitos de poliéster/fibras de bucha.

	Poliéster TT	30 % de bucha TT	30% de Bucha	30 % de fibras de bucha selecionadas
Tensão máxima (MPa)	16,2	21,2	30,0	35,0
Desvio (MPa)	3	1	2	2
Módulo E (MPa)	1010,0	1382,8	789	713,3
Desvio (MPa)	152	404	111	58

Além da menor quantidade de defeitos existentes nas fibras de menores diâmetros, outro fator importante é o aumento da área superficial. Com a utilização de fibras finas mais fibras foram utilizadas para produzirem compósitos com a mesma fração volumétrica, em comparação com fibras grossas.

Na FIG 4.19 estão sendo mostrados alguns gráficos relacionando tensão e deformação obtidos nos ensaios de tração nos compósitos. Onde estão sendo mostrados os pontos das curvas que foram utilizados para calcular o módulo de elasticidade.

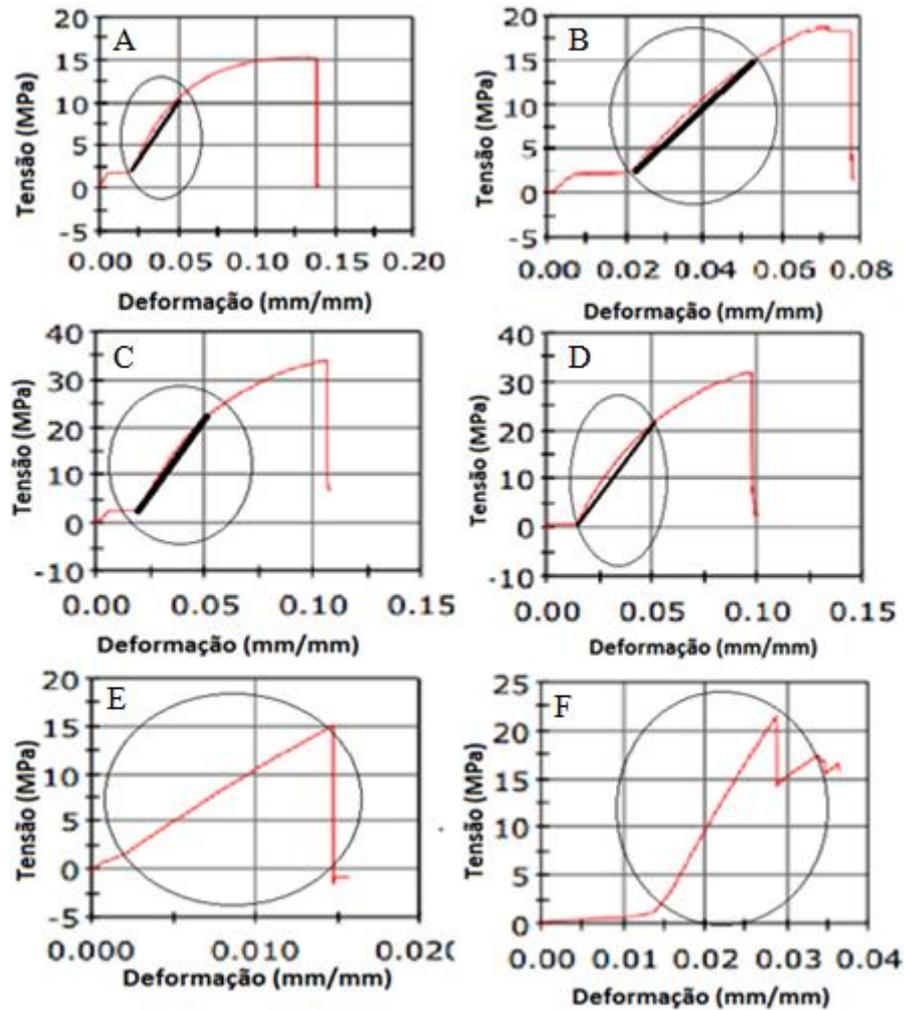


FIG 4.19 Gráficos relacionando tensão e deformação obtidos nos ensaios de tração nos compósitos, (a) poliéster, (b) 10% em volume de bucha, (c) 20% em volume de bucha, (d) 30% em volume de bucha, (e) poliéster tratado termicamente, (f) 30% em volume de bucha tratado termicamente.

Na FIG 4.19 A, mostra o comportamento do poliéster, pode ser observado que existe uma região de deformação elástica seguida de outra de deformação plástica. Nos gráficos B, C e D pode ser observado que os compósitos apresentam um comportamento frágil, onde apenas pode ser visto uma região de deformação elástica. A medida que se aumenta a fração volumétrica de fibra o módulo de elasticidade também aumenta. Comparando os gráficos A e D, com E e F, pode ser observado que o tratamento térmico aumenta significativamente o módulo de elasticidade do material, além de torná-lo mais frágil.

4.6 ENSAIO DE IMPACTO IZOD

Na TAB 4.6 podem ser observados os resultados obtidos no ensaio de impacto Izod para o poliéster e os compósitos com 10, 20 e 30% de fibra de bucha.

TAB 4.6 Energia de impacto Izod para os compósitos de poliéster/fibras de bucha.

Volume de fibras no compósito (%)	Energia (J/m)
0	15,13 ± 6
10	75,00 ± 19
20	144,33 ± 19
30	192,33 ± 22

A FIG 4.20 mostra o gráfico construído com os dados da TAB 9. Pode ser observado um aumento na energia absorvida com o incremento das fibras de bucha no compósito. Desta forma pode se afirmar que as fibras aumentaram a tenacidade ao entalhe do polímero, absorvendo maior energia.

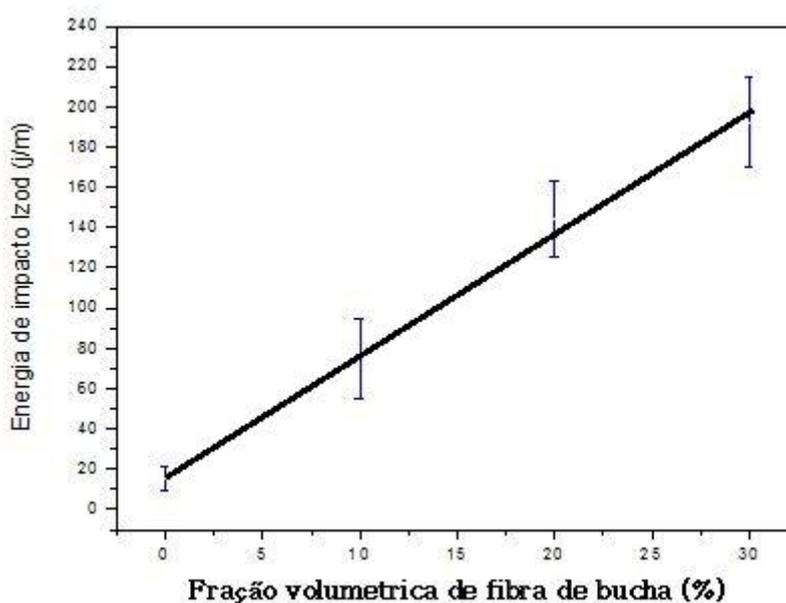


FIG 4.20 Energia de impacto Izod versus fração volumétrica de fibra de bucha nos compósitos.

A tendência linear do aumento da tenacidade com incremento de fibras de bucha, é descrita pela EQ 4.8, onde E é a energia absorvida em impacto até a fratura (J/m), e V_f é a fração volumétrica de fibras nos compósitos:

$$E = 16,55 + 6v_f$$

$$R = 0,99317$$

EQ 4.8 Energia absorvia em impacto Izod.

O aumento da tenacidade ao entalhe para compósitos reforçados por fibras naturais está diretamente relacionado com o aumento da fração volumétrica da fibra. Fibras incorporadas em matriz poliméricas têm uma grande capacidade de absorver impacto e distribuir a energia por toda sua extensão. Adicionalmente, usando-se fibras mais longas para uma mesma proporção, ocorre uma maior área de adesão fibra/matriz. Consequentemente, menor desacoplamento da fibra em relação à matriz. Este comportamento foi observado nos ensaios de *pullout*. Assim, as fibras longas no compósito absorvem uma grande quantidade de energia, levando a um aumento da resistência ao impacto. A FIG 4.21 mostra, através de uma micrografia produzida por MEV, a superfície de fratura de um dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto Izod. Nesta figura pode ser observado que a fibra de bucha está no caminho de uma trinca, funcionando assim como barreira para a propagação de trincas.

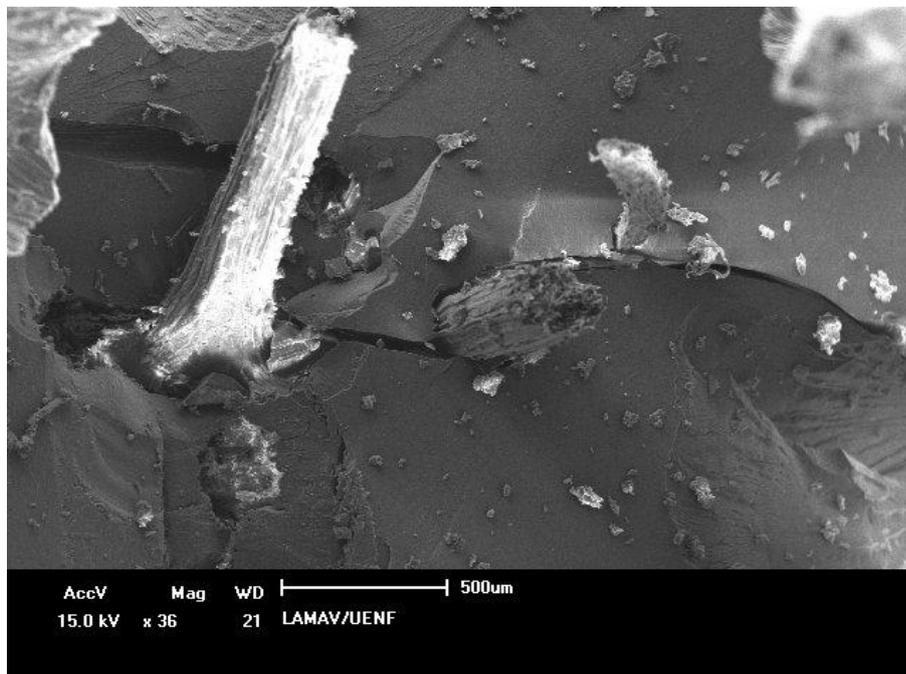


FIG 4.21 Micrografia da superfície de fratura do ensaio de impacto izod.

4.7 TG e DTG

O resultado da análise termogravimétrica da fibra de bucha está apresentado na FIG 4.22, nesta figura pode ser observado que a fibra de bucha tem uma perda de massa entre de 60 e 100°C de aproximadamente 4%, que é referente à desidratação das fibras. Até 200°C a fibra perde somente 6,46 % em massa, mostrando que as fibras de bucha possuem boa estabilidade térmica até 200°C. Depois desta temperatura a fibra começa a sofrer o processo de degradação térmica, onde já não é mais estável termicamente.

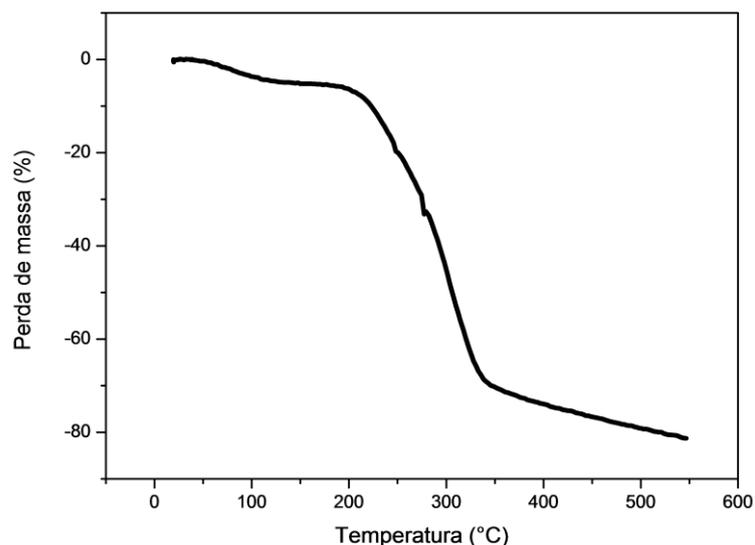


FIG 4.22 Análise termogravimétrica da fibra de bucha.

A FIG 4.28 mostra os termogramas do poliéster e dos compósitos reforçados por fibras de bucha, nesta FIG pode ser observado que o poliéster é estável termicamente até aproximadamente 300°C, onde então inicia seu processo de degradação térmica, chegando a perder até 90% de sua massa a 425°C. Com o incremento das fibras de bucha existe uma diminuição da estabilidade térmica dos compósitos, tornado-se estáveis até aproximadamente 275°C. Essa diminuição ocorre principalmente porque as fibras de bucha são menos resistentes a temperatura elevadas que o poliéster.

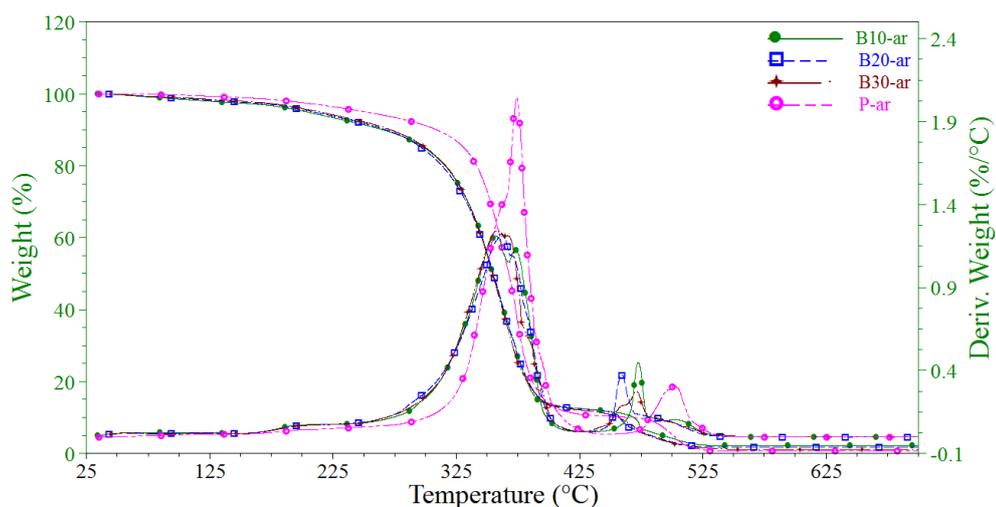


FIG 4.23 Termograma do poliéster e de seus compósitos reforçados por fibras de bucha.

A diminuição da estabilidade térmica ocasionada pelo incremento das fibras de bucha é de aproximadamente 30°C, que é uma variação pequena permitindo a utilização dos compósitos de poliéster reforçados por fibras de bucha até temperaturas superiores a 200°C.

4.8 DSC

Nas FIG de 4.24 a 4.27 podem ser observados os gráficos produzidos pelas análise de calorimetria diferencial de varredura DSC, do poliéster e dos compósitos de bucha/poliéster com 10, 20 e 30% em volumes de fibra. O equipamento utilizado foi o DSC de compensação de potência, onde os eventos endotérmicos tem picos ascendentes. Observando os gráficos, foram encontradas as faixas de temperaturas onde acontecem as transições vítreas (T_g), que é uma transição de segunda ordem. Esta transição está associada a mudanças na linha base do gráfico. As temperaturas médias em que as mudanças ocorreram estão na TAB 4.7. Para o ensaio de DSC a propriedade que define a mudança do polímero do estado vítreo para o estado em que as cadeias poliméricas tem mais mobilidade é o calor específico C_p . Essa mudança no C_p ocorre para uma faixa de temperatura. Nos casos do polímero e dos compósitos estudados, pode ser observado que, com o incremento das fibras de bucha, o valor médio da faixa de temperatura aumenta. Esse resultado mostra que as fibras diminuem a mobilidade do sistema, porem, a faixa de temperatura para os compósitos contendo bucha também é aumentada. Tanto o valor inicial da transformação diminui quanto o valor final aumenta. Uma outra técnica será empregada para a análise da T_g , que será a técnica de DMA, análise dinâmico mecânica.

TAB 4.7 Temperaturas medias da T_g , dos ensaios DSC.

	Temperatura media da T_g (°C)
Poliéster	61,80
Poliéster + 10% de bucha	63,67
Poliéster + 20% de bucha	63,81
Poliéster + 30% de bucha	62,13

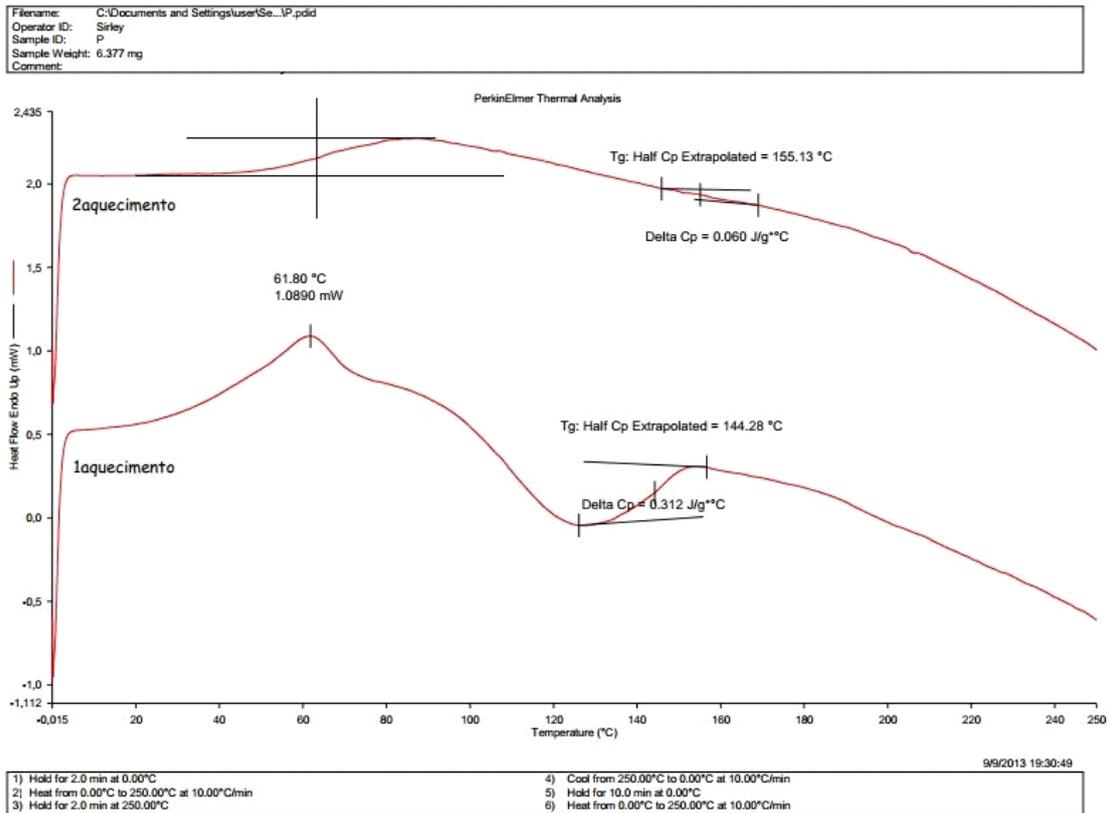


FIG 4.24 DSC resina poliéster.

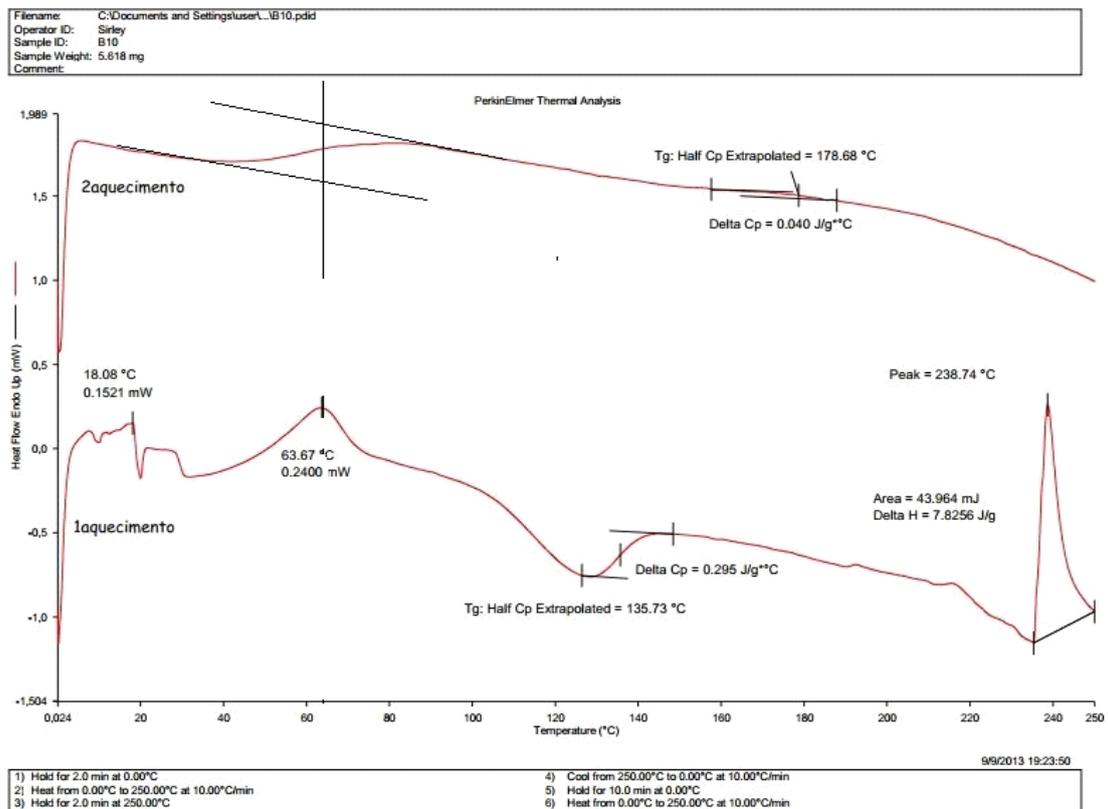


FIG 4.25 Resina poliéster com 10% de bucha.

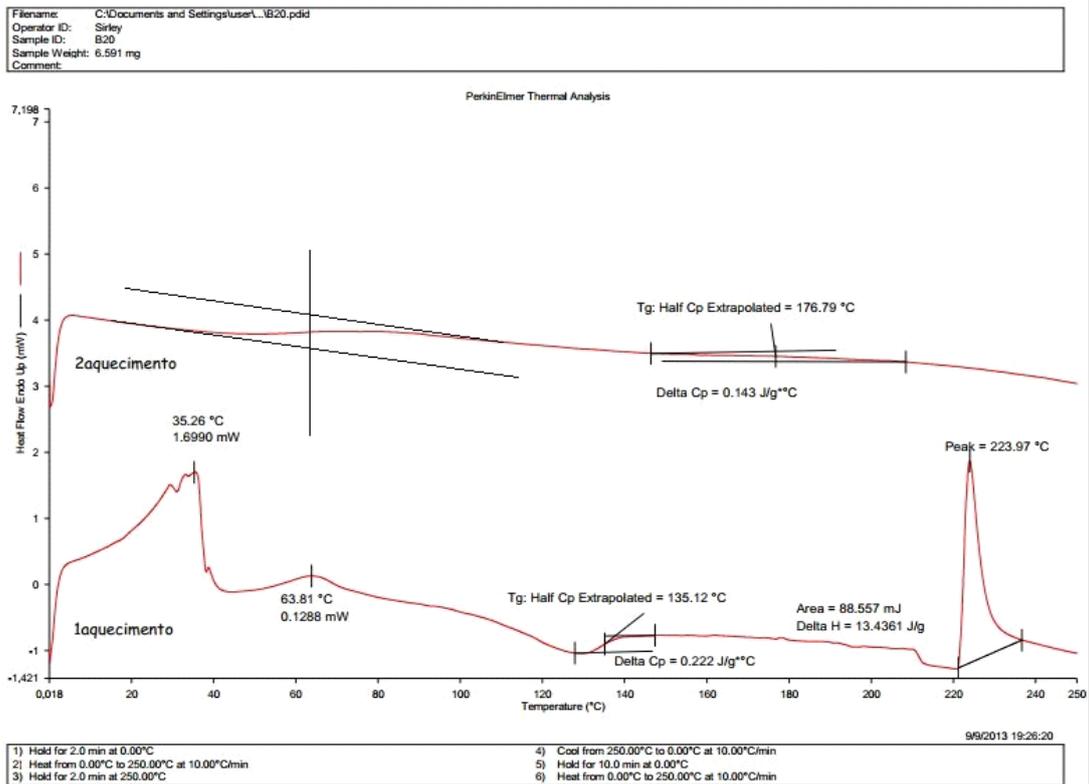


FIG 4.26 Compósito com 20% de bucha.

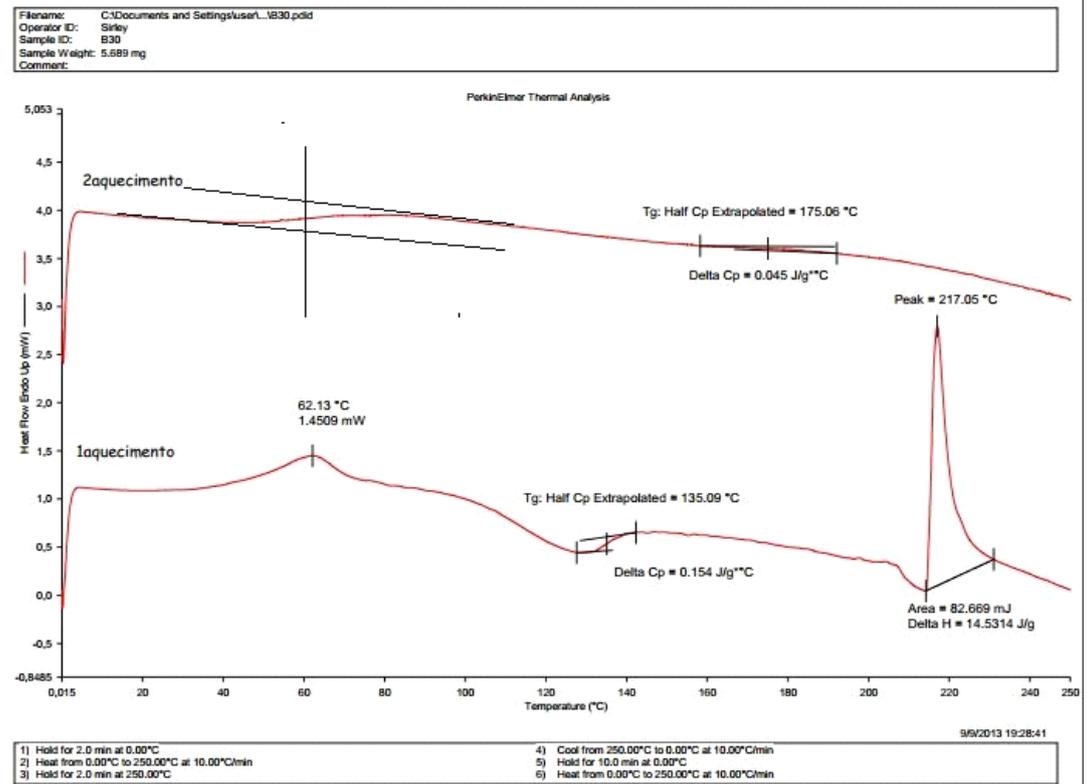


FIG 4.27 Compósito com 30% de bucha.

Para todos os casos estudados, as curvas do segundo aquecimento não tiveram nenhuma variação em que fosse possível afirmar que ocorreu uma mudança significativa no estado do

polímero. Porém, em todos os compósitos ocorreu um pico endotérmico na curva do primeiro aquecimento em aproximadamente 220°C. Como esses picos ocorreram somente nos compósitos, acredita-se que podem ser característicos da perda de massa (decomposição), da bucha. Esse resultado é coerente com o resultado obtido através do ensaio de TG para as fibras de bucha, que mostrou que em aproximadamente 200°C começa a ocorrer a degradação das fibras de bucha.

4.9 DMA

As FIG 4.28 a 4.30, mostram os resultados da análise dinâmico mecânica (DMA), realizada nos compósitos de poliéster/fibra de bucha, com diferentes frações volumétricas de fibra, 0, 10, 20 e 30%.

Na FIG 4.28, é feita uma comparação do módulo de armazenamento (E') entre os três tipos de compósitos e o polímero puro. O módulo E' é a resposta visco-elástica do material em condições de tensão. Nota-se que quanto maior for sua magnitude, mais rígido será o material, pois armazenará mais energia. Os valores iniciais para o módulo E' para o poliéster puro estão em torno de 1300 MPa, enquanto que para o compósito com 30% de fibra de bucha esses valores estão perto de 2600 MPa, nota-se que há um aumento significativo na rigidez do material com o incremento da fibra de bucha, isso também pode ser observado para o compósito com 20% de fibra, já para o compósito com 10% não há uma diferença significativa comparando com o poliéster puro. Estes resultados mostram que a fibra de bucha aumenta a rigidez do sistema.

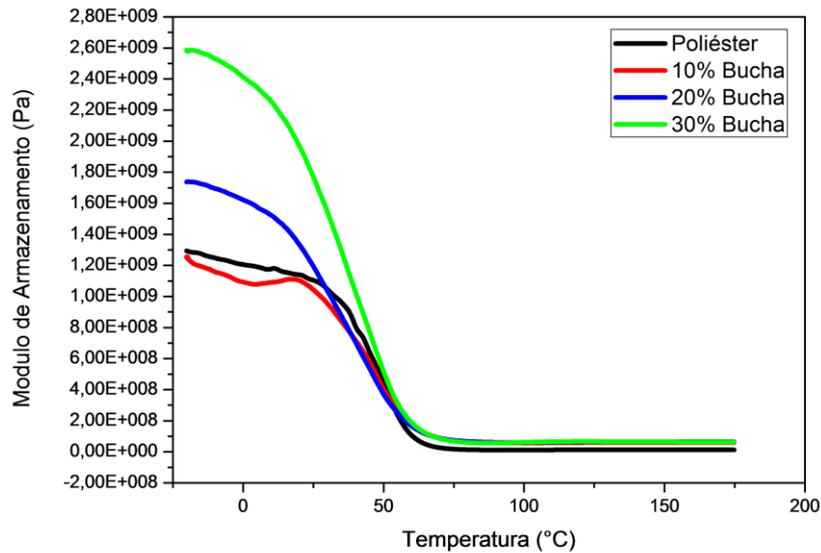


FIG 4.28 DMA- módulo de armazenamento.

A FIG 4.29 mostra uma comparação entre os módulos de perda (E''), do poliéster com os compósitos de poliéster/fibras de bucha. Os valor inicial para o modulo de perda do compósito com 30%de bucha esta entorno de 125 MPa, e o poliéster é aproximadamente 50 MPa, como pode ser observado, para todos os compósitos comparando com a resina poliéster pura, o pico ocorre em temperatura mais baixas. Este deslocamento na temperatura máxima associada ao modulo de perda descreve como consequência um aumento na mobilidade da matriz, como decorrência da introdução das fibras de bucha, ou seja, a transição vítrea esta sendo deslocada para temperaturas mais baixas.

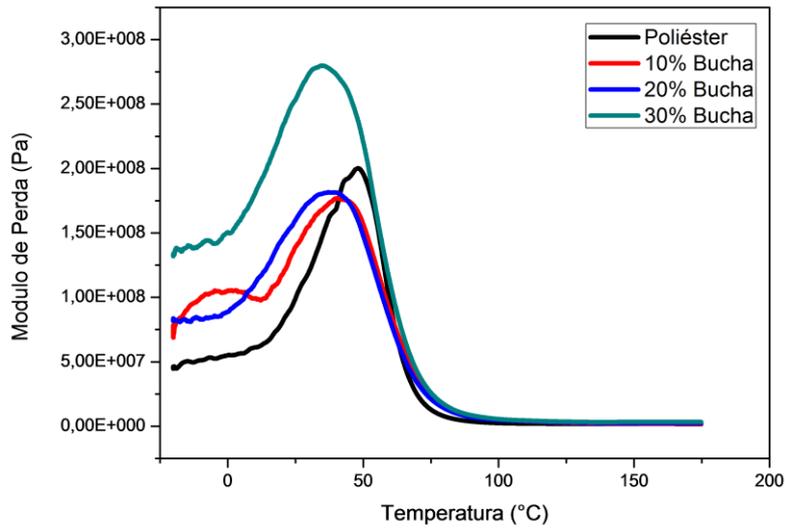


FIG 4.29 DMA – modulo de perda.

A FIG 4.30, está mostrando as curvas da $\tan \delta$, para os compósitos de poliéster com 0, 10, 20 e 30% em volume de bucha. Como pode ser observado, há um deslocamento dos picos para menores temperaturas. Comparando o pico do poliéster com os picos dos compósitos com 10, 20 e 30% de bucha, verifica-se o deslocamento da temperatura de transição vítrea para menores temperaturas com incremento das fibras. Isto reforça os resultados do módulo de perda. Na FIG 4.31.

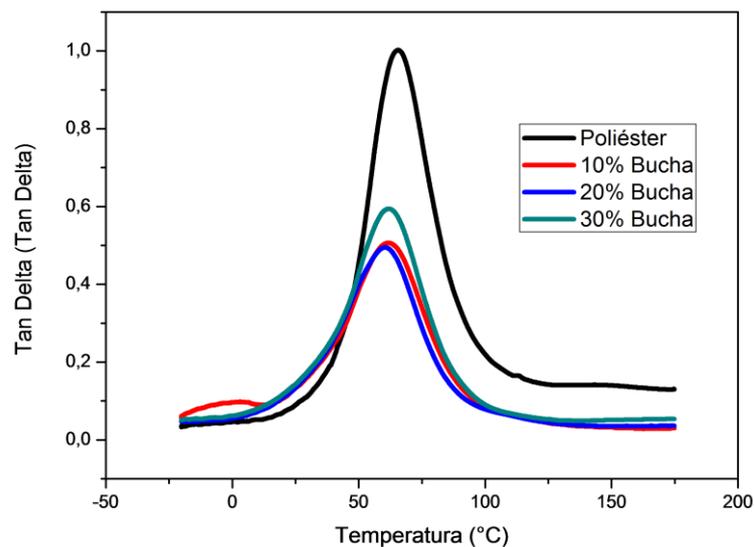


FIG 4.30 DMA – $\tan \delta$.

Com os resultados de DMA, pode ser observado através do módulo de armazenamento (E'), que as fibras aumentam a rigidez do sistema. Com os módulos de perda (E'') e $\tan \delta$, que,

com o incremento das fibras de bucha, há um deslocamento na temperatura de transição vítrea para menores valores. Isto corresponderia dizer que as fibras aumentam a rigidez e a tenacidade do sistema. Se por um lado esses resultados são antagônicos, por outro, Canavarolo, 2007, explica a possibilidade de partículas de polibutadieno com subinclusões de poliestireno, em uma matriz de poliestireno de alto impacto HIPS, conseguirem resultados semelhantes a estes. Isso é possível porque a rigidez é afetada pela fração em peso da fase flexível, enquanto a tenacidade, diferentemente, é modificada pela fração em volume. Logo, o caminho para se conseguir esses resultados é aumentar a fração volumétrica da fase flexível sem aumentar a concentração em peso. No caso dos compósitos de poliéster reforçados por fibras de bucha, a fibra é a fase flexível e de maior resistência, com menor densidade comparada com a matriz. Isso pode explicar o aumento da tenacidade e da rigidez dos compósitos. Estes resultados são importantes, porque conseguir aumento da rigidez e da tenacidade de um material ao mesmo tempo ainda é um desafio. Mesmo com valores baixos, pode ser observado que, as fibras de bucha em compósitos de matriz poliéster aumentaram a rigidez e a tenacidade do sistema.

Estes resultados estão coerentes com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos, pois, através do ensaio de tração pode ser observado que, com o incremento das fibras o módulo de elasticidade aumenta. Através do ensaio de impacto Izod verifica-se que com o aumento das fibras a tenacidade ao impacto também aumenta. Porém se comparar os resultados obtidos para temperatura média, onde ocorre a T_g , dos ensaios de DSC com o de DMA, TAB 4.8, poderá ser observada que os valores além de serem diferentes no ensaio de DSC aconteceram o oposto do ensaio de DMA, isto é, os valores da T_g aumentaram com o incremento das fibras. Embora os resultados dos dois ensaios não sejam coerentes, não ocorreu uma variação significativa nos valores. Como a T_g é descrita por uma faixa de temperatura no ensaio de DSC, e esta faixa de temperatura para os compósitos também começa em menores valores comparados com o valor inicial ocorrido para o poliéster, os resultados obtidos no ensaio de DMA podem não ser diferentes dos obtidos no ensaio de DSC.

TAB 4.8 Temperaturas da Tg, dos ensaios de DMA e DSC.

	Tg (°C) DSC	Tg (°C) DMA
Poliéster	61,80	65,81
Poliéster + 10% de bucha	63,67	61,96
Poliéster + 20% de bucha	63,81	61,90
Poliéster + 30% de bucha	62,13	60,55

4.10 TEOR DE GEL

Com a metodologia utilizada não foi possível obter resultados coerentes no ensaio de teor de gel. A metodologia utilizada esta apresentada no **apêndice I**.

5 CONCLUSÕES

- Através da análise diametral da fibra de bucha foi encontrado o diâmetro médio de 0,292mm.
- A densidade média das fibras de bucha encontrada foi de 0,379g/cm³.
- A resistência em tração média foi de 78,26MPa, com a análise das propriedades para as diferentes faixas de diâmetro em que as fibras foram divididas, pode ser observado que com a diminuição do diâmetro a resistência a tração e a densidade da fibra aumentam, chegando 93MPa e a 0,44g/cm³.
- As micrografias produzidas por MEV mostraram que as fibras com maiores diâmetros possuem mais defeitos que as fibras finas. Essa pode ser uma das explicações para o aumento da resistência e da densidade das fibras mais finas.
- Com a análise de TG da fibra observou-se que a fibra inicia o processo de degradação térmica a aproximadamente 200°C.
- Foram produzidos compósitos com 10, 20 e 30% de fibras alinhadas em forma de manta, os melhores resultados para resistência a tração e tenacidade ao impacto foram alcançados para os compósitos com 30% em volume de fibra, 30MPa e 192J/m, de resistência a tração e tenacidade ao impacto respectivamente.
- Selecionando as fibras de menos diâmetro foram produzidos compósitos com 30% em volume de fibras para serem ensaiados em tração, que alcançaram como valor médio de resistência a tração de 35MPa, que é 16% maior comparado com o compósito produzido com fibras com diâmetros aleatórios.
- Através do ensaio de TG/DTG pode ser observado que compósitos bucha/poliéster são estáveis termicamente até a temperatura de aproximadamente 225°C.
- Com os ensaios de DMA pode ser observado que as fibras aumentam a rigidez do sistema, e que diminuem a temperatura de transição vítrea TG.
- Os ensaios de teor de gel não foram conclusivos para a metodologia empregada.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL, B.D.; BROUTMAN, L.J. **Analysis and Performance of Fiber Composites**, Nova York: John Wiley & Sons, 2000.
- AL-SULAIMAN, F. **Evaluation of the performance of local fiber in evaporative cooling** *Energy Conversion and Management* 43, p. 2267-2273, 2002.
- ANNUNCIADO, T.R.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; AMICO, S.C. **Experimental envertigation of various vegetable fibers as sorbent material for oil spills**, *Marine Pollution Bulletin* 50, p. 1340-1346, 2005.
- BENGSTON, M.; BAILIF, L. M.; OSKMAN, K. **Composites**, Part A: Appl. Sci. Manufact. v. 28, p. 1922-1931, 2007
- BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. **Composites reinforced with cellulose-based fibres**. *Prog. Polym. Sci*, v. 24, p. 221-274, 1999
- BOYNARD, C.A.; D'ALMEIDA, J.R.M. **Morphological characterization and mechanical behavior of soponge gourd (luffa *Cylindrica*) – polyester composites materials**, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 39, p. 489-499,2000.
- CALLISTER, W. D. JR. Livro; **Materials Science and Engineering - Introduction**. 2. ed. Jonh Wiley and Sons, Canadá p. 445, 2002.
- CALLISTER, W.D. JR. Livro: **Ciência e Tecnologia de Materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Tientíficos Editora S.A. 705p. (2007).
- CANAVAROLO, S.V.J., Livro: **Técnicas de caracterização de polímeros**. Ed. Artliber. 2007.
- CARVALHO, E.A. **Avaliação da influência do fator de localização e rank mediano no valor do módulo de Weibull em materiais frágeis**. In: 62º Congresso Anual Do Congresso Anual Da Associação Brasileira De Metalurgia E Materiais – Abm, Vitória, Es, Brasil, P. 1-10. 2007.
- CORREA, C. A. et al. **“Compósitos termoplásticos com madeira”**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº3, p. 154-165, 2003.
- CROCKER, J. **Natural materials - Innovative natural composites**. *Mater. Technol.*, v. 2-3 n. 3 p. 174-178, 2008.
- D'ALMEIDA, A.L.F.; CALADO, V.; BARRETO, D.W. **Acetilação da Fibra de Bucha (*Luffa cylindrica*)** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, nº 1, p. 59-62, 2005
- DERMIR, H.; ATIKLER, A.; BALKÖSE, D.; TIHMINHOGLU, F. **The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorpition proprieties of polypropylene-luffa fiber composites**, *Composites Part A* 37, p. 447-456. 2006.

- FORLIN, F.; FARIAS, S.A. **Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, RJ. V 12, p 1-10, 2002.
- FRANCO, A. **Desenvolvimento local integrado e sustentável dez consensos,** Proposta, nº78, p 6-19. 1989.
- FRISK, H.; SCHWENDEMANN, D. **Compounding wood fibres with plastics.** Kunststoffe Plast Europe. v. 4, p.76-80.2004.
- HAINES, P.J. **Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems.** Blackie Academic & Professional-1ª Ed. Glasgow, 1995. *Apud* Canavarolo, S.V.J. Livro: Técnicas de caracterização de polímeros, Editora: Artliber, 2007.
- HULL, D.; CLYNE, T. W. **An Introduction to Composite Materials,** 2 ed. Cambridge, Inglaterra, Cambridge Univ. Press. 1996.
- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Cerâmica,** 26 (121), 17, 1989. *Apud* Canavarolo, S.V.J., Livro: **Técnicas de caracterização de polímeros.** Ed. Artliber, 2007.
- JOSEPH, A.; SREEKALA, M. S.; OOMEN, Z.; KOSHY, P.; THOMAS, S. A. **A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites.** 2002.
- KELLY, A.; TYSON, W.R. High Strength Materials, Nova York, Wiley, 1965, *apud*, MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M. **Ensaio de pullout em fibras lignocelulosicas em metodologia de análise;** Revista MAteria, V.11, n3, pp189-196, 2006.
- KOZLOWSKI, R.; RAWLUK, M.; BARRIGA, J.; **State of the art-production, processing and applications of fibrous plants.** In: Sivam RL, Araújo RC, editors. 2nd international conference on textile engineering (SINTEX-2004) Proceedings, September 7–11; Natal, in CD-ROM, Paper No.TIP-1-007. 2004.
- LILLIVERDI, L., <http://lilliverdi.blogspot.com.br/2010/11/bucha-vegetal-luffa.html>, em 11/12/2013.
- MARINELLI, A.L.; MONTEIRO, M.R.; AMBROSIO, S.D.; BRANCIFONTI, M.C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A.D. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: Uma contribuição para a Sustentabilidade Amazônica.** Polímeros Ciência e Tecnologia, v 18 (2) P 92-99, 2008.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. **Evolução em Tecnologia do Concreto. In: Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais.** São Paulo: IBRACON, 2008.
- MONTEIRO S.N.; LOPES, F.P.D.; FERREIRA, A.S.; NASCIMENTO, D.C.O. **Natural fiber polymer matrix composites: cheaper, tougher and environmentally friendly.** JOM, v. 61, n. 1, p. 17-22, 2009.
- MONTEIRO, S.N.; CÂNDIDO, V.S.; OLIVEIRA, M.P.; GOUVÊA, R.A.; MARTINS, A.B.M.S. **Characterization of tensile strength stiffness dependence with diameter of sponge gourd fibers by weibull statistical analysis,** Materials Science Forum. 2013.
- MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M. **Ensaio de pullout em fibras lignocelulosicas em metodologia de análise;** Revista MAteria, V.11, n3, pp189-196. 2006.

- NAGLIS, M. M. M.; D'ALMEIDA, J. R. M. “Aspectos do Emprego de Fibras Naturais Como Reforço em Compósitos: Análise da Morfologia da Luffa Cilíndrica”, in: Anais do 4º MICROMAT, p.575, São Carlos – SP, out 1994.
- NETO, J.R.A.; CARVALHO, L.H.; ARAÚJO, E.M. **Influência da Adição de uma Carga Nanoparticulada no Desempenho de Compósitos Poliuretano/Fibra de Juta**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 1, p. 10-15. 2007.
- OCHOLA, R. O.; MARCUS, K.; NURICK, G. N.; FRANZ, T. **Mechanical behavior of glass and carbon fibre reinforced composites at varying strain rates**. Composite Structures, v.63, pp. 455-467. 2004.
- PORTELA, T.G.R.; LOPES, F.P.D.; LOIOLA, R.L.; MONTEIRO, S.N.; CARVALHO, E.A. “**Evaluation of the diameter influence on the tensile strength of buriti fibers by the Weibull method**” (in Portuguese), Proceedings of the 64th Annual Meeting of the Brazilian Society for Metallurgy, Materials and Mining, (Belo Horizonte, MG, Brazil, July 1-10. 2009.
- PUKANSKY, B. **European Polymer Journal**. 41. p.645. 2005.
- RAZERA, I. A. T. Fibras **lignocelulósicas como agente de reforço de matriz fenólica e lignofenólica**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 189p.2006.
- RODRIGUEZ, F. **Principies of Polymer Systems**. Taylor & Francis. Washington, DC. 1996.
- ROWELL, R.M.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S. **Characterization and factors effecting fiber propretis in natural polymers and agro fibers based composites**. In: Frollini E, Leão Al, Mattoso, L.H., Natural Polymers and Biobased composites, USP, Unesp, Embrapa, Legprombitisdat. 2000.
- SANTOS, P. A. **Uso de fibras de curauá como agente de reforço para poliamida 6**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas – SP. 82p. 2006.
- SATYANARAYANA, K. G.; GREGORIO, G.C.; ARIZAGA, F. **Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview**, Progress in Polymer Science 34. 982–1021.2009.
- SATYANARAYANA, K.G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F. “**Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications**”. Composites: Part A, vol. 38, pp.1694-1709, 2007.
- SATYANARAYANA, K.G.; MONTEIRO, S.N.; LOPES, F.P.D.; MARGEM, F.M.; SANTAFE Jr, H.P.G.; COSTA, L.L. **Dimensional analysis and surface morphology as selective criteria of lignocellulosic fibers as reinforcement in polymeric matrices**. In: S. KALIA et al. Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites, DOI 10.10007/978-3-642-17370-7_8, C Springer-Verlang Berlin Heidelber. 2011.
- SATYANARAYANA, K.G.; WYPYCH, F.; GUIMARÃES, J.L.; AMICO, C.S.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; RAMOS, L.P. **Studies on natural fibers of Brazil and green composites**. Met. Mater. Proc., v. 17(3-4), p. 183-194. 2005.

- SILAEX, <http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm>, Visitado em 2/07/2013.
- SILVA, M. R.; MOTTA, L. A. C. **Produção e caracterização mecânica de compósitos de matriz poliéster reforçada com bucha vegetal em forma de manta.** 20° CEBCIMAT, 217-105, 2012.
- TAJAGROPRODUCTS, <http://www.tajagroproducts.com/Sponge%20gourd.html> em 11/12/2013.
- TANOBE, V.O.A.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; MURANO, M.; AMICO, S.C.; **A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge gourds (*Luffa Cylindrica*),** Polymer Testing, 2005.
- THOMAS, S.; PAUL, S.A.; POTHAN, L.A.; DEEPA, B. Natural Fibers: Structure, Properties and Applications. In, Kalia, S. et al, *Cellulose Fibers: Bio- and Nano- Polymer Composites*, DOI 10.1007/978-3-642-17370-7_1, Springer-Verlang Berlin Heidelberg, 2011.
- WAMBUA, P.; IVENS, I.; VERPOEST, I. **Natural fibers: can they replace glass and fibre reinforced plastics?** Composites Science and Technology, v. 63, p. 1259-1264. 2003.
- WENDLANDT, W.W. **Thermal Analysis.** 3ed. Edition. Wiley. New York, 1986. *Apud* Canavarolo, S.V.J., Livro: Técnicas de caracterização de polímeros, Editora: Artliber, 2007.
- WUZELLA, G.; KANDELBAUER, A. **Novel Composites Based na Natural Fibers and thermosets.** JEC Composites magazine- Biocomposites, v 37 (dec), p 36-38, 2007.

7 APÊNDICE

APÊNDICE I

Com objetivo de mensurar o grau de reticulação do poliéster nos compósitos reforçados com fibras de bucha foi realizado o ensaio de teor de gel. Devido a problemas no andamento do ensaio foram utilizados dois solventes diferentes: monômero de estireno e tetrahidrofurano (THF). Não foram obtidos resultados confiáveis com nenhuma das metodologias propostas.

7.1 ENSAIO REALIZADO COM MONÔMERO DE ESTIRENO.

O teor de gel das amostras foi determinado através da técnica com extração do solvente adaptado da Norma ASTM D-2765. Foram utilizadas 0,3g para a formulação de cada amostra, trituradas com tamanho de grãos entre 30 e 45 mesh e submetidas a processo de refluxo em monômero de estireno a 114°C por 6 horas, em extrator Soxhlet. Após este período, as amostras foram secas até peso constante. O teor de gel foi obtido através da seguinte EQ 0.1:

$$\text{Teor de Gel} = \frac{M_s}{M_i} \times 100$$

EQ 0.1 Determinação do teor de gel.

Onde:

M_s = Massa da amostra não solúvel em monômero de estireno (g).

M_i = Massa inicial da amostra (g).

Na FIG 0.1 pode ser observado o esquema de montagem para a realização do ensaio.



FIG 0.1 Esquema montado para realização do ensaio de Teor de Gel.

Durante o ensaio foi observado que o solvente tornava-se mais viscoso cada vez que passava pelo extrator e banhava o polímero. Devido a isso o ensaio não pode ser conduzido até o final. Acredita-se que o solvente em contato com o poliéster sofreu um processo de polimerização através do aquecimento. No final do ensaio, enquanto aquecido, o balão continha um gel extremamente viscoso. Com o término do aquecimento e resfriamento do balão, o gel endureceu formando um polímero.

Devido à polimerização do solvente, no final do ensaio as amostras secas apresentavam maior massa que no início do ensaio. Tendo assim um resultado inverso ao esperado.

7.2 ENSAIO REALIZADO COM TETRAHIDROFURANO (THF)

O THF é o solvente utilizado para o poliéster. É um solvente extremamente volátil, que sob condições normais de armazenamento geram peróxidos de hidrogênio (Assumpção, 2001) podendo explodir quando submetido a mudanças bruscas de temperatura ou até mesmo quedas.

Para a realização do ensaio de teor de gel, o THF deveria ser submetido a um processo de refluxo por 6 horas, a uma temperatura próxima a sua temperatura de ebulição. Nestas condições a realização desse ensaio torna-se muito perigoso, devido ao peróxido de hidrogênio contido no THF. Desta forma, para a realização do ensaio o peróxido deve ser eliminado. Foram utilizadas duas metodologias para a eliminação do peróxido.

Na primeira tentativa para eliminar o peróxido de hidrogênio foi utilizado cloreto de cobre I. Foram misturadas 4g de cloreto de cobre I a 1 litro de THF (Assumpção 2001). A solução foi mantida em agitação por 4 horas, permaneceu em repouso por 12 horas e em seguida o THF foi filtrado. A FIG 0.2 mostra a solução de cloreto de cobre e THF. Após este procedimento o teor de peróxido foi analisado através de uma solução de iodeto de potássio (KI) em ácido clorídrico (HCl). Foi detectada uma grande quantidade de peróxido no final do teste inviabilizando a continuidade do ensaio.



FIG 0.2: solução de cloreto de cobre e THF.

A segunda tentativa de eliminação de peróxido de hidrogênio foi passar o THF em uma coluna de alumina básica ativada grau I, o esquema montado pode ser visualizado na FIG 0.3. No fim do procedimento o teor de peróxido foi mensurado através de uma solução de iodeto

de potássio (KI) em ácido clorídrico (HCl). Não foi detectado peróxido no THF logo após a passagem pela coluna de alumina. Porém, 12 horas depois do procedimento o teor de peróxido no THF (purificado na coluna de alumina), era o mesmo teor do encontrado no THF sem tratamento.



FIG 0.3: Coluna de alumina básica grau I, para purificação de THF.

O THF gera peróxido em temperatura ambiente depois de sua purificação em menos de 12 horas e o ensaio para análise do teor de peróxido dura 6 horas perto da temperatura de ebulição do THF. Dessa forma, torna-se inviável a realização deste ensaio, devido a grande exposição ao risco de explosão, proveniente do peróxido.