

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

CAIO HENRIQUE PINHEIRO

Fibra de sisal modificada com óxido de alumínio hidratado para emprego como  
reforço em compósitos de matriz resina epóxi

Lorena

2019



CAIO HENRIQUE PINHEIRO

Fibra de sisal modificada com óxido de alumínio hidratado para emprego como reforço em compósitos de matriz resina epóxi

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento de Produtos e Processos

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Lucia Caetano Pinto da Silva

Versão Corrigida

Lorena  
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Pinheiro, Caio Henrique

Fibra de sisal modificada com óxido de alumínio hidratado para emprego como reforço em compósitos de matriz resina epóxi / Caio Henrique Pinheiro; orientadora Maria Lucia Caetano Pinto da Silva - Versão Corrigida. - Lorena, 2019.  
121 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.  
2019

1. Tg. 2. Biocompósitos. 3. Tratamento de superfície. 4. Fibra natural. I. Título. II. da Silva, Maria Lucia Caetano Pinto, orient.

Dedico esse trabalho a meus pais Walmir e Silvia, e a minha irmã Maria Carolina, pedindo que acredite no poder da educação e que continue sempre se inspirando, aproveitando o apoio e carinho que temos dentro de casa.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me proporcionado tantas alegrias, experiências e amizades na USP. Sempre me abrindo portas e estando ao meu lado a todo o momento, agradeço infinitamente a meus pais, Walmir e Silvia, que sempre me deram liberdade para tomar minhas decisões, suporte, incentivo e amor nos momentos mais difíceis. Todo o esforço que vocês fizeram e fazem até hoje me incentiva a continuar. Obrigado por tudo!

Aos meus professores e em especial, a minha orientadora Maria Lucia Caetano Pinto da Silva, que foi uma segunda mãe para mim. Foi uma professora extremamente carinhosa e companheira, me inspirando como profissional e ser humano. Agradeço de todo coração.

A minha namorada Nicolý, obrigado por estar comigo e ter sido tão companheira no momento mais difícil da preparação deste trabalho. Sua amizade e sabedoria me trouxeram de volta a paciência que faltava para tornar tudo possível.

Aos amigos de laboratório, mestranda Flávia e o aluno de iniciação científica Daniele Rubiu que me ajudou imensamente durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro e aos muitos amigos que fiz: Eduardo, Franz, Lucas, Douglas, Ana Paula, Raianni, Júlio, Wallyson, Cintía, Igor, Matheus Patusco, Matheus Brito, Douglas Sardisco, Pedro, Orerves, Rodney e Braz.

Enfim, agradeço a todos que colaboraram de alguma forma com esse trabalho.





*“Na verdade, um homem com conhecimento é um fogo vivo. Uma chama.”*

*Osho*



## RESUMO

PINHEIRO, C.H **Fibra de sisal modificada com óxido de alumínio hidratado para emprego como reforço em compósitos de matriz resina epóxi**. 2019. 121p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

As indústrias automobilísticas e de construção civil destacam-se nas aplicações de materiais leves. Os biocompósitos diferentemente dos materiais tradicionais, são constituídos de pelo menos uma fase de origem natural. Uma alternativa é a utilização da fibra de sisal (*Agave sisalana*) como uma dessas fases, mas devido a sua natureza hidrofílica, é necessário otimizar as propriedades da fibra quanto a sua absorção de água, resistência mecânica e estabilidade térmica. A alternativa para a otimização das características de uma fibra vegetal é modificar sua superfície com objetivo de se aumentar as ligações interfaciais e se obter melhores características no material final.

Esse trabalho teve como objetivo apresentar um novo tratamento de superfície pela formação *in situ* do óxido de alumínio hidratado ( $Al_2O_3.nH_2O$ ) incorporado a fibra parcialmente acetilada por um tratamento prévio. Avaliou-se as mudanças químicas, cristalográficas, térmicas, mecânicas e morfológicas, bem como da orientação do reforço (contínuo e tramado) das fibras natural, acetilada e híbrida e de seus respectivos compósitos em matriz epóxi. O compósito híbrido contínuo apresentou o melhor desempenho térmico, de absorção de água e mecânico.

A proposta de um novo tratamento de superfície aliado a otimização da estabilidade térmica dos compósitos, sem alterar significativamente o comportamento mecânico, pode ser considerada uma das contribuições relevantes deste estudo. A preparação de um híbrido orgânico-inorgânico e as mudanças observadas no perfil térmico de decomposição, tanto da fibra quanto dos compósitos, mostraram que o tratamento foi promissor, merecendo a atenção de pesquisas futuras em novos materiais sustentáveis e de alto valor agregado.

Palavras-chave: TG. Biocompósitos. Tratamento de superfície. Fibra Natural.

## ABSTRACT

PINHEIRO C.H. **Modified sisal fiber with hydrated aluminum oxide for use as reinforcement in resin matrix composites**. 2019. 121p. Dissertation (Master of Science). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

The automotive and civil construction industries stand out in the applications of light materials. Biocomposites, unlike traditional materials, consist of at least one phase of natural origin. An alternative is the use of sisal fiber (*Agave sisalana*) as one of these phases, but due to its hydrophilic nature, it is necessary to optimize fiber properties for its water absorption, mechanical strength and thermal stability. The alternative for the optimization of the characteristics of a vegetal fiber is to modify its surface in order to increase the interfacial connections and to obtain better characteristics in the final material.

The objective of this work is to present a new surface treatment by the *in situ* formation of hydrated aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) incorporated into partially acetylated fiber by a previous treatment. The chemical, crystallographic, thermal, mechanical and morphological changes, as well as orientation of reinforcement (continuous and fabric) of natural, acetylated and hybrid fibers and their respective epoxy matrix composites were evaluated. The continuous hybrid composite presented the best thermal, water absorption and mechanical performance.

The proposal of a new surface treatment combined with optimization of the thermal stability of composites, without significantly changing the mechanical behavior, can be considered one of the relevant contributions of this study. The preparation of an organic-inorganic hybrid and the changes observed in the thermal decomposition profile of both the fiber and the composites show that the treatment is promising, deserving the attention of future research on new, high value-added and sustainable materials.

Keywords: TG. Biocomposites. Surface Treatment. Natural Fibers

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das fibras de sisal.....	28
Tabela 2 - Características genéricas da Resina epóxi ( <i>E</i> ).....	35
Tabela 3 - Codificação dos modos de falha e ruptura para $Cp^{Tra}$ .....	52
Tabela 4 – Índice de cristanilidade de <i>FN</i> , <i>FA</i> e <i>H</i> .....	64
Tabela 5 - Resultados das curvas TG/DTG para $Al_2O_3.nH_2O$ , <i>FNC</i> , <i>FAC</i> e <i>HC</i> ...	66
Tabela 6 - Resultados das curvas TG/DTG para <i>E</i> , <i>CFNC</i> , <i>CFAC</i> e <i>CHC</i> .....	70
Tabela 7 - Resultado das curvas TG/DTG para <i>FNC</i> , <i>FAC</i> e <i>HC</i> .....	74
Tabela 8 - Resultado das curvas TG/DTG para <i>E</i> , <i>CFNC</i> , <i>CFAC</i> e <i>CHC</i> .....	77
Tabela 9 – Localização de falha e modos de ruptura .....	80
Tabela 10 - Módulos de young dos compósitos contínuos .....	85
Tabela 11 - Módulos de young dos compósitos tramados .....	87
Tabela 12 - Resultados da análise elementar por EDS das fibras.....	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das <i>FN</i> .....	24
Figura 2 – Fibra de sisal .....	26
Figura 3 - Raspagem do sisal.....	26
Figura 4 - Estrutura das paredes celulares da fibra de sisal .....	27
Figura 5 - Disposição e constituição das fibrilas .....	28
Figura 6 – Estrutura da Celulose .....	29
Figura 7 - Hemicelulose.....	30
Figura 8 - Fenóis substituídos presentes na lignina .....	30
Figura 9 - Reação de merecerização de <i>FN</i> .....	31
Figura 10 - Reação de esterificação de <i>FN</i> .....	32
Figura 11 - Grupo epóxido.....	34
Figura 12 - Diagrama da biodegradabilidade de biocompósitos automotivos .....	41
Figura 13 - Arquiteturas de fibra contínua utilizada como reforços .....	42
Figura 14 - Fluxograma geral da metodologia .....	44
Figura 15 - Sisal cordão e tela.....	45
Figura 16 - Etapa de laminação manual/compressão .....	47
Figura 17 - Prensa de bancada utilizada para confecção dos compósitos.....	47
Figura 18 - Exemplos de codificação de $Cp^{Tra}$ após o ensaio .....	52
Figura 19 - Preparação do compósito de fibra natural contínua.....	54
Figura 20 - Compósitos preparados por meio da técnica de laminação manual ..	55
Figura 21 - Resultado da absorção de água nos $cp^{abs}$ compósitos com fibra contínua .....	56
Figura 22 - Resultado de absorção de água nos $cp^{abs}$ compósitos com fibra tramada .....	57
Figura 23 - $cp^{abs}$ destacando-se as interfaces fibra/matriz .....	58
Figura 24 - Resultado de desidratação $cp^{des}$ de compósitos com fibra contínua..	59
Figura 25 - Resultado de desidratação $cp^{des}$ nos compósitos com fibra tramada	60
Figura 26 - Espessura durante a desidratação $cp^{des}$ nos compósitos com fibra contínua .....	61
Figura 27 - Espessura durante a desidratação dos $cp^{des}$ nos compósitos com fibra tramada.....	62
Figura 28 - Espectros FTIR de <i>FN</i> , <i>FA</i> e <i>H</i> .....	63

Figura 29 - Mecanismo de esterificação das hidroxilas presentes na <i>FN</i> .....	63
Figura 30 - Difratoogramas de Raio X para <i>FN</i> , <i>FA</i> , <i>H</i> e $Al_2O_3.nH_2O$ .....	64
Figura 31 - TG/DTG do $Al_2O_3.nH_2O$ em atmosfera de $N_2$ .....	66
Figura 32 – Resultado das curvas TG de <i>FNC</i> , <i>FAC</i> e <i>HC</i> .....	67
Figura 33 – Resultado das curva DTG de <i>FNC</i> , <i>FAC</i> e <i>HC</i> .....	68
Figura 34 – Resultado das curvas TG da matriz <i>E</i> , <i>CFNC</i> , <i>CFAC</i> e <i>CHC</i> .....	70
Figura 35 – Resultados das cuvas DTG da matriz <i>E</i> , <i>CFNC</i> , <i>CFAC</i> e <i>CHC</i> .....	72
Figura 36 - TG/DTG do $Al_2O_3.nH_2O$ em atmosfera de ar sintético.....	73
Figura 37 – Resultado das curvas TG de <i>FNC</i> , <i>FAC</i> e <i>HC</i> , em ar sintético.....	74
Figura 38 – Resultados das curvas DTG de <i>FNC</i> , <i>FAC</i> e <i>HC</i> em atmosfera de ar sintético .....	76
Figura 39 – Resultados das curvas TG da matriz <i>E</i> , <i>CFNC</i> , <i>CFAC</i> e <i>CHC</i> , em ar sintético .....	78
Figura 40 - DTGs da matriz <i>E</i> , <i>CFNC</i> , <i>CFAC</i> e <i>CHC</i> , em ar sintético .....	79
Figura 41 - Fotos $Cp^{Tra}$ sem reforço, após o ensaio .....	80
Figura 42 - Fotos $Cp^{Tra}$ com reforço contínuo, após o ensaio.....	81
Figura 43 - Fotos $Cp^{Tra}$ com reforço tramado, após o ensaio .....	82
Figura 44 - Diagrama tensão-deformação para a matriz <i>E</i> sem reforço .....	83
Figura 45 - Diagramas dos compósitos com reforço contínuo.....	84
Figura 46 -Gráfico dos módulos de young dos compósitos contínuos.....	85
Figura 47 - Diagramas para compósitos com reforço tramado .....	86
Figura 48 - Gráfico dos módulos de young dos compósitos tramados .....	87
Figura 49 - Fotomicrografias das fibras antes e após os tratamentos .....	89
Figura 50 - Fotomicrografia do <i>H</i> .....	90
Figura 51 - Fotomicrografias e mapeamento elementar das fibras.....	91
Figura 52 – Fotomicrografias do <i>CFNC</i> após o teste de desidratação .....	92
Figura 53 - Fotomicrografias do <i>CFAC</i> após o teste de desidratação .....	93
Figura 54 - Fotomicrografias do <i>CHC</i> após o teste de desidratação .....	94
Figura 55 - Fotomicrografias do <i>CFNT</i> após o teste de desidratação .....	95
Figura 56 - Fotomicrografias do <i>CFAT</i> após o teste de desidratação.....	96
Figura 57 - Fotomicrografias do <i>CHT</i> após o teste de desidratação.....	97
Figura 58 - Fotomicrografias do <i>CFNC</i> após o ensaio de tração.....	98
Figura 59 - Fotomicrografias do <i>CFAC</i> após o ensaio de tração.....	99
Figura 60 - Fotomicrografias do <i>CHC</i> após o ensaio de tração .....	100

Figura 61 - Fotomicrografias do <i>CFNT</i> após o ensaio de tração.....	101
Figura 62 - Fotomicrografias do <i>CFAT</i> após o ensaio de tração.....	102
Figura 63 - Fotomicrografias do <i>CHT</i> após o ensaio de tração.....	103



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>MPC</i>	Método de precipitação convencional
<i>FN</i>	Fibras naturais
<i>FS</i>	Fibras sintéticas
<i>FVL</i>	Fibras vegetais lignocelulósicas
<i>CFN</i>	Compósito de fibra natural
<i>E</i>	Epóxi
<i>RC</i>	Retardantes de chama
<i>FNC</i>	Fibra natural contínua
<i>FNT</i>	Fibra natural tramada
<i>FAC</i>	Fibra acetilada contínua
<i>FAT</i>	Fibra acetilada tramada
<i>HC</i>	Híbrido contínuo
<i>HT</i>	Híbrido tramado
<i>CFNC</i>	Compósito de fibra natural contínua
<i>CFNT</i>	Compósito de fibra natural tramada
<i>CFAC</i>	Compósito de fibra acetilada contínua
<i>CFAT</i>	Compósito de fibra acetilada tramada
<i>CHC</i>	Compósito de híbrido contínuo
<i>CHT</i>	Compósito de híbrido tramado
<i>cp<sup>abs</sup></i>	Corpo-de-prova para o teste de absorção (15x15x5 mm)
<i>cp<sup>des</sup></i>	Corpo-de-prova para o teste de desidratação (15x15x5 mm)
<i>abs</i>	Absorção
<i>des</i>	Desidratação
<i>i</i>	Instante
<i>%m<sub>i</sub><sup>abs</sup></i>	Porcentagem de absorção de água no instante <i>i</i>
<i>%m<sub>i</sub><sup>des</sup></i>	Porcentagem de desidratação no instante <i>i</i>
<i>m<sub>o</sub><sup>abs</sup></i>	Massa de água absorvida no instante <i>i=0 h</i>
<i>m<sub>o</sub><sup>des</sup></i>	Massa de água desorvida no instante <i>i=0 h</i>

$m_i^{abs}$	Massa de água absorvida no instante $i$
$m_i^{des}$	Massa de água desorvida no no instante $i$
$\% \Phi_i^{des}$	Porcentagem da variação de espessura após a desidratação em um instante $i$
$\Phi_i^{des}$	Espessura após a desidratação em um instante $i$
$\Phi_0^{des}$	Espessura após a desidratação no instante $i=0$ h
FTIRE	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
$\bar{\nu}$	Número de ondas
$\Lambda$	Comprimento de onda
DRX	Difratometria de raios-X
$\%IC$	Índice de cristanilidade
$I_{max}$	Intensidade da reflexão da estrutura principal da celulose de uma fibra
$I_{am}$	Intensidade atribuída ao material amorfo de uma fibra
$n$	Grau de hidratação de um óxido
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
DTG	Massa derivativa ou derivada da termogravimetria
T	Temperatura
t	Tempo
X	Porcentagem de água liberada de um óxido durante a TG
M	Massa molecular do óxido resultante ao fim da TG
F	Força de tração
k	Constante de proporcionalidade
x	Deslocamento
$cp^{Tra}$	Corpo-de-prova para teste de tração (120x25x5mm)
$\sigma$	Tensão de tração
$E_y$	Módulo de young
$\varepsilon$	Deformação específica

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	19
2	OBJETIVOS .....	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1	Fibras naturais ( <i>FM</i> ) .....	24
3.2	Reforço .....	25
3.2.1	O Sisal .....	25
3.3	Tratamentos de superfície .....	30
3.3.1	Químicos .....	31
3.3.2	Físicos .....	33
3.4	Matriz .....	33
3.4.1	Resina epóxi ( <i>E</i> ).....	34
3.5	Retardantes de chama ( <i>RC</i> ) .....	35
3.6	Óxido de Alumínio hidratado .....	36
3.7	Híbridos .....	37
3.8	Compósitos.....	38
3.9	Biocompósitos.....	39
3.10	A influência da orientação do reforço .....	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1	Materiais .....	43
4.2	Equipamentos .....	43
4.3	Metodologia.....	44
4.3.1	Tratamentos de superfície .....	45
4.3.2	Processamento dos compósitos .....	46
4.4	Caracterizações .....	48
4.4.1	Testes de absorção e desidratação (ASTM D570) .....	48
4.4.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	49

4.4.3	Difratometria de raios X (DRX) .....	49
4.4.4	Termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG) .....	50
4.4.5	Ensaio de tração .....	51
4.4.6	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS) .....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
5.1	Estudo da absorção de água e da desidratação .....	55
5.1.1	Absorção .....	55
5.1.2	Desidratação .....	59
5.1.3	Espessura .....	60
5.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	62
5.3	Difratometria de raios X (DRX) .....	63
5.4	Termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG) .....	65
5.4.1	Atmosfera inerte .....	65
5.4.2	Atmosfera oxidante .....	72
5.5	Ensaio de tração .....	79
5.5.1	Localização de ruptura .....	80
5.5.2	Comportamento elástico do material sem reforço .....	83
5.5.3	Comportamento elástico do material com reforço contínuo .....	83
5.5.4	Comportamento elástico do material com reforço tramado .....	86
5.6	Análise morfológica .....	88
5.6.1	Fibra Natural e após os tratamentos .....	88
5.6.2	Compósitos após ensaios de desidratação .....	92
5.6.3	Compósitos após ensaios de tração .....	97
6	CONCLUSÕES .....	104
	REFERÊNCIAS .....	106

## 1 INTRODUÇÃO

Os compósitos de matriz polimérica oferecem uma série de vantagens que os tornam desejáveis em inúmeras aplicações de alto desempenho. Consequentemente, compósitos tem uso crescente em aplicações que vão desde substituição de materiais tradicionais em partes funcionais de carros de corrida, componentes de aeronaves e acessórios esportivos, mas também em acessórios corriqueiros de baixo custo consumidos por indústrias automobilísticas (ELKINGTON et al., 2015). Há uma alta demanda de novos materiais que combinam simplicidade na produção, elevado padrão de qualidade, fornecimento em grande escala e baixo custo de fabricação. Adicionalmente, dada a crescente preocupação ambiental com resíduos e ciclos de vida de produtos manufaturados, a utilização de materiais puramente sintéticos tanto em matrizes quanto em reforços vem sendo cada vez mais desestimulados nas variadas aplicações de engenharia (ASHIK; SHARMA, 2015). Desta forma, a atenção da indústria e da pesquisa acadêmica vem se concentrando cada vez mais no desenvolvimento de biomateriais, pois apesar das fibras naturais (*FN*) serem superiores as fibras sintéticas (*FS*) no aspecto ecológico, ainda não o são quanto à resistência mecânica (ALAVUDEEN et al., 2015). Entre as *FN*, o sisal se destaca quanto a resistência mecânica, mas ainda é extremamente hidrofílica em comparação a fibra de vidro. Normalmente quando a fibra hidrófila é usada em polímero hidrofóbico, são necessários tratamentos na superfície, para melhorar a adesão interfacial e suas propriedades mecânicas, um ponto crucial para se obter um bom compósito (SRISUWAN; PRASOETSOPHA; SUPPAKARN, 2014).

*FN* e as *FS* têm sido amplamente usadas como reforço em compósitos, proporcionando ganho nas propriedades mecânicas em relação a matriz polimérica pura. A utilização de *FN* como reforço tem substituído com vantagens a *FS*, porém necessitando de modificações em sua superfície visando o aumento de adesão na interface fibra/matriz polimérica (RAMESH et al., 2014; SABA; PARIDAH; JAWAID, 2015). Melhoras significativas de resistência mecânica em compósitos poliméricos podem ser atingidas usando-se como reforço *FN* modificadas por meio de tratamentos químicos e físicos de superfície ou um reforço híbrido de *FN* e *FS* em diferentes proporções. As modificações podem ser por alcalinização, acetilação, silanização, benzoilação, ou ainda por polimerização por enxertia (ASHIK;

SHARMA, 2015; RAMESH et al., 2014; SRISUWAN; PRASOETSOPHA; SUPPAKARN, 2014). Trabalhos do grupo de Novos Materiais do Departamento de Engenharia Química da EEL-USP vêm estudando nos últimos anos a modificação de superfície da fibra celulósica utilizando óxidos metálicos hidratados, com o intuito de promover a estabilidade térmica da celulose (MULINARI et al., 2007; TAGLIAFERRO; DA SILVA M. L. C. P.; DA SILVA G., 2005; TAGLIAFERRO et al., 2011). A celulose oriunda de bagaço de cana de açúcar foi estudada com a incorporação via reação química de óxidos de alumínio, nióbio e zircônio hidratados e fosfato de nióbio hidratado, bem como a celulose oriunda da folha de bananeira modificada com óxidos de alumínio, magnésio, nióbio e zinco hidratados. Todos os materiais estudados até então pelo grupo apresentam ganho de propriedade térmica pela modificação realizada. Estes materiais têm sido nomeados como materiais híbridos orgânico-inorgânico (pela combinação entre a celulose e o óxido metálico hidratado) e vem se mostrando bastante eficiente como reforço em compósitos poliméricos (MASCHIO; PEREIRA; DA SILVA, 2012; PEREIRA et al., 2014).

As *FN* têm sido usadas em diferentes formas como reforço em compósitos poliméricos, tais como contínua, aleatoriamente orientada ou como tecido, tendo o último se mostrado mais atraente por proporcionar maior integridade e conformidade nas aplicações estruturais. Os métodos mais conhecidos e estudados de se fabricar compósitos são: laminação manual (“hand lay up”), autoclave, pultrusão, enrolamento filamentar e moldagem líquida de compósitos (LEVY NETO; PARDINI, 2006). A escolha do método vai depender de alguns fatores como custo de fabricação, desempenho e complexidade geométrica. A fabricação por processo de laminação manual se caracteriza pela simplicidade, não necessitando de nenhum investimento em equipamento específico para a sua manufatura (ELKINGTON et al., 2015). Empilha-se o reforço em forma de telas bidirecionais e/ou tecidos em orientações predeterminadas sobre o molde. A superfície do molde deve ser tratada com um produto desmoldante, para facilitar a remoção da peça após o processo de cura. O reforço é colocado e impregnado com resina pré-formulada com agente endurecedor. A espessura do compósito é definida pela quantidade de camada de reforço sobreposta. Dependendo do tipo de resina utilizada será o processamento de cura, podendo ocorrer à temperatura ambiente ou em estufa. Esse processo resulta em materiais compósitos sem

compromisso estrutural, com frações volumétricas de reforço menor que 40% e de vazios de cerca de 20% (LEVY NETO; PARDINI, 2006; YAMANE, 2016). O mercado de fibras mundial passa por um momento de ajustes, com mudanças no padrão de consumo, na produção, nos preços e na comercialização, pela presença das *FS*. Com essa nova realidade, o Brasil necessita adaptar, estimulando o consumo interno e a abertura de novos mercados no exterior. Também é preciso produzir a custos menores, objetivando maior produtividade e qualidade. O Brasil como maior produtor de sisal do mundo tem sua produção quase que exclusivamente destinada a fabricação de cordas, têxteis, tapetes e sacos. Com o crescimento da indústria de novos materiais e a conseqüente ascensão do mercado de *FN*, o pequeno produtor de sisal do nordeste brasileiro que sofre a produzir cerca de 15 kg de fibras em 8 h, poderá ter melhores condições de trabalho e subsídio (OKSMAN et al., 2002). É nessa linha de raciocínio que se buscam novos produtos para estimular e mudar essa realidade.

Dessa forma, o trabalho em questão vem de encontro com a necessidade do mercado em buscar alternativas para a utilização das *FN* abundantes no país, tais como o sisal. A proposta desse trabalho versa sobre a preparação de compósitos de matriz epóxi obtida pelo processo de laminação manual (“hand lay up”) reforçados com fibra de sisal, modificando-as com óxido de alumínio hidratado e em seguida avaliando o desempenho dos materiais quanto ao comportamento mecânico, capacidade de absorção de água e principalmente o desempenho térmico, sempre correlacionando com os perfís de interface fibra/matriz.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo propor um novo tratamento químico de superfície da fibra de sisal visando o aumento de sua estabilidade térmica e melhoria da interface sisal/epóxi a fim de obter vantagens à absorção de água e propriedades mecânicas. Destacam-se alguns objetivos específicos para esse trabalho:

- Um primeiro tratamento com ácido acético para a remoção de lignina e materiais cerosos com objetivo de aumentar a acessibilidade dos reagentes para o tratamento seguinte.
- Um segundo tratamento é gerar o óxido de alumínio hidratado ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ) *in-situ* as fibras de sisal pelo método de precipitação convencional (*MPC*).
- Fabricação de compósitos de matriz epóxi por meio da técnica de laminação manual (*hand-lay-up*), reforçados com fibra sem tratamento, com fibra após o primeiro tratamento e com fibra após os dois tratamentos, preparando os compósitos em duas diferentes orientações de reforço: tecido bidirecional e fio unidirecional, totalizando, portanto 6 (seis) diferentes materiais.
- Avaliar a capacidade de absorção de água dos compósitos por meio de uma metodologia padrão, ASTM D570.
- Avaliar mudanças de grupos funcionais na estrutura da fibra antes e após os tratamentos de superfície por meio da técnica de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR.
- Avaliar as mudanças das estruturas cristalográficas por meio da técnica de difração de raios X (DRX) do sisal sem tratamento, após o primeiro tratamento e após os dois tratamentos.
- Avaliar as mudanças no perfil de decomposição térmica após o tratamento das fibras e dos compósitos subsequentes, por meio da técnica de termogravimetria e termogravimetria derivativa, TG/DTG.
- Avaliar mudanças no comportamento mecânico dos 6 tipos de compósitos fabricados, caracterizando-os por meio do ensaio de tração utilizando uma metodologia padrão, ASTM D3039 (ASTM STANDARD, 2013).
- Avaliar morfologicamente as fibras antes e após os tratamentos por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, MEV.



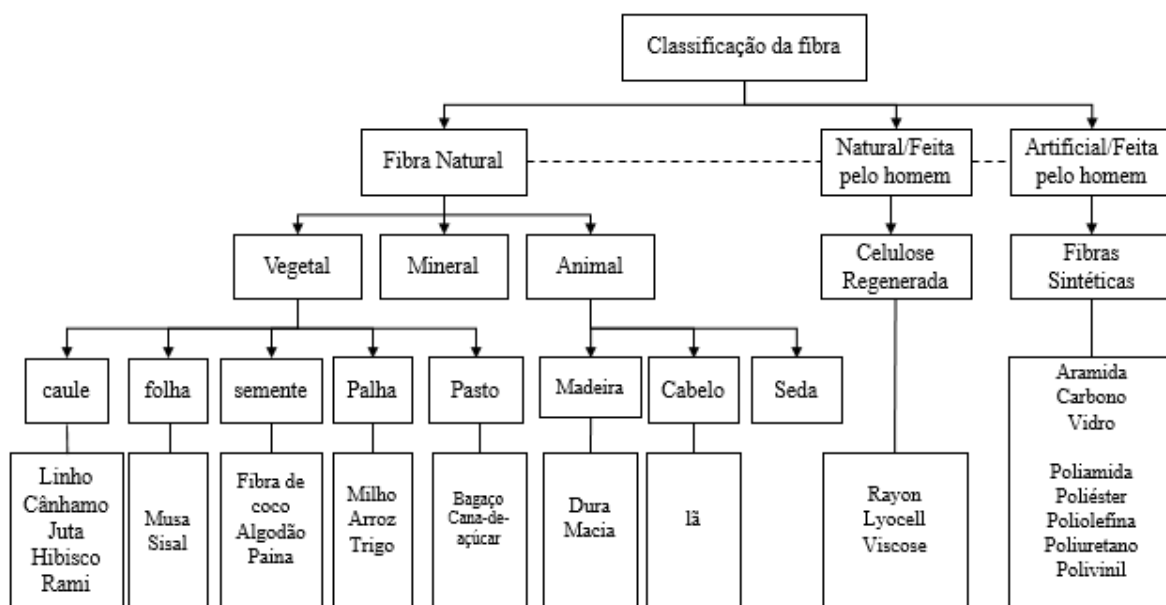
- Avaliar morfológicamente por MEV a zona de ruptura dos compósitos submetidos a ensaio de tração.
- Obter uma avaliação de dispersão elementar superficial das fibras antes e após tratamentos por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, EDS.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Fibras naturais (FN)

As fibras são classificadas como: fibras naturais (FN), naturais com interferência humana e artificiais. Entre as fibras artificiais destacam-se as fibras sintéticas (FS). A Figura 1 representa a classificação dessas fibras exemplificando cada tipo.

Figura 1 - Classificação das FN



Fonte: Adaptado (RAMAMOORTHY; SKRIFVARS; PERSSON, 2015)

As FN são divididas pela sua origem: vegetal, mineral e animal. Sendo as duas últimas pouco utilizadas como reforço. As fibras de origem vegetal têm sido utilizadas como reforço em biocompósitos nas mais diversas áreas e são divididas segundo a origem anatômica na planta. As fibras vegetais lignocelulósicas (FVL) de origem caular como a juta (*Corchorus capsularis*), o cânhamo (*Cannabis sativa*), kenaf ou hibisco (*Hibiscus cannabinus*), rami (*Boehmeria nivea*) e o linho (*Linum usitatissimum*) são comumente chamadas de fibras liberianas, diferentemente do sisal (*Agave sisalana*) que é de origem foliar (RAMAMOORTHY; SKRIFVARS; PERSSON, 2015).

## 3.2 Reforço

Uma fibra contínua utilizada como reforço pode ser definida como um material alongado uniforme, com uma seção transversal mais ou menos equiaxial de diâmetro ou espessura inferior a 250  $\mu\text{m}$  com uma relação de aspecto (comprimento/diâmetro da seção transversal) da fibra, maior que 100 aproximadamente. Esta definição é puramente geométrica e se aplica a qualquer material. Muitas vezes, no entanto, a proporção cai abaixo deste valor, mas o material é ainda, em virtude de sua forma cilíndrica alongada, diâmetro fino e claramente fibroso são designadas como fibras curtas ou fibras cortadas. Existe uma grande variedade de *FS* disponíveis comercialmente e dentre as utilizadas como reforço destacam-se as fibras de vidro, aramida, carbono e as cerâmicas cristalinas (carboneto de silício e óxido de alumínio) (CHAWLA; 2018).

As *FVL* exibem algumas limitações para aplicação como reforço. Dentre as desvantagens destacam-se a natureza hidrofílica que aumenta a capacidade de absorção de água, a sua fraca adesão a matriz devido a uma dispersão desuniforme por conta da sua natureza biológica e sua baixa resistência a combustão em comparação as *FS* (DAS et al., 2018). As vantagens de se utilizar *FVL* como reforço são: baixa densidade, baixo custo, disponibilidade e alta resistência mecânica. Além dessas características a fibra de sisal também fornece vantagens como um melhor isolamento acústico e térmico. (SAHU; GUPTA, 2017).

### 3.2.1 O Sisal

Sisal (*Agave sisalana Perrine*) significa magnífico do grego agaus, por conta de suas valiosas fibras vasculares. A Figura 2 exibe a planta próxima de ser colhida, suas fibras e uma fotomicrografia da microestrutura celulósica apresentando um aglomerado celular que define a estrutura fibrilar.

Figura 2 – Fibra de sisal



Fonte: Adaptado (ALMEIDA et al., 2013; SAHU; GUPTA, 2017)

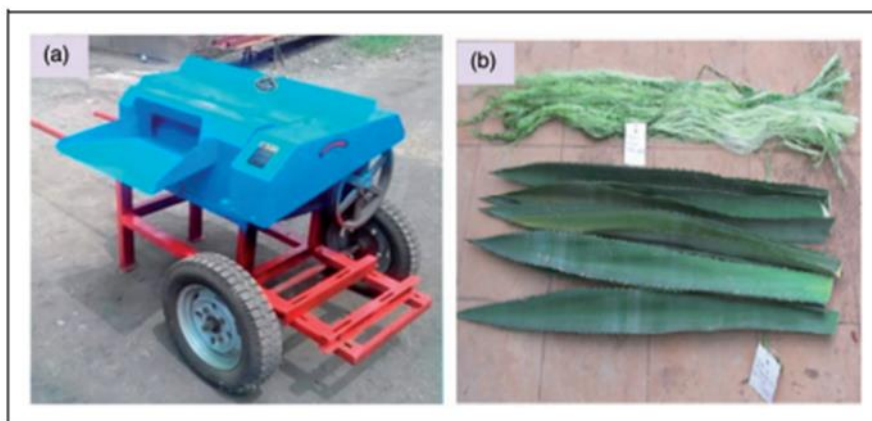
Nota: (a) Planta *Agave Sisalana*

(b) Fibras contínuas de sisal

(c) Fotomicrografia da fibra onde se observa os lúmens.

O sisal ocorre principalmente na zona brejeira do estado da Paraíba, porém também é cultivada na Bahia, Minas Gerais e Rio Grande do Sul. O processo mais convencional de obtenção das fibras é utilizando um raspador de motor elétrico (Figura 3).

Figura 3 - Raspagem do sisal



Fonte: (SAHU; GUPTA, 2017)

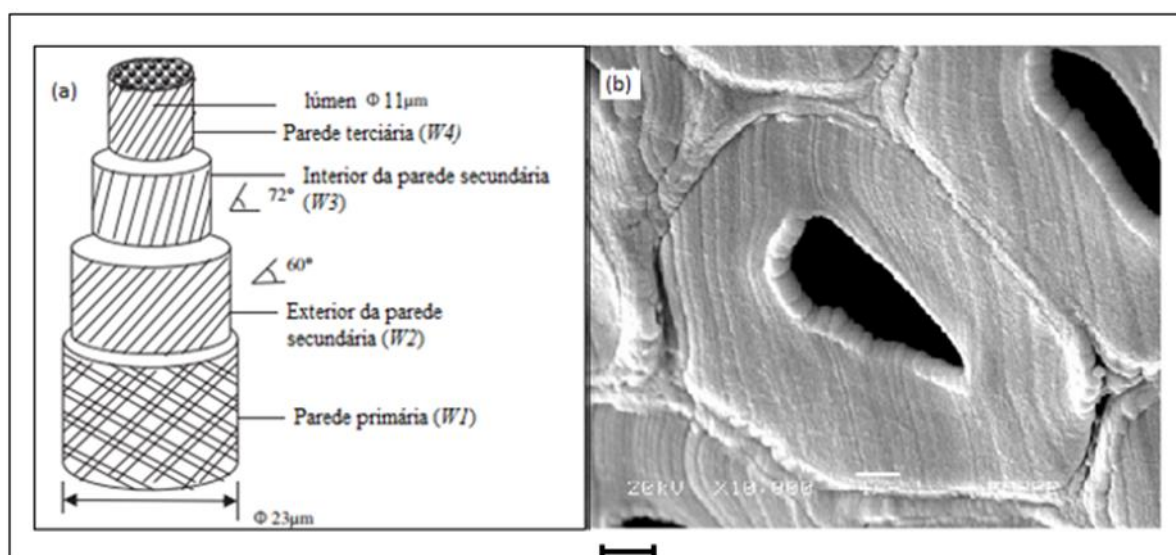
Nota: (a) Raspador

(b) Fibras recém passadas no raspador

As fibras de sisal têm estrutura longitudinal de forma quase cilíndrica e cada célula de fibra é composta por quatro componentes: parede primária, parede secundária espessa, parede terciária e lúmen. A Figura 4 é um diagrama de uma

célula de fibra de sisal e uma micrografia da fibra mostrando o lúmen e as paredes celulares que são divididas em paredes primárias e secundárias, sendo que a parede primária possui aproximadamente 23  $\mu\text{m}$  de diâmetro e é constituída de fibrilas em uma estrutura reticulada. As fibrilas da segunda parede ( $W2$ ) estão assentadas angularmente em forma de espiral e sua parte interior ( $W3$ ) se encontra em uma angulação mais assentuada. A parede terciária mais interna ( $W4$ ) é mais fina com estrutura fibrilar paralela ao sentido da fibra (SAHU; GUPTA, 2017). Observando a fotomicroscopia Figura 4 (b) pode-se notar a espessura da parede secundária ( $W2$ ) e as ranhuras formadas pela disposição unidirecional das fibrilas, que tem sentido angular característico.

Figura 4 - Estrutura das paredes celulares da fibra de sisal



Fonte: Adaptado (ALMEIDA et al., 2013; SAHU; GUPTA, 2017)

Nota: (a) estruturas fibrilares do sisal

(b) fotomicrografia de uma fibra de sisal. Escala 1  $\mu\text{m}$

As fibrilas que constituem as paredes celulares são constituídas principalmente de celulose em uma matriz de lignina e hemicelulose, contendo também pequenas quantidades de pectina, ceras e cinzas. A Tabela 1 apresenta quantitativamente a composição das fibras de sisal (SAHU; GUPTA, 2017; SIRÓ; PLACKETT, 2010). A Figura 5 apresenta um esquema quanto a organização das fibrilas e da matriz de lignina e hemicelulose. Pode-se observar as camadas das paredes celulares da microestrutura constituídas pelas fibrilas e microfibrilas, que

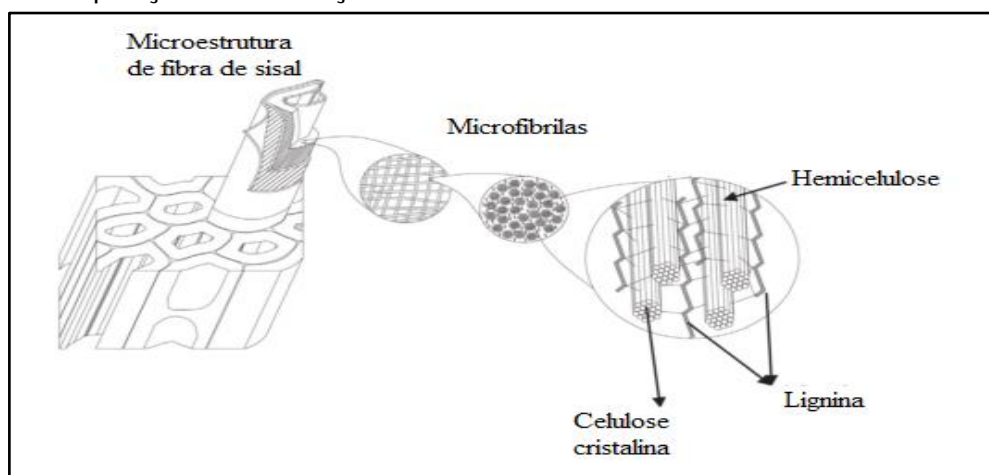
são formadas por uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina reforçada pela celulose cristalina.

Tabela 1 - Composição das fibras de sisal

Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinza (%)	Referência
60	28	8	0,5	(VALADEZ-GONZALEZ et al., 1999)
73	10,1	7,6	3,1	(SYDENSTRICKER; MOCHNAZ; AMICO, 2003)
78	10	8	1	(JACOB; VARUGHESE; THOMAS, 2006)
66-72	12	14,0-10	-	(PAUL, 1997; PAUL; JOSEPH; THOMAS, 1997)
85-88	-	4,0-5,0	-	(JOSEPH et al., 1996; JOSEPH; THOMAS, 1996)
47-78	10,0-24	7,0-11,0	0,6-1	(LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007)
85-88	4	4,0-5,0	-	(JOSEPH et al., 2002)
65	12	9,9	-	(IDICULA et al., 2006)
60	11,5	8	-	(BISMARCK et al., 2001)

Fonte: Adaptado (SAHU; GUPTA, 2017)

Figura 5 - Disposição e constituição das fibrilas

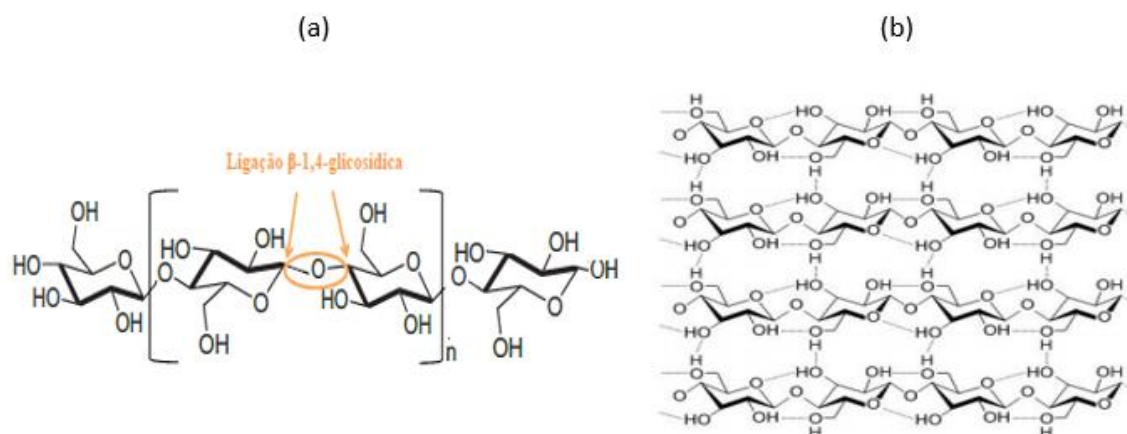


Fonte: Adaptado (ALMEIDA et al., 2013)

A celulose é o recurso orgânico renovável mais abundante do planeta e é encontrado em maior porcentagem do que qualquer outro constituinte das FN (SAHU; GUPTA, 2017). A Figura 6 (a) apresenta a fórmula estrutural da celulose apontando pela principal ligação da macromolécula: unidades de D-anidroglicopiranosose, etereficadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, nos carbonos 1 e 4. A celulose tem um caráter cristalino principalmente por conta das ligações

intermoleculares entre as cadeias celulósicas (DOS SANTOS, 2017). A Figura 6 (b) apresenta a estrutura celulósica e suas respectivas ligações de hidrogênio entre os monômeros.

Figura 6 – Estrutura da Celulose



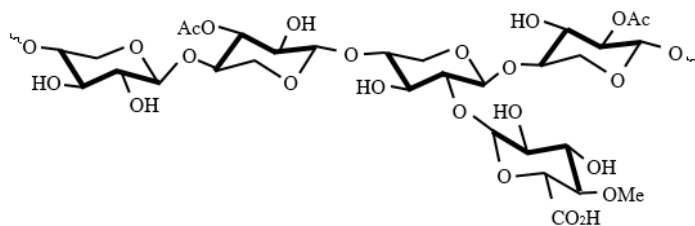
Fonte: Adaptado (DOS SANTOS, 2017; LIMA, 2014)

Nota: (a) Fórmula estrutural

(b) Celulose cristalina

A hemicelulose é outro componente das *FN*, que apesar do seu nome semelhante, se difere muito da celulose. Diferentemente da celulose a hemicelulose possui muitas unidades de diferentes monossacarídeos ligados em cadeia de forma ramificada. A hemicelulose está intimamente ligada às microfibrilas de celulose, incorporando-a em uma matriz de lignina por meio de ligações de hidrogênio (SAHU; GUPTA, 2017; YAN; KASAL; HUANG, 2016). A Figura 7 apresenta a estrutura parcial da hemicelulose onde nota-se pequenas ramificações de outros monossacarídeos ao longo da cadeia.

Figura 7 - Hemicelulose

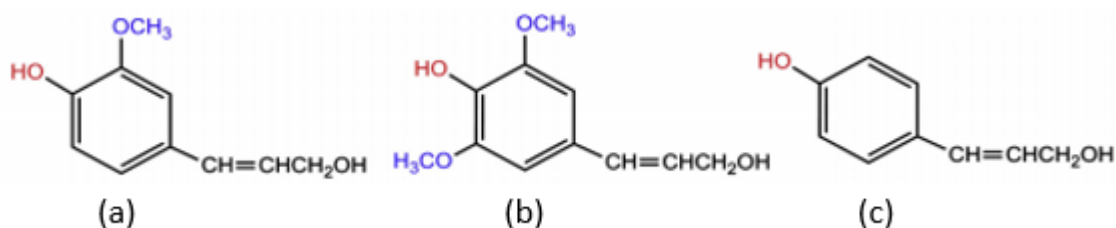


Fonte: Produção do Autor

Nota: Ac = grupo acetil [ C(=O)CH<sub>3</sub> ]

A lignina tem estrutura amorfa e extremamente complexa, sendo um polímero de hidrocarbonetos aromáticos que confere firmeza a planta. Observa-se na Figura 5, que a lignina está presente entre as estruturas cristalinas de celulose, agindo como um adesivo químico entre as microfibrilas. (YAN; KASAL; HUANG, 2016). A Figura 8 apresenta os constituintes da lignina.

Figura 8 - Fenóis substituídos presentes na lignina



Fonte: Adaptado (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015a)

Nota: (a) trans-p-cumarílico

(b) trans-coferílico

(c) trans-sinapílico

Em vermelho = hidroxilas reativas

### 3.3 Tratamentos de superfície

Os Tratamentos de superfície de *FN* afetam principalmente a morfologia, porcentagem de absorção de água, taxa de desgaste, propriedades mecânicas e degradação térmica (SAHU; GUPTA, 2017). A interface fibra/matriz é a zona de difusão ou reação na qual duas fases são quimicamente e/ou mecanicamente combinadas, desempenhando um papel fundamental nas propriedades dos



compósitos. Para melhorar a eficácia das ligações interfaciais, a superfície da fibra precisa ser modificada com diferentes tratamentos químicos ou físicos. Os tratamentos químicos expõem mais grupos reativos na superfície da fibra facilitando o acoplamento de forma eficiente com a matriz, alcançando assim, melhores propriedades dos compósitos (KABIR et al., 2012).

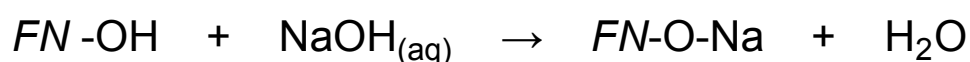
### 3.3.1 Químicos

Por conta da incompatibilidade inerente entre as fases, vários esforços estão sendo feitos para melhorar a adesão de fibras com a matriz através de tratamentos químicos, sendo que as modificações químicas mais relevantes na área são o tratamento alcalino e a acetilação (KABIR et al., 2012)

#### 3.3.1.1 Mercerização (tratamento alcalino):

Mercerização é um tratamento químico com um agente alcalino que diminui a relação de aspecto, através da separação do feixe de fibras em fibrilas. Esse tratamento melhora a relação interfacial carga/matriz e conseqüentemente as propriedades mecânicas do compósito. Este tratamento geralmente é realizado em solução aquosa de hidróxido de sódio promovendo o rompimento das ligações de hidrogênio, devido à ionização dos grupos hidroxila presentes em vários componentes das fibras. A adição de hidróxido de sódio aquoso ( $\text{NaOH}_{(aq)}$ ) à *FN* promove a ionização do grupo hidroxila no alcóxido (Figura 9) (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007; SAHU; GUPTA, 2017; ZHOU; FAN; CHEN, 2016)

Figura 9 - Reação de mercerização de *FN*



Fonte: Adaptado (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007)

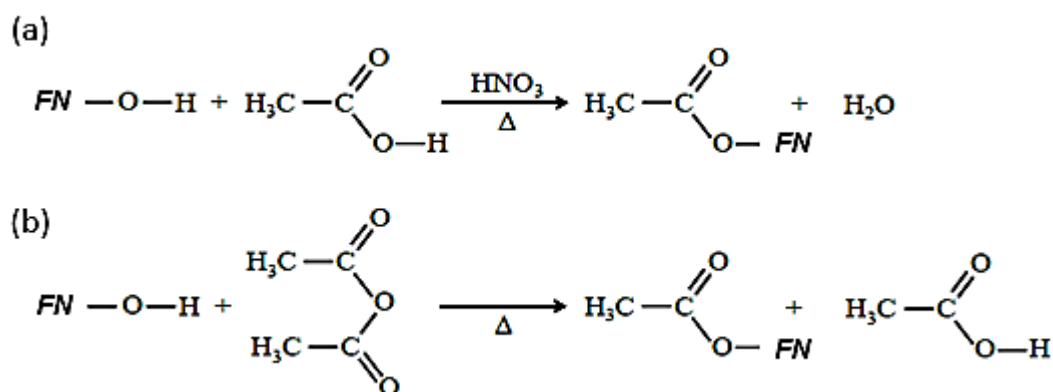
Com a redução dos grupos OH hidrofílicos, a rugosidade superficial da fibra é aumentada, deste modo tem-se mais locais reativos expostos na superfície, levando a uma melhor adesão a matriz, e por fim, favorecendo o comportamento mecânico do compósito significativamente. Além da substituição, a mercerização remove parte da lignina, hemicelulose, cera e óleos que cobrem a superfície da fibra, assim a celulose após o tratamento permanece mais exposta para novas

ligações (FIORE et al., 2016; KABIR et al., 2012). Publicações apresentam pesquisas que avaliam o tratamento alcalino em *FVL* aplicado juntamente com outros tratamentos (ARPITHA et al., 2017; TANPICHAI; WITAYAKRAN, 2017).

### 3.3.1.2 Acetilação

A esterificação por acetilação é uma substituição química estudada para *FVL* (TSERKI et al., 2005), onde as hidroxilas presentes na lignina e hemicelulose (fração amorfa) são substituídas pelo grupo funcional acetila ( $\text{COCH}_3$ ) presentes no ácido acético ou o comumente usado anidrido acético. Entretanto, com a finalidade de acelerar a reação e maximizar o grau de acetilação, pode-se utilizar catalisadores como os ácidos sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (DOS SANTOS, 2017; KABIR et al., 2012). A reação de esterificação de uma *FN* é mostrada na Figura 10.

Figura 10 - Reação de esterificação de *FN*



Fonte: Adaptado (DOS SANTOS, 2017; KABIR et al., 2012)

Nota: (a) com ácido acético + catalisador  $\text{HNO}_3$

(b) com anidrido acético sem catalisador

RANA et al. (1997) investigaram diferentes tratamentos de acetilação na fibra de juta e constataram um aumento da estabilidade térmica da juta acetilada em comparação a não tratada. O grupo evidenciou também a esterificação das fibras em diferentes condições experimentais por meio da técnica de FTIR.

Lopes et al. (2008) estudaram os efeitos mecânicos e da hidrofílicidade da acetilação nas fibras de sisal, confirmando uma diminuição na tendência hidrofílica

das fibras após o tratamento em 47%, devido a diminuição da capacidade de absorção de água.

### 3.3.2 Físicos

Os tratamentos físicos modificam as propriedades estruturais e de superfície das *FN*. Essas modificações, assim como as químicas, afetam as ligações interfaciais matriz/carga elevando as propriedades mecânicas (FIORE et al., 2014; VÄISÄNEN et al., 2016). Dentre os tratamentos físicos pode-se enfatizar os tratamentos com temperatura, explosão de vapor, radiações UV, radiação gama e plasma. O tratamento conhecido como Corona, modifica a fibra por meio de uma descarga de plasma de baixa temperatura com objetivo de ionizar as espécies químicas na superfície da fibra, aumentando a polaridade do reforço (ZHI et al., 2001; ZHOU; FAN; CHEN, 2016). Pesquisas evidenciaram que as fibras de juta tratadas com 50 doses de radiação ultravioleta embebidas em corante verde com com 2% de  $K_2O_8S_2$  aumentaram 18% sua resistência a tração e 20% sua resistência a flexão, devido a exposição a radiação que permite que a celulose forme mais ligações intermoleculares e se aproximando mecanicamente de uma fibra sintética (ZAMAN et al., 2009).

### 3.4 Matriz

A matriz presente nos compósitos é o material que em maior quantidade circunda o reforço. Por definição a matriz tem objetivo de manter o reforço estático, ajudar a distribuir e transferir as cargas, proteger o reforço, controlar as propriedades químicas e elétricas dos compósitos e transportar cisalhamento laminar. Existem muitas opções de matriz disponíveis, cada tipo tem impacto na técnica de processamento, nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência ambiental do material final. Dentre tantos tipos de matrizes as poliméricas termofixas são amplamente empregadas devido a ampla necessidade de novos materiais com diferentes propriedades químicas e físicas (WHITTEN, 1977).

Diferentes matrizes poliméricas como poliésteres, polietileno, polipropileno, epóxidos, poliuretanos e até matrizes biodegradáveis são utilizadas em compósitos de fibra natural (*CFN*). Como exemplo os compósitos baseados em matrizes de poliuretano e sisal são utilizados para a produção de painéis de porta da indústria automobilística. Mas entre tantas matrizes as resinas epóxi são caracterizadas pela

melhor adesão as *FN*, devido a sua natureza polar. Porém polímeros termoplásticos, como as resinas epoxídicas, têm viscosidade significativa, e portanto, a permeabilização da resina a fibra é difícil. Além disso, aumentar a temperatura para diminuir a viscosidade pode causar alguns efeitos indesejáveis, como a destruição das cadeias celulósicas da *FN* (LA MANTIA; MORREALE, 2011; WAN et al., 2016; WHITTEN, 1977).

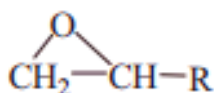
### 3.4.1 Resina epóxi (*E*)

As resinas epóxi (*E*) foram descobertas por Prileschajew em 1909 e são definidas como pré-polímeros termofixos de baixo peso molecular contendo um ou mais grupos epóxidos (Figura 11). As resinas *E* são amplamente utilizadas para revestimentos, materiais eletrônicos, adesivos e matrizes para compósitos reforçados com fibra, devido às suas propriedades mecânicas excepcionais, além de boa aderência e alta resistência térmica e elétrica. Para aplicação em compósitos, destacam-se ainda outras características importantes (WHITTEN, 1977):

- Estrutura reticulada do monômero, que confere excelente resistência a ambientes hostis, tanto aquoso quanto não aquoso.
- Nenhum subproduto volátil da reação de cura que cause bolhas indesejadas.
- De fácil manipulação, com alta maleabilidade, permitindo a fabricação de peças de diferentes dimensões e formas.

As propriedades finais das resinas *E* dependem do tipo de resina e do processo de cura que pode ser com ou sem temperatura dependendo do agente utilizado (JIN; LI; PARK, 2015). Segundo pesquisas, 90% da produção mundial de resinas epóxi baseia-se na reação entre 2,2-bis (4'-hidroxifenil) propano (Bisfenol A) e epícloridrina produzindo o éter de Bisfenol A (RAQUEZ et al., 2010). Algumas características da resina *E* são apresentadas na Tabela 2.

Figura 11 - Grupo epóxido



Fonte: (JIN; LI; PARK, 2015)

Tabela 2 - Características genéricas da Resina epóxi (*E*)

Aparência	Límpida e transparente quando curada e amarelo claro límpido quando líquida
Densidade específica a 25°C (g cm <sup>-3</sup> )	1,12
Resistência a tração (MPa)	31
Resistência a flexão (MPa)	67
Resistência ao impacto (Kg m <sup>-2</sup> )	69

Fonte: Adaptado (MITTAL; SAINI; SINHA, 2016)

Nota: Características variáveis conforme os métodos e agentes de cura

Muitos autores vêm estudando compósitos de *E* como matriz polimérica reforçados com *FN*. V. Fiore et al. (2015) estudaram o efeito do tratamento alcalino no comportamento mecânico nos compósitos de fibra Kenaf/*E*, verificando um aumento na resistência mecânica dos compósitos estudados.

Haldar, Modak e Sutradhar (2017) verificaram o aumento da resistência mecânica de compósitos sisal/*E* com a adição de pó de alumínio metálico à matriz, onde foi observado um aumento das ligações interfaciais e uma diminuição na capacidade de absorção de água.

Arpitha et al. (2017) estudaram a diferença do comportamento mecânico de compósitos híbridos, variando a sequência de empilhamento de reforços de sisal e fibra de vidro em matriz epoxídica, onde foi observado a diminuição dos vazios e conseqüentemente melhor desempenho mecânico dos compósitos.

Ao mesmo tempo que são amplamente utilizadas como matriz em compósitos, as resinas epoxídicas possuem alta inflamabilidade, o que prejudica a utilização em aplicações que envolvem risco de incêndio. Para aumentar a estabilidade frente ao fogo, retardantes de chama (*RC*) são estudados como aliados contra acidentes com materiais poliméricos.

### 3.5 Retardantes de chama (*RC*)

A incorporação de *FN* reduz de certa forma a flamabilidade dos biocompostos, pois a matriz polimérica é mais inflamável que o reforço. No entanto, isso não é suficiente para atender às rígidas regulamentações impostas. De modo geral, retardantes de chama (*RC*) são materiais que causam desaceleração da combustão e existem muitas maneiras pelas quais os *RC* conseguem reduzir a flamabilidade em compósitos. A primeira, o *RC* aplicado como aditivo, reduz o calor

produzido a um nível inferior ao necessário para sustentar a queima; a segunda maneira é o *RC* modificando o processo de pirólise para restringir a evolução dos voláteis inflamáveis; a terceira é a introdução de *RC* em polímeros que causam a liberação de átomos de bromo e cloro que formam uma barreira entre o oxigênio do ambiente e os combustíveis poliméricos inflamáveis. O objetivo final das *RC* portanto, é interromper um ou mais dos três elementos essenciais necessários para sustentar a queima: calor, oxigênio e combustível (DAS et al., 2018).

*RC* a base de halogênio foram ostensivamente utilizados em compósitos porém, seu uso foi proibido devido à sua alta toxicidade e à natureza corrosiva dos gases liberados em caso de incêndio (KHALILI et al., 2019). Para evitar os efeitos adversos dos *RC* halogenados, os *RC* com base mineral estão sendo utilizados como novos aliados ao aumento da resistência ao fogo dos compósitos de matriz polimérica. O hidróxido de magnésio  $Mg(OH)_2$  e o hidróxido de alumínio  $Al(OH)_3$  são *RCs* de base mineral comuns que funcionam no mecanismo de "apagar e resfriar". Estes óxidos tem uma reação endotérmica que liberam moléculas de água que diluem os gases combustíveis e diminuem a propagação da chama, reduzindo significativamente a flamabilidade. Além disso, a oxidação a  $MgO$  e  $Al_2O_3$  como resultado da decomposição endotérmica, forma uma camada passivadora que absorve o calor. No entanto, a adição de *RCs* com base mineral pode comprometer algumas propriedades mecânicas dos compósitos (DAS et al., 2018; GOUDARZI; GHANBARI, 2016).

### 3.6 Óxido de Alumínio hidratado

O alumínio metálico pode ser considerado um elemento bastante "popular" pois está presente em quase todas as esferas da atividade humana. As inúmeras aplicações em diversos setores da indústria (transportes: automóveis, aeronaves, trens, navios; construção civil: portas, janelas, fachadas; eletro-eletrônico: equipamentos elétricos, componentes eletrônicos e de transmissão de energia; petroquímica, metalúrgica e outros) e a frequente presença no nosso dia-a-dia (móveis, eletrodomésticos, brinquedos, utensílios de cozinha, embalagens de alimentos, latas de refrigerantes, produtos de higiene, cosméticos e produtos farmacêuticos) ilustram bem a sua importância econômica no mundo contemporâneo (CONSTANTINO et al., 2002). Mas além do alumínio metálico outros compostos de alumínio também têm sua importância econômica, como o

óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que é um dos materiais cerâmicos mais importantes e é conhecido por existir em diferentes formas polimórficas metaestáveis, denominadas aluminas de transição. Tais polimorfismos incluem  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\chi$ ,  $\kappa$  e  $\beta$  alumina, antes da completa transformação para a fase termodinamicamente estável ( $\alpha$ -alumina). Estas aluminas são amplamente utilizadas na indústria química por apresentarem propriedades físico-químicas específicas como, por exemplo, boa resistência mecânica e estabilidade térmica (DOS SANTOS, 2017)

Além de vários estudos envolvendo a utilização de  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como *RC* na matriz polimérica e epóxídica (BASAK; CHATTOPADHYAY, 2017; SHESHAMA et al., 2017a; YUEZHAN; JI, HU, 2017) a incorporação como híbridos orgânico-óxidos metálicos também são investigados a algum tempo (CAMPOS; URBANO; RIVAS, 2014; LIU et al., 2016).

### 3.7 Híbridos

Materiais híbridos (*H*) orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação de substâncias orgânicas e inorgânicas que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferentes das apresentadas pelos precursores (JOSÉ; SANCHEZ, 2005). Assim, os híbridos orgânico-inorgânicos representam uma interface natural entre dois mundos da química (orgânica e inorgânica), onde cada uma delas contribui significativamente para o campo da Ciência dos Materiais (BARUD, 2010; DA SILVA, 2013).

A incorporação do  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  em materiais orgânicos já é relativamente conhecida. Liu e colaboradores (2016), estudaram o híbrido  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -poliacrilamida para floculação de rejeitos de cianeto. O grupo verificou significativa diminuição da turbidez após a incorporação do inorgânico.

Campos, Urbano e Rivas (2014) estudaram a preparação do híbrido poli (4-vinilbenzil[trimetilamonioclorido])-óxido metálico pelo método sol-gel, constatando um aumento da estabilidade térmica do polímero com a incorporação do inorgânico.

Além dos trabalhos encontrados na literatura, pesquisas do grupo vêm confirmando o aumento da estabilidade térmica de *H* que utilizam óxidos metálicos.

Mullinari et al. (2007), avaliaram o efeito da modificação na superfície da celulose do bagaço de cana com óxido de zircônio hidratado ( $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) nas propriedades mecânicas e morfológicas em compósitos de polietileno de alta

densidade (PEAD). Os resultados indicaram que a modificação com  $ZrO_2.nH_2O$  aumentou a resistência à ruptura dos compósitos, elevando o módulo de elasticidade em 38 %, em relação à celulose não modificada com  $ZrO_2.nH_2O$ , confirmando que a adição de 10 % m/m no PEAD foi suficiente para a atuação do *H* como reforço.

Ottoboni (2011), modificou a superfície da celulose do bagaço de cana com óxido de nióbio hidratado ( $Nb_2O_5.nH_2O$ ), visando sua aplicação como reforço em compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD). De acordo com os resultados, o *H* de celulose contendo 10% m/m de óxido metálico apresentou-se como a melhor proporção, exibindo propriedades de *RC*. Nos compósitos, a substituição da celulose pelo *H* aumentou os valores de resistência à tração máxima e módulo de elasticidade, com a diminuição nos valores de deformação específica. Outros trabalhos do grupo também confirmaram o emprego do  $Nb_2O_5.nH_2O$  como possível aliado ao aumento da estabilidade térmica da celulose. Segundo os resultados de calorimetria, a incorporação da fração inorgânica à celulose inibiu os picos referentes ao processo de combustão do componente orgânico (MASCHIO; PEREIRA; DA SILVA, 2012)

Da Silva (2013) estudou a incorporação de  $Al_2O_3.nH_2O$  a celulose de bagaço de cana. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram uma boa interação entre as fibras de celulose e o óxido de alumínio hidratado, que foi comprovado pelas análises de calorimetria de combustão e de DSC em ar sintético que permitiram observar que o  $Al_2O_3.nH_2O$  agiu como um *RC*.

Dos Santos (2017), estudou a incorporação do *H* (celulose-óxidos metálicos) à espumas de poliuretano e como parte dos resultados, as curvas DSC exibiram o efeito da fração inorgânica na supressão de calor, evidenciando que a adição de cerca de 3% (m/m) de óxido metálico hidratado à celulose pode atuar potencialmente como *RC* à espumas.

### 3.8 Compósitos

O surgimento dos compósitos como uma classe de materiais distintos deu-se na metade do século XX, com os polímeros reforçados com fibra de vidro. Embora os materiais multifásicos sejam conhecidos a milênios o reconhecimento desse novo conceito de combinar materiais diferentes durante a fabricação levou à identificação dos compósitos como uma nova classe distinta dos metais, cerâmicas



e polímeros (CALLISTER JR., 2008). De maneira geral, um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe propriedades de ambas as fases constituintes. Tecnicamente, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa está em forma de uma fibra. Desta forma, tanto as fibras como a matriz mantêm suas características físicas e identidades químicas, mas produzem uma combinação de propriedades que não podem ser alcançadas com qualquer um dos constituintes atuando sozinho. A matriz circundante mantém as fibras na localização e orientação desejadas, protegendo-as de danos ambientais devido a temperaturas elevadas e umidade (MALLICK, 2008).

Aplicações industriais já exploradas incluem janela e porta quadros, móveis, dormentes, painéis automotivos e estofados, itens de jardinagem, embalagens, prateleiras e, em geral, aplicações que não exigem resistência mecânica muito alta, mas, em vez disso, baixos custos de aquisição e manutenção. Em particular, o papel da indústria automotiva neste campo é de importância primordial. A primeira montadora a usar polímeros preenchidos com fibras naturais foi a Mercedes-Benz nos anos 90, fabricando painéis de portas contendo fibras de juta. Este "exemplo" foi logo seguido por outras montadoras principais, que começaram a utilizar compósitos poliméricos com cargas orgânicas naturais como materiais para painéis de porta, estofos de telhado, encostos de cabeça, prateleiras, etc. (LA MANTIA; MORREALE, 2011).

Devido a demanda por recursos renováveis com menores ciclos de vida, os bicompositos são alternativas de novos materiais amigos do meio-ambiente. Os biocompositos apresentam pelo menos uma das fases (matriz ou reforço) de origem renovável, e os compósitos verdes são biocompositos onde ambas as fases derivam de recursos renováveis. Além das propriedades intrínsecas de cada componente (fibras e matriz), as propriedades mecânicas desses compósitos também dependem da proporção de fibra, fração volumétrica, orientação e arquitetura do reforço, e da aderência na interface fibra-matriz (SCHARTEL et al., 2015).

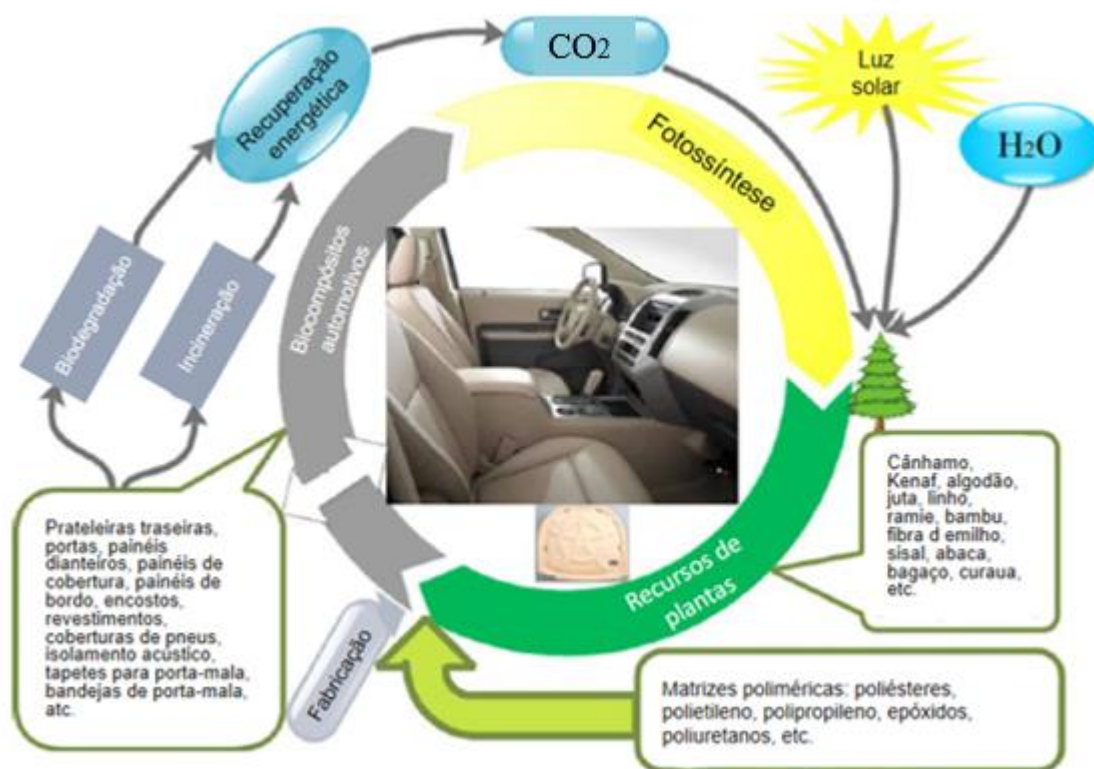
### **3.9 Biocompositos**

O uso de *FN* em biocompositos já existe há muitas gerações, no entanto, a descoberta e a subsequente comercialização de sintéticos, como vidro, aramidas e fibras de carbono nos primeiros anos do século XX, resultaram na redução da preferência por *FN* em várias aplicações. Nessa época o desenvolvimento industrial

e tecnológico exigiu o uso de materiais altamente confiáveis, com propriedades consistentes. As *FS* se saíram bem perante a essa exigência, mas as *FN* fracassaram, já que essas têm suas propriedades físicas e químicas dependentes do clima, dos métodos de colheita, do transporte, do armazenamento e do processamento (AKAMPUMUZA et al., 2017).

Biocompostos reforçados com *FN* têm sido utilizados em muitas aplicações, como: automóveis, aeroespacial, embalagens e indústrias de construção, onde a alta capacidade de carga não é necessária. Um dado importante a ser destacado é que o Departamento de Agricultura dos EUA (USDA) e o Departamento de Energia dos EUA (DOE) têm como meta a geração de 10% de componentes químicos básicos de plantas renováveis até 2020, que deverão aumentar para 50% até 2050, pois os obstáculos para seu uso serão reduzidos (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015b). Embora as fibras de vidro continuem sendo a principal fonte de reforços para os compósitos automotivos, biocompósitos são uma solução promissora para emissões de gases de efeito estufa e outros derivados petroquímicos. O consumo de energia para o processamento de fibras de vidro é exorbitante em comparação as *FN*. Para produzir um quilo de fibras Kenaf são utilizados 2950 BTU, enquanto para a mesma quantidade de fibra de vidro, necessita-se 23500 BTU, aproximadamente oito vezes mais. A Figura 12 apresenta um diagrama mostrando a biodegradabilidade de biocompósitos automotivos (AKAMPUMUZA et al., 2017)

Figura 12 - Diagrama da biodegradabilidade de biocompósitos automotivos



Fonte: Adaptado (AKAMPUMUZA et al., 2017)

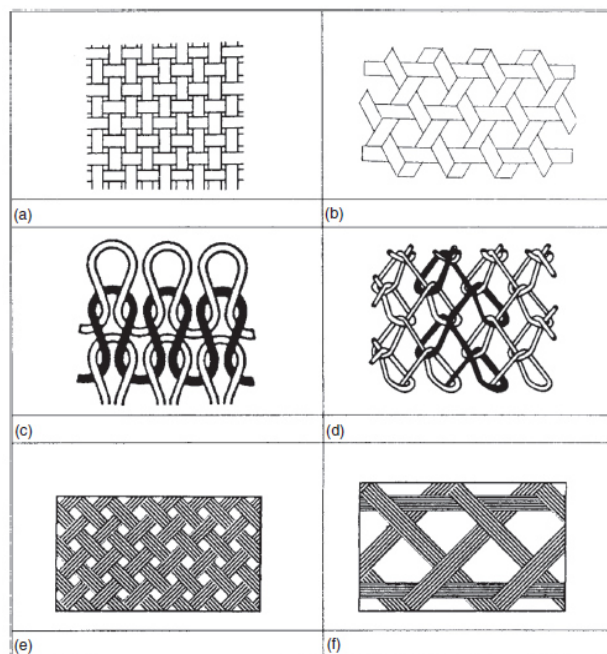
Biocompósitos exibem boas propriedades específicas, mas há alta variabilidade em suas propriedades inerentes ao plantio, cultivo e origem da *FN*. Sua fraqueza pode e será superada com o desenvolvimento de um processamento mais avançado dos tratamentos de superfície (AKAMPUMUZA et al., 2017; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015a). Dentre tantos parâmetros a serem estudados para otimizar as propriedades dos biocompósitos, a influência da orientação e o tipo de arquitetura escolhida para o reforço também requerem a atenção das pesquisas para novos materiais de baixa densidade.

### 3.10 A influência da orientação do reforço

A fabricação de um compósito ou biocompósito começa com a escolha de um reforço e uma matriz. As fibras podem ser longas ou curtas e podem ser preparadas para a incorporação em diferentes arranjos direcionais: unidirecional, bidirecional ou multidirecional. Para as fibras longas como a fibra de Sisal, pode-se destacar as arquiteturas de fios entrelaçados ou tecidos onde os fios permanecem mutuamente perpendiculares (Figura 13). Com a Figura 13 (a) pode-se observar

as orientações de  $0^\circ$  e de  $90^\circ$  que são chamadas de direções de urdidura e de trama (MALLICK, 2008). Esses tipos de arquiteturas são extremamente populares e permitem que a peça alcance melhores resultados de resistência mecânica a tração, mudando as orientações e sequências de empilhamento das camadas de reforço.

Figura 13 - Arquiteturas de fibra contínua utilizada como reforços



Fonte: (MALLICK, 2008)

Nota: tecido (a) Bidirecional

(b) Multidirecional

(c) Tricotado

(d) Tricotado com urdidura

(e) Biaxial

(f) Trançado triaxial

Estudos comparam as propriedades mecânicas de compósitos que utilizam como reforço juta e fibra de bananeira que foram tecidos de quatro formas diferentes. As comparações dos corpos-de-prova por meio dos ensaios mecânicos permitem evidenciar a diferença das propriedades mecânicas do compósito com a mudança da arquitetura das fibras utilizadas como reforço. Além do tipo de arquitetura o estudo verificou a variabilidade das propriedades mecânicas com diferentes sequências de empilhamento. A arquitetura do tipo “cesta” ou trançado axial (Figura 13 (f)) mostrou-se eficiente neste estudo (SINGH et al., 2018).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todo o projeto foi desenvolvido no Laboratório de Novos Materiais, alocado no Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL/USP), exceto por algumas caracterizações realizadas no Laboratórios de ensaios mecânicos, de difratometria de raios X e de microscopia eletrônica, todos no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) e do laboratório de infravermelho no Departamento de Engenharia Bioquímica (DEBIQ).

### 4.1 Materiais

A seguir são apresentados os materiais, equipamentos e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

- Cordão de sisal adquirido no comércio local e Tela de Sisal marca Sisalsul
- Solução de Ácido acético 80% (v/v)
- Glicerina para banho
- Fibras de sisal acetiladas (*FAC ou FAT*)
- Alumínio metálico (Al)
- Hidróxido de Potássio em escamas (KOH)
- Solução de ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Reforço (*FNC, FNT, FAC, FAT, HC ou HT*)
- Resina epóxi Araldite LY 1564 marca Hutsman
- Endurecedor Aradur 2963 marca Hutsman
- Desmoldante Separador MX 01 marca Hutsman

### 4.2 Equipamentos

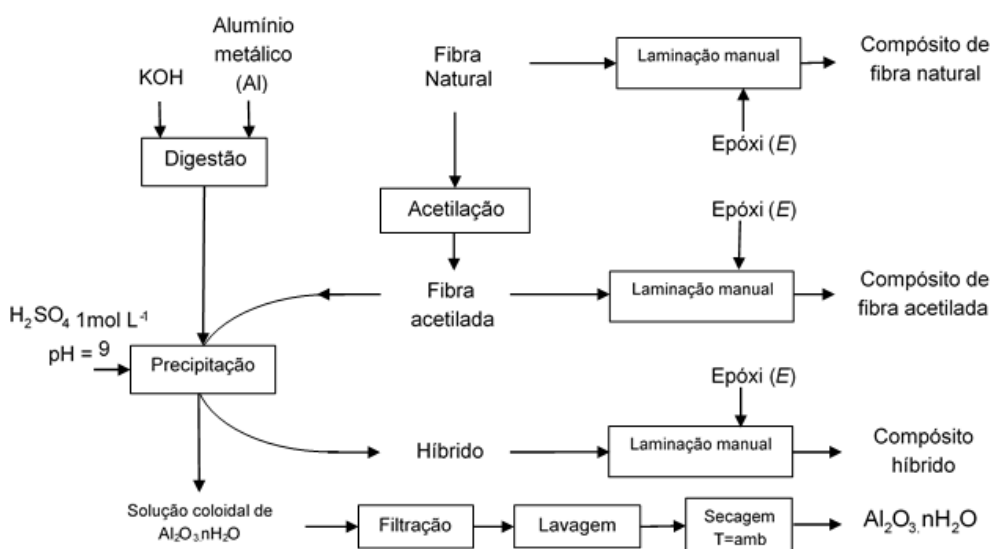
- Placa de agitação e aquecimento
- Prensa de bancada
- Espectroscopio de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) modelo Spectrum GX, marca PerkinElmer do laboratório de infravermelho no Departamento de Engenharia Bioquímica (DEBIQ)

- Difratorômetro de raios X modelo EMPYREAN, marca PANALYTICAL do laboratório de difratometria de raios X no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR).
- Termobalança modelo TGA-50, marca SHIMADZU do Laboratório de Novos Materiais no Departamento de Engenharia Química (DEQUI).
- Máquina Universal de Ensaio Mecânicos – Eletromecânica, modelo DL3000, marca EMIC / INSTRON do Laboratórios de ensaios mecânicos no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR).
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) com Espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplado, modelo TM3000, marca Hitachi do laboratório de microscopia eletrônica no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR).

### 4.3 Metodologia

As formas das *FN* escolhidas para esse trabalho foram cordão e tela. O fluxograma na Figura 14 apresenta metodologia geral adotada neste trabalho para ambas as formas. A metodologia consiste em três etapas: a acetilação das *FN*, a modificação com  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  do *MPC* e a preparação dos compósitos pelo método de laminação manual (hand-lay-up).

Figura 14 - Fluxograma geral da metodologia



Fonte: Próprio autor

### 4.3.1 Tratamentos de superfície

#### 4.3.1.1 Acetilação

O cordão de sisal e a tela de sisal 20x20cm (Figura 15) foram lavados e secos a temperatura ambiente até peso constante, estes foram designados como fibra natural contínua (*FNC*) quando cordão e fibra natural tramada (*FNT*) quando tela. Em um béquer de 2000 mL contendo 750 mL de ácido acético (80% v/v) transferiu-se 50 g de *FNC* ou *FNT*. O sistema foi mantido em banho de glicerina por 20 min a 100 °C. Após o tratamento, secou-se *FN* ao ambiente até peso constante e foram designadas como fibras acetiladas contínuas (*FAC*) quando cordão ou fibras acetiladas tramadas (*FAT*) quando tela.

Figura 15 - Sisal cordão e tela



Fonte: Próprio autor

#### 4.3.1.2 Modificação com $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

*FAC* ou *FAT* foram colocadas em um reator contendo íons alumínio dissolvidos em solução de KOH ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ). O método de precipitação convencional (*MPC*) consiste em corrigir o pH da solução com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) até  $\text{pH} \sim 9$  ocorrendo a precipitação do  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . As fibras permaneceram no

sistema por 30 min. As fibras modificadas com  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  foram lavadas, secas a temperatura ambiente até peso constante e passaram a ser designadas como híbrido contínuo (*HC*) quando cordão e híbrido tramado (*HT*) quando tela.

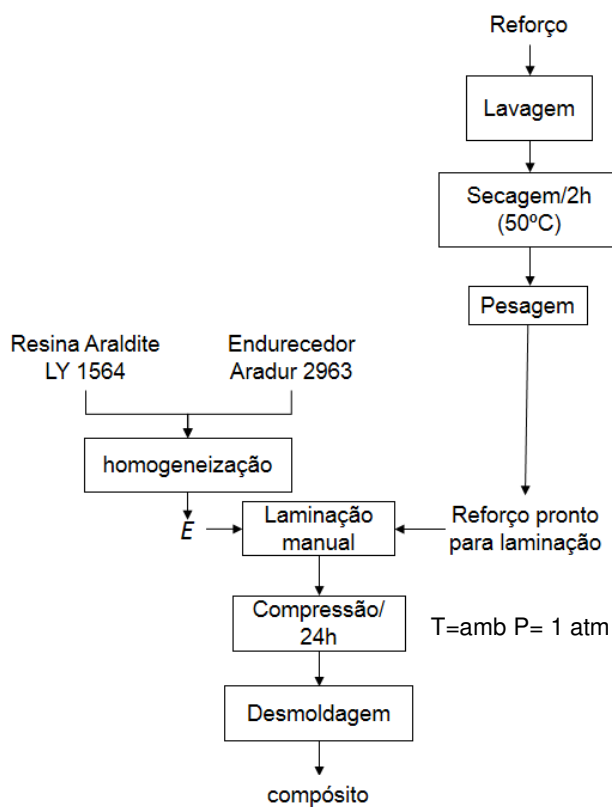
#### 4.3.2 Processamento dos compósitos

Por meio do processo de laminação manual/compressão (*hand-lay-up/compression*), foram preparados compósitos 200x200x5mm de matriz epóxi (*E*) (Araldite LY 1564 e endurecedor Aradur 2963). Para os compósitos contínuos a relação fibra/matriz utilizada foi 1:11 (m/m) e para os compósitos tramados 1:6 (m/m). A Figura 16 apresenta um fluxograma detalhando a etapa de laminação que foi executado em uma prensa de bancada (Figura 17). O processo iniciou-se com a preparação do reforço, que consiste na lavagem e secagem a 50°C até peso constante. Quando não se observou mais variação de massa, o reforço foi pesado com objetivo de se obter a massa de matriz *E* a ser aplicada na laminação. A proporção de resina e endurecedor fornecida pelo fabricante é de 1:0,48. Antes do início da laminação é aplicado o desmoldante MX 01 sobre a prensa para facilitar a remoção da peça após a cura. A laminação foi feita cuidadosamente posicionando o reforço sobre uma fina camada de *E* previamente aplicada, e aos poucos, adicionou-se o restante de *E*.

Os compósitos foram designados como: Compósito com fibra natural contínua (*CFNC*), compósito com fibra acetilada contínua (*CFAC*), compósito com híbrido contínuo (*CHC*), compósito com fibra natural tramada (*CFNT*), compósito com fibra acetilada tramada (*CFAT*) e compósito com híbrido tramado (*CHT*).



Figura 16 - Etapa de laminação manual/compressão

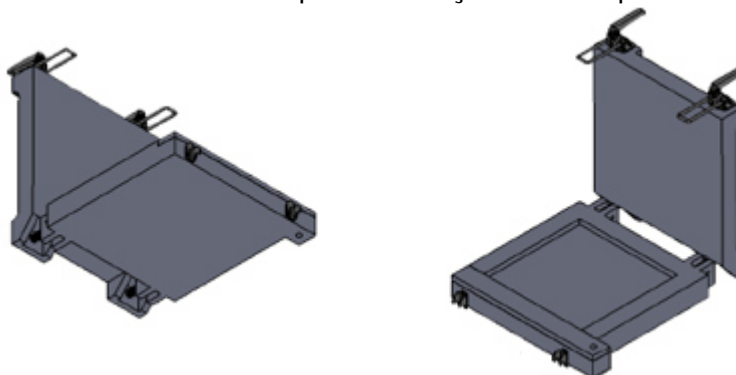


Fonte: Próprio autor

Nota: Reforço = *FNC, FNT, FAC, FAT, HC* ou *HT*

Compósito = *CFNC, CFNT, CFAC, CFAT, CHC* ou *CHT*

Figura 17 - Prensa de bancada utilizada para confecção dos compósitos



Fonte: Próprio autor

Nota: Desenho completo (Figura A1)

## 4.4 Caracterizações

### 4.4.1 Testes de absorção e desidratação (ASTM D570)

Para o teste de absorção de água foi utilizado o método padrão ASTM D570 (ASTM, 2014). Corpos-de-prova para o teste de absorção com 15x15x5 mm ( $cp^{abs}$ ) foram produzidos a partir dos compósitos 200x200x5 mm preparados, por meio de corte com serra convencional e acabamento com lixa de madeira grão 60. A seleção dos cinco  $cp^{abs}$  foi realizada levando em conta as bolhas internas e superficiais como fatores de exclusão. Os  $cp^{abs}$  selecionados foram pesados e suas massas foram consideradas como a massas iniciais ( $m_0^{abs}$ ), ou seja, a massa no instante zero ( $i=0$ ). Os  $cp^{abs}$  foram adicionados em béqueres de 100 mL de plásticos, numerados e preenchidos com 50 mL de água deionizada a temperatura ambiente. Após 2 h, os  $cp^{abs}$  foram secos com papel toalha e pesados ( $i=2$ ). Esse mesmo processo de secagem e pesagem foi repetido depois de 24 h durante 7 dias ( $i=168$ ). E a partir desse período o processo foi repetido a cada 4 dias até que se atingisse a massa de saturação dos corpos-de-prova. Determinou-se a porcentagem de absorção de água ( $\%m_i^{abs}$ ) no instante  $i$  por meio da Equação 1:

$$\%m_i^{abs} = \frac{(m_i^{abs} - m_0^{abs})}{m_0^{abs}} \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

Ao término do teste de absorção de água ( $i= 1032$  h), utilizando os mesmos cinco corpos-de-prova foi executado um teste de desidratação. Os  $cp^{abs}$  foram secos com papel toalha, pesados e tiveram suas espessuras medidas. Considerou-se a massa inicial ( $m_0^{des} = m_{1032}^{abs}$ ) e a espessura inicial ( $\Phi_0^{des}$ ) após a secagem manual. Em seguida esses corpos-de-prova para teste de desidratação ( $cp^{des}$ ) foram colocados na estufa a 60 °C. Após 2 h os  $cp^{des}$  foram retirados da estufa, deixados a temperatura ambiente, pesados, medida a sua espessura com paquímetro e novamente colocados na estufa. O mesmo processo foi repetido até peso constante. Determinou-se a porcentagem de água dessorvida ( $\%m_i^{des}$ ) utilizando a mesma Equação 1 e a porcentagem da variação de espessura ( $\%\Phi_i^{des}$ ) utilizando a Equação 2.

$$\% \phi_i^{des} = \frac{(\phi_i^{des} - \phi_0^{des})}{\phi_0^{des}} \cdot 100$$

Equação 2

#### 4.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A radiação infravermelha na faixa aproximada de  $10000 \text{ cm}^{-1}$  a  $100 \text{ cm}^{-1}$  converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de vibração molecular. A Espectroscopia na região do infravermelho médio, excitam as bandas de número de onda ( $\bar{\nu}$ ) de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . A frequência ou comprimento de onda ( $\lambda$ ) de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força de ligação e da geometria dos átomos. A partir das vibrações moleculares, deformações axial ou angular, simétricas ou assimétricas, obtém-se um espectro com as bandas características, que possibilita a identificação de grupos funcionais e insaturações de uma amostra (SILVERSTEIN, 2015).

*FNC*, *FAC* e *HC* foram analisados por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises foram conduzidas na faixa de número de onda de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , diretamente por refletância difusa (DRIFT), sem necessidade de preparo com KBr.

#### 4.4.3 Difratomia de raios X (DRX)

Os raios X apresentam-se como uma forma de radiação eletromagnética, de altas energias e curtos comprimentos de onda, na ordem dos espaçamentos atômicos dos materiais sólidos (CALLISTER JR., 2008). A incidência destes raios permite a determinação dos espaçamentos interplanares e parâmetros da rede cristalina do material, possibilitando a identificação da respectiva estrutura, assim como sua fração (percentual) cristalina (CANEVAROLO JR., 2004).

Caracterizou-se o  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , *FNC*, *FAC* e o *HC* por difratometria de raios X utilizando um difratômetro com radiação monocromática  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). Determinou-se o índice de cristalinidade ( $\%IC$ ) pela equação de Segal (SEGAL, 1959):

$$\%IC = \left( 1 - \left( \frac{I_{am}}{I_{max}} \right) \right) \cdot 100$$

Equação 3

Sendo  $I_{max}$  a intensidade da reflexão da estrutura principal da celulose, correspondente ao plano (002) localizado em torno de  $22^\circ$  ( $2\theta$ ) e  $I_{am}$  a intensidade atribuída ao material amorfo, o vale em torno de  $18^\circ$  (BENÍTEZ-GUERRERO et al., 2014; TAGLIAFERRO et al., 2011).

#### 4.4.4 Termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG)

Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a massa da amostra é medida como uma função da temperatura. A curva resultante da massa da amostra em função da temperatura é denominada curva de análise termogravimétrica (curva TGA) ou curva termogravimétrica (curva TG). Essa curva fornece informações com respeito a estabilidade térmica, a composição da amostra inicial ou de algum composto intermediário que pode ser formado durante a decomposição térmica e a composição do resíduo, se existir. Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou tempo (Equação 4). Portanto, neste método são obtidas curvas que correspondem a derivada primeira da curva TG e nas quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofrida pela amostra, podendo assim se obter informações adicionais a decomposição (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

$$\frac{dm}{dt} = f ( T \text{ ou } t ) \quad \text{Equação 4}$$

*FNC, FAC, HC, CFNC, CFAC, CHC, E e o  $Al_2O_3.nH_2O$*  foram caracterizados por termogravimetria (TG), em um cadinho de platina, numa razão de aquecimento de  $20^\circ C \text{ min}^{-1}$  em atmosfera inerte ( $N_2$ ) com vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . Mantendo as mesmas condições, também foram feitas análises em atmosfera oxidativa de ar sintético. Para o  $Al_2O_3.nH_2O$  a partir dos dados das curvas TG/DTG, foi possível calcular o grau de hidratação  $n$ , segundo a Equação 5.

$$18 n = \frac{X(M+18n)}{100} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo  $X$  a porcentagem de massa de água liberada e  $M$  a massa molecular do óxido resultante ao fim da análise térmica.

#### 4.4.5 Ensaio de tração

Ensaio de tração consiste na aplicação de uma carga de tração uniaxial crescente em um corpo-de-prova específico até a ruptura. A região de comportamento elástico ou regime elástico é quando uma amostra sofre deformação e, após a retirada da força aplicada, recupera suas dimensões originais, esta deformação é definida como deformação elástica. Esse comportamento é descrito matematicamente pela equação da elasticidade de uma mola (Equação 6).

$$F = k \cdot x$$

Equação 6

Sendo  $k$  a constante de proporcionalidade ou constante de mola e  $x$  o deslocamento. De modo semelhante, a deformação elástica de um corpo-de-prova é dada pela *lei de Hooke* (Equação 7) que descreve uma relação linear entre tensão ( $\sigma$ ) e deformação específica ( $\varepsilon$ ), em que  $E_y$  é o módulo de elasticidade, ou módulo de Young (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000).

$$\sigma = E_y \cdot \varepsilon$$

Equação 7

A partir dos compósitos 200x200x5 mm preparados, corpos-de-prova com 120x25x5mm ( $cp^{Tra}$ ) foram produzidos por meio de corte com serra rotativa e acabamento com lixa de madeira grão 60. A seleção dos  $cp^{Tra}$  foi realizada levando em conta a uniformidade da espessura, bolhas internas, bolhas superficiais e a uniformidade visual do reforço ao longo do espécime. Para cada tipo de compósito (CFNC, CFAC, CHC, CFNT, CFAT e CHT) foram realizados em média doze ensaios de tração, dos quais foram selecionados para análise cinco medidas, seguindo a norma ASTM D3039. Para os ensaios utilizou-se a máquina hidráulica com célula de carga de 10 Kg

Utilizando os códigos apresentados na Tabela 3 determinou-se visualmente o modo e localização de falha. Os exemplos dessa codificação estão na (2013)

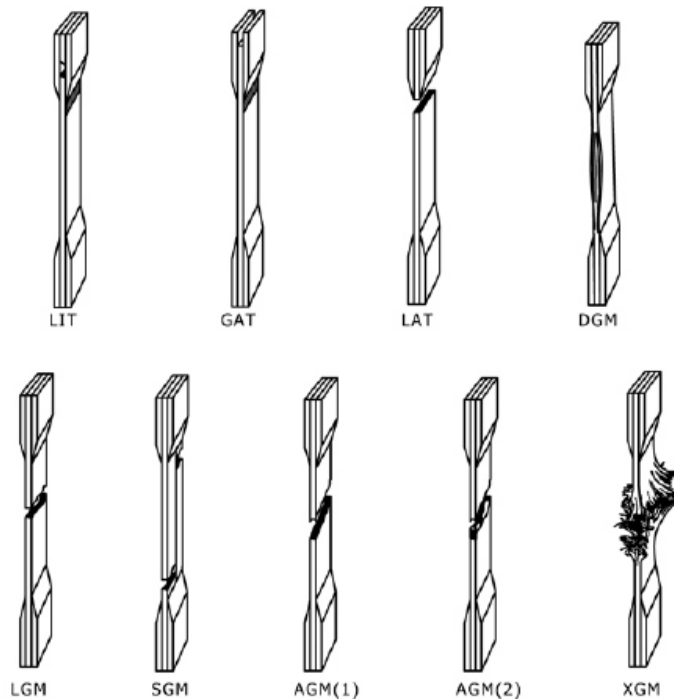
Figura 18. Para a determinação do módulo de Young ( $E_y$ ) utilizou-se o intervalo de deformação específica ( $\epsilon$ ) de 0,06 mm mm<sup>-1</sup> a 0,10 mm mm<sup>-1</sup> para a aproximação linear da região elástica feita pelo software Origin™.

Tabela 3 - Codificação dos modos de falha e ruptura para  $Cp^{Tra}$

<b>Cod.</b>	<b>Primeiro Tipo de ruptura</b>	<b>Cod.</b>	<b>Segundo Área da ruptura</b>	<b>Cod.</b>	<b>Terceiro Localização da ruptura</b>
A	Angulo	I	Sobre a garra	B	Baixo
D	Delaminado na borda	A	Na garra	T	Topo
G	Garra	W	No meio da metade	L	Esquerda
L	Lateral	G	Ao centro	R	Direita
M (xyz)	Multi-modos	M	Múltiplas áreas	M	Meio
S	Intenso	V	Várias	V	Várias
X	Explosivo	U	Desconhecida	U	Desconhecida
O	Outro				

Fonte: ASTM D3039 (2013)

Figura 18 - Exemplos de codificação de  $Cp^{Tra}$  após o ensaio



Fonte: ATSM D3039 (2013)

#### 4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

As características microestruturais de um material, tais como tamanho e forma de grão, composição, distribuição de fases, defeitos cristalinos, superfícies, etc, podem ser determinadas por técnicas de microscopia. Na microscopia eletrônica ocorre a interação do feixe de elétrons incidente com a superfície da amostra, na qual parte do feixe é refletida e parte coletada pelo detector (CALLISTER JR., 2008). Esta interação provoca a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger e raios X característicos.

As amostras foram fixadas em um suporte, com o auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, submetidas ao recobrimento metálico com prata e analisadas por elétrons secundários. *FNC*, *FAC* e *HC* foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura e de análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios X, avaliando 3 regiões distintas (A1, A2 e A3) de *HC* e mapeamento elementar para *FNC*, *FAC* e *HC*.

*CFNC*, *CFAC*, *CHC*, *CFNT*, *CFAT* e *CHT* também foram submetidos a análises de MEV após teste de capacidade de absorção de água e ensaio de tração. Um  $cp^{des}$  e um  $cp^{Tra}$  de cada compósito foi selecionado de maneira aleatória para análise.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 19 apresenta a preparação de um compósito de fibra natural contínua (*CFNC*), onde observa-se a disposição da fibra sendo colocada sobre uma fina camada de epóxi previamente aplicada. A preparação dos compósitos tramados seguiu a mesma operação. Após 24h de compressão as peças foram desmoldadas. O mesmo procedimento foi aplicado para a fibra acetilada e o híbrido, totalizando os seis tipos de compósitos estudados.

Figura 19 - Preparação do compósito de fibra natural contínua

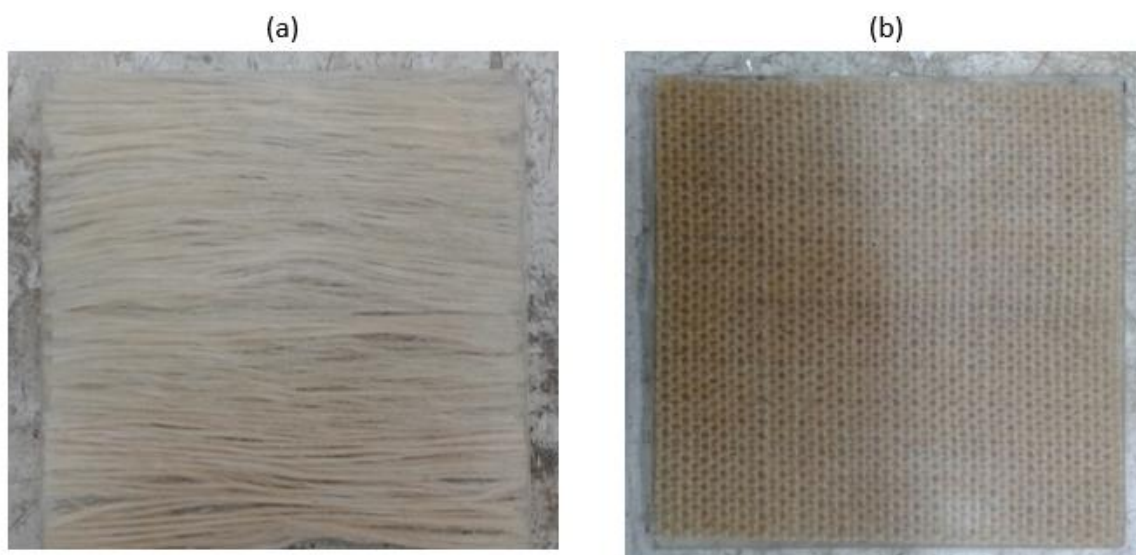


Fonte: Próprio autor

A Figura 20 apresenta dois compósitos prontos: o de fibra natural contínua (Figura 20 (a)) e o compósito de fibra natural tramada (Figura 20 (b)). Para o *CFNC* observa-se regiões ausentes de fibras, diferentemente do *CFNT*, onde há um melhor acabamento, com menos bolhas e com o reforço preenchendo integralmente a peça. Os corpos de prova selecionados para os testes foram preparados a partir das regiões mais homogêneas das peças, com ausência de bolhas e totalmente preenchidas com o reforço.



Figura 20 - Compósitos preparados por meio da técnica de laminação manual



Fonte: Próprio autor

Nota: (a) compósito de fibra natural contínua (CFNC)

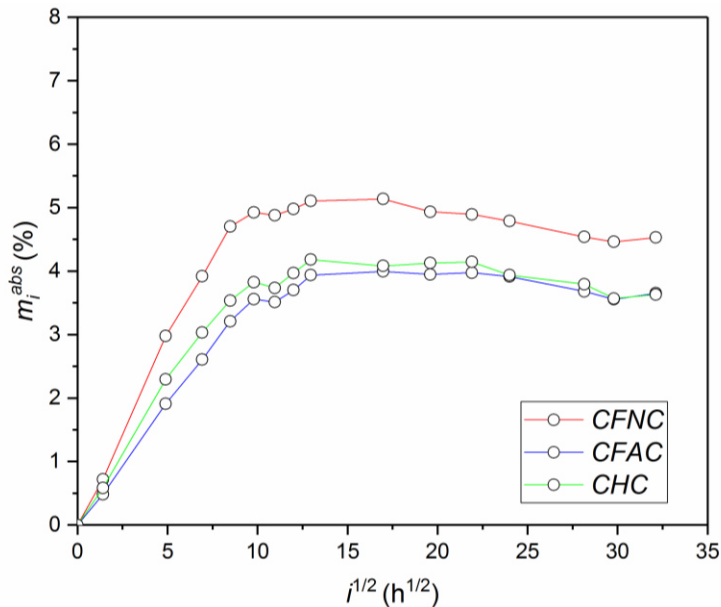
(b) compósito de fibra natural tramada (CFNT)

## 5.1 Estudo da absorção de água e da desidratação

Os compósitos foram caracterizados quanto a capacidade de absorção de água com o objetivo de se estudar a hidrofiliabilidade, o inchaço após a absorção de água, os efeitos da orientação do reforço e os tipos de tratamentos químicos aplicados a fibra. A espessura proveniente ao inchaço das FN está associado à redução do desempenho mecânico dos compósitos, com exceção da energia de impacto, que é comumente vista aumentar (PICKERING; EFENDY; LE, 2016).

### 5.1.1 Absorção

Os testes de absorção de água seguiram a metodologia padrão ASTM D570. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos de porcentagem de água absorvida em função da raiz quadrada do tempo, para os três compósitos preparados com a fibra contínua.

Figura 21 - Resultado da absorção de água nos  $cp^{abs}$  compósitos com fibra contínua

Fonte: Próprio autor

Nota: Os resultados encontram-se disponíveis na Tabela B1

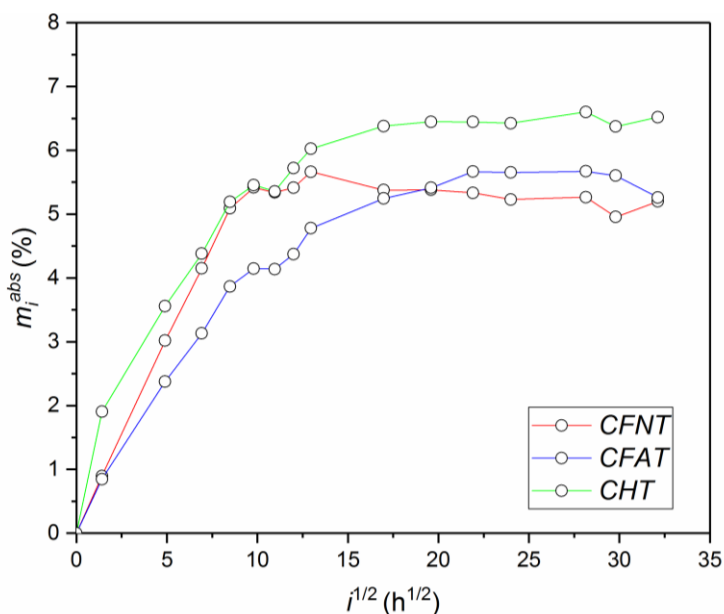
*CFNC* = compósito de fibra natural contínua

*CFAC* = compósito de fibra acetilada contínua

*CHC* = compósito de híbrido contínuo

Analisando a Figura 21, observa-se que os  $cp^{abs}$  atingem a saturação ( $\%m_i^{abs} \sim 5\%$ ) em aproximadamente sete dias ( $i^{1/2} = 12,96 \text{ h}^{1/2}$ ). *CFNC* demonstrou maior absorção de água em relação a *CFAC* e *CHC* ao longo do teste (1032 h). Logo, entende-se que os tratamentos de superfícies surtiram efeito positivo, ou seja, a absorção de água para os *CFAC* e *CHC* foram sensivelmente menores, em média  $22\% \pm 5$ , resultado concordante ao observado por Lopes et al. (2008).

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos de porcentagem de água absorvida em função do tempo, para os três compósitos preparados com a fibra tramada.

Figura 22 - Resultado de absorção de água nos  $cp^{abs}$  compósitos com fibra tramada

Fonte: Próprio autor

Nota: Os dados encontram-se disponíveis na Tabela B1

*CFNT* = compósito de fibra natural tramada

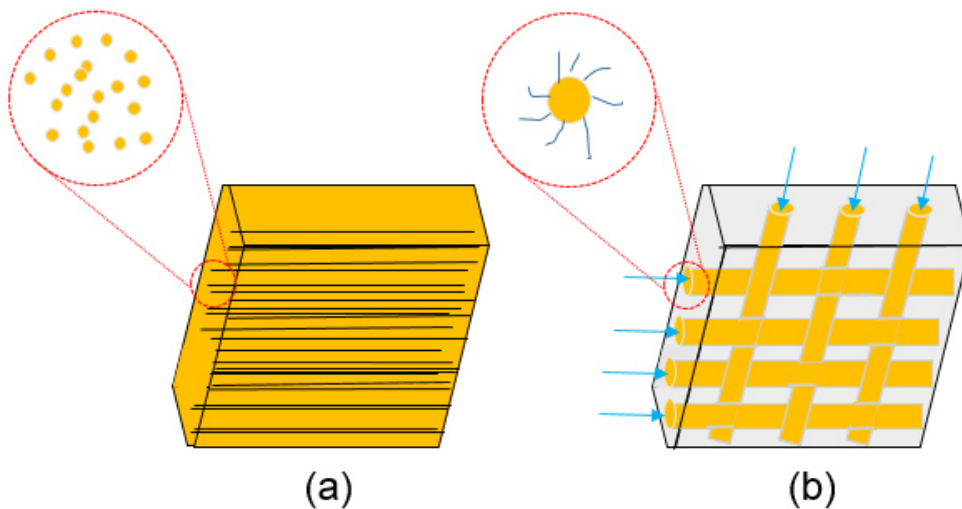
*CFAT* = compósito de fibra acetilada tramada

*CHT* = compósito de híbrido tramado

A partir da Figura 22 observa-se que a saturação para os compósitos tramados não é bem definida, mas há uma predominância superior da curva de *CHT* perante os demais compósitos em quase todo o teste, diferentemente do ocorrido com o compósito de quando o reforço é contínuo, onde *CFNC* absorveu mais água que os demais compósitos (Figura 21). Acredita-se inicialmente em uma maior interação fibra/matriz para os compósitos reforçados com fibra contínua em comparação aos compósitos de fibra tramada, por conta da maior capacidade de penetração da resina *E* durante a laminação e consequentemente maior área sujeita a ligações interfaciais (Figura 23), obtendo assim menor exposição do reforço contínuo à absorção de água. Um outro fator, é a maior área de exposição do  $cp^{abs}$  tramado para o teste, com quatro cantos disponíveis para o gradiente de absorção. A predominância da curva *CHT* é justificada pela adição do  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  hidrofílico a fibra, que diferentemente de *CHC* que apesar dos sítios inorgânicos existentes, as fibras estão mais protegidas pela matriz. Esse resultado é observado logo nas primeiras 2 h (Figura 22  $i^{1/2} = 1,25$  h<sup>1/2</sup>), podendo-se notar uma taxa de absorção mais aguda para *CHT* em comparação aos demais.

Próximo a sete dias (Figura 22  $t^{1/2} = 12,96 \text{ h}^{1/2}$ ), *CFNT* começou a apresentar uma queda de absorção convergindo com o *CFAT* que em doze dias ( $t^{1/2} = 16,97 \text{ h}^{1/2}$ ) tiveram a mesma porcentagem de água absorvida. Nesse tempo o *CFNT* perdeu material não solúvel para o sistema, uma vez que foi observado durante o experimento partículas presentes nas águas em que cada  $cp^{abs}$  de *CFNT* foi imerso. Não foi observado partículas presentes nas águas dos  $cp^{abs}$  de *CFNC*. Tendo em vista esses resultados acredita-se em duas hipóteses concomitantes: os tratamentos diminuíram os particulados solúveis das fibras e houve uma maior exposição radial dos compósitos de fibra tramada, novamente entendido devido a diminuição de ligações interfaciais em relação aos compósitos de fibra contínua (Figura 23).

Figura 23 -  $cp^{abs}$  destacando-se as interfaces fibra/matriz



Fonte: Próprio autor

Notas: (a)  $cp^{abs}$  contínuo. O zoom mostra uma visão radial, com diversos perímetros disponíveis para ligação fibra/matriz

(b)  $cp^{abs}$  tramado. O zoom mostra uma visão radial, poucos perímetros disponíveis para ligação fibra/matriz

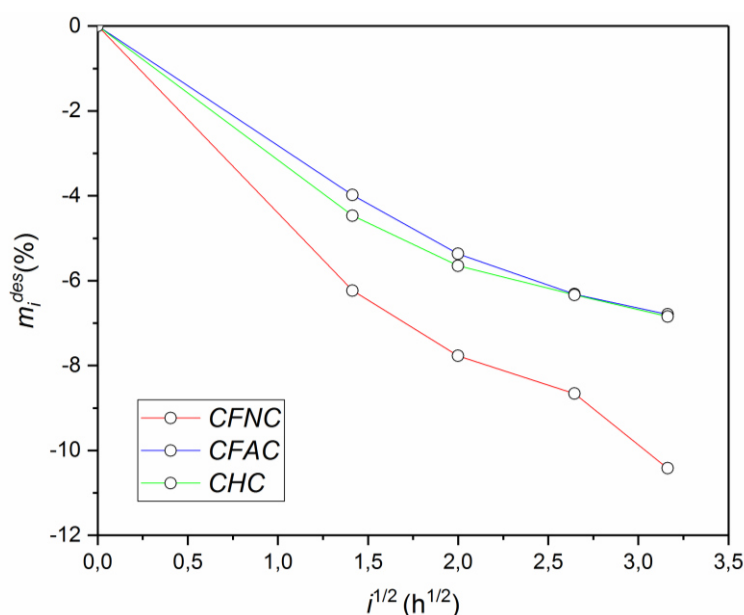
As setas em azul indicam os gradientes de absorção

Desenho fora de escala

### 5.1.2 Desidratação

A Figura 24 apresenta o teste de desidratação em estufa a 60 °C dos compósitos reforçados com fibra contínua. Durante o teste *CFNC* apresentou maior quantidade de perda de água em comparação aos demais. Esse resultado corrobora com os apresentados para o teste de absorção, uma vez que o *CFNC* que apresentou maior absorção durante o teste. *CFAC* e *CHC* tiveram comportamento semelhante.

Figura 24 - Resultado de desidratação  $cp^{des}$  de compósitos com fibra contínua



Fonte: Próprio autor

Nota: Os dados se encontram disponíveis na Tabela C1

*CFNC* = compósito de fibra natural contínua

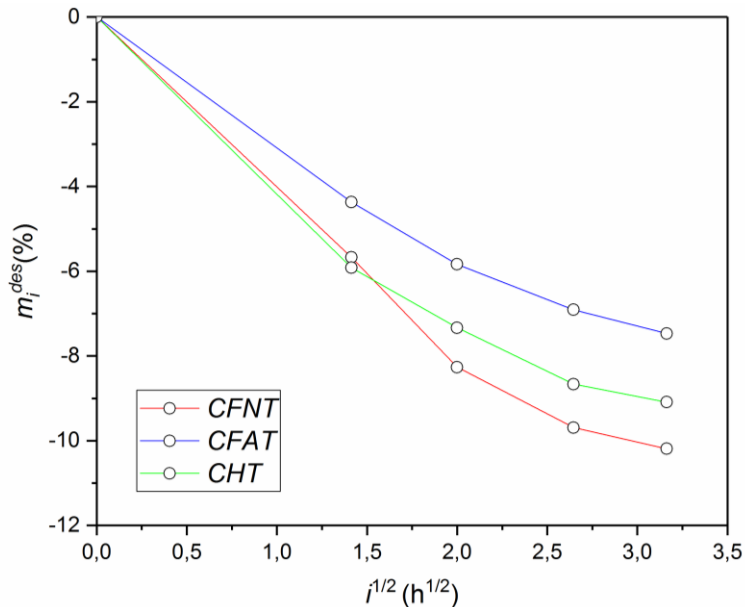
*CFAC* = compósito de fibra acetilada contínua

*CHC* = compósito de híbrido contínuo

A Figura 25 apresenta os resultados de desidratação para os compósitos de fibra tramada. Observa-se um comportamento similar para *CFAT* e *CHT*, entretanto diferentemente dos compósitos contínuos, ao final do teste as linhas de tendências não convergiram. Em aproximadamente 3 h ( $i^{1/2} = 1,73$  h<sup>1/2</sup>) do teste observa-se uma diminuição sensível da taxa de desidratação de *CFAT* e *CHT* em relação ao *CFNT*. Acredita-se que a diminuição de compostos amorfos com o primeiro

tratamento e a presença das hidroxilas ligadas ao alumínio pode estar retardando a eliminação de água.

Figura 25 - Resultado de desidratação  $cp^{des}$  nos compósitos com fibra tramada



Fonte: Próprio autor

Nota: Os dados se encontram disponíveis na Tabela C1

*CFNT* = compósito de fibra natural tramada

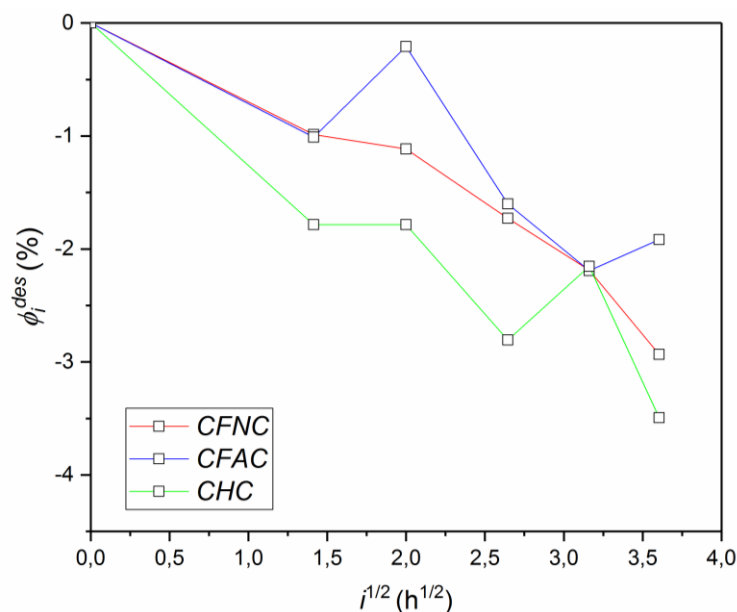
*CFAT* = compósito de fibra acetilada tramada

*CHT* = compósito de híbrido tramado

### 5.1.3 Espessura

A Figura 26 apresenta os resultados das espessuras medidas durante o teste de desidratação em estufa a 60 °C. O *CHC* apresentou variações de espessuras superiores ao *CFNC* e ao *CFAC* nas primeiras 7 h ( $i^{1/2} = 2,65 h^{1/2}$ ). Após esse período é possível observar que enquanto *CFNC* e os *CFAC* continuaram a diminuir a espessura, *CHC* aumentou. Esse inchaço deve-se a perda por parte do óxido de alumínio hidratado da sua primeira água fracamente ligada, pois a temperatura de 60 °C gera energia suficiente para que essa água seja eliminada da estrutura, ocasionando um inchaço (DA SILVA, LUCIANA, 2013; TAGLIAFERRO; DA SILVA M. L. C. P.; DA SILVA G. L. J. P., 2005).

Figura 26 - Espessura durante a desidratação  $cp^{des}$  nos compósitos com fibra contínua



Fonte: Próprio autor

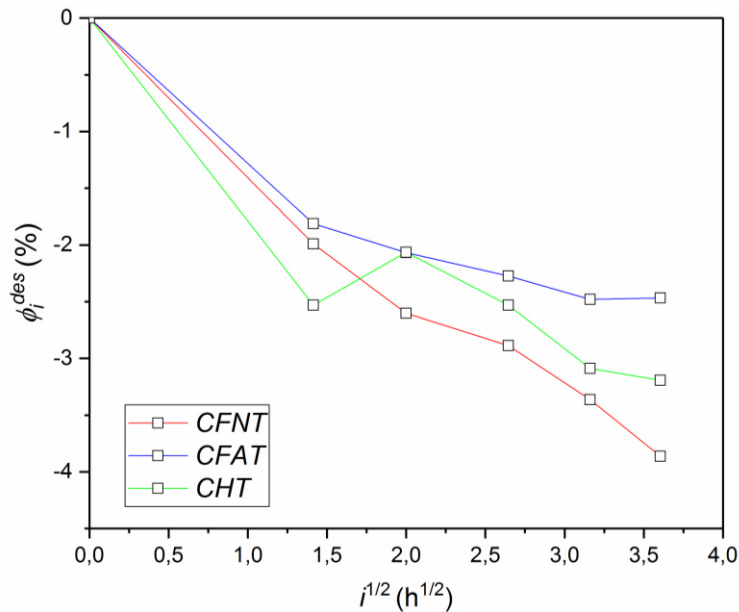
Nota: Os dados se encontram disponíveis na Tabela D1

*CFNC* = compósito de fibra natural contínua

*CFAC* = compósito de fibra acetilada contínua

*CHC* = compósito de híbrido contínuo

A Figura 27 apresenta a variação de espessura dos compósitos reforçados com fibra tramada, durante o teste de desidratação. Observa-se que *CHT* apresentou nas primeiras 2 h perda de espessura mais acentuada que os demais compósitos de fibra tramada, entretanto essa variação de espessura foi diminuindo durante as sucessivas 2 h até que o comportamento do *CHT* e do *CFAT* se igualaram. A posteriori nota-se que *CFNT* passa a decrescer de forma mais acentuada, enquanto *CFAT* e *CHT* apresentaram uma diminuição da variação de espessura mais suave decorrente dos tratamentos de superfícies realizados. O comportamento da desidrataação apresentou o processo contrário ao observado na absorção, como esperado. Comparando os resultados de variação de espessura dos compósitos de fibra tramada com os de fibra contínua (Figura 26), observa-se um inchaço em *CHT* após 4 h ( $i^{1/2} = 2,00$  h<sup>1/2</sup>) que não foi observado para *CHC*. Esse resultado pode estar associado a maior exposição das hidroxilas do material inorgânico quando a fibra é tramada.

Figura 27 - Espessura durante a desidratação dos  $cp^{des}$  nos compósitos com fibra tramada

Fonte: Próprio autor

Nota: Os dados se encontram disponíveis na Tabela D1

*CFNT* = compósito de fibra natural tramada

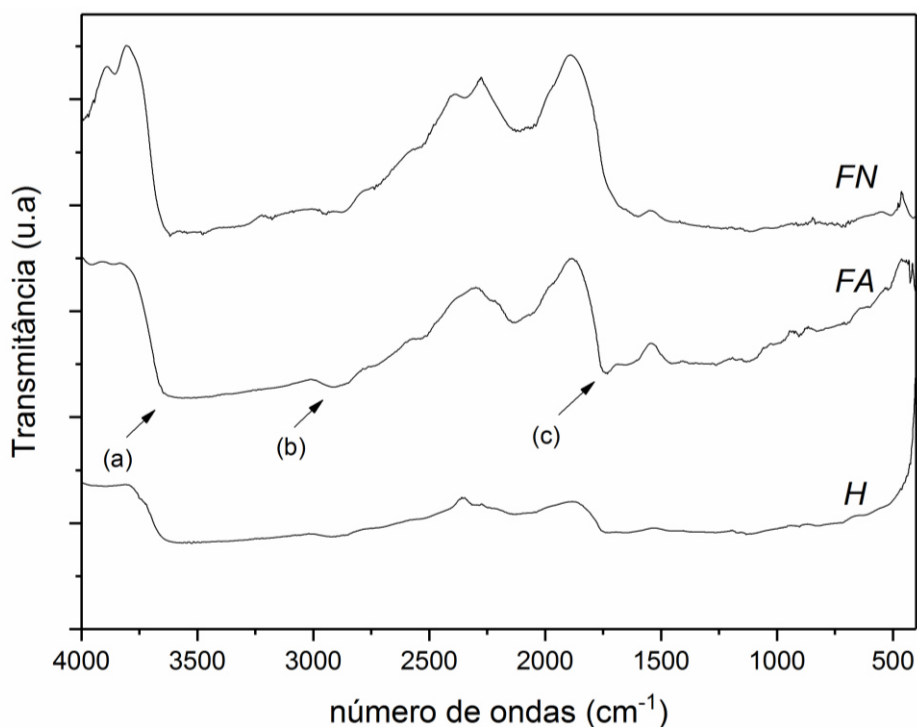
*CFAT* = compósito de fibra acetilada tramada

*CHT* = compósito de híbrido tramado

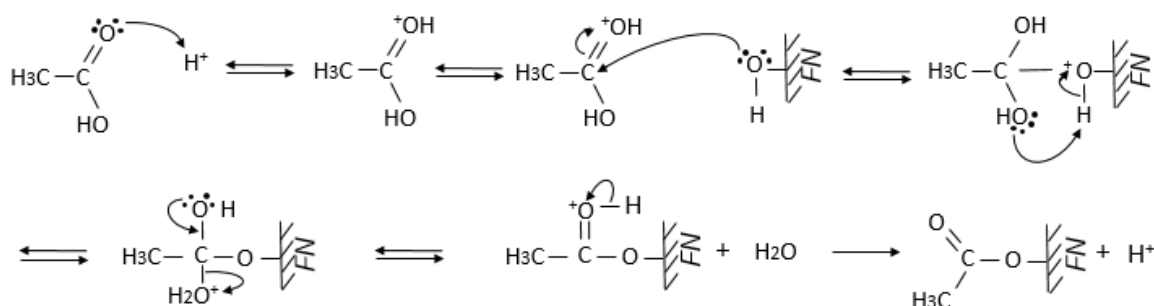
## 5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 28 apresenta os espectros FTIR da *FN*, *FA* e *H* onde as vibrações mais importantes são : (a)  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ , deformação axial de O-H, em ligação de hidrogênio intermolecular; (b)  $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ , deformações axiais C-H dos grupos metila e metileno; (c)  $1740\text{ cm}^{-1}$ , deformação axial C=O de éster (SILVERSTEIN, 2015). Para *FA* o aparecimento de um pico de vibração (c) e a permanência da vibração (a), indicam que houve uma esterificação das hidroxilas mais acessíveis da lignina e hemicelulose. A Figura 29 apresenta o mecanismo de esterificação proposto para o primeiro tratamento (acetilação). A vibração (c) não foi observada para *H*, mostrando que os sítios esterificados sofreram hidrólise alcalina com o segundo tratamento.



Figura 28 - Espectros FTIR de *FN*, *FA* e *H*

Fonte: Próprio autor

Figura 29 - Mecanismo de esterificação das hidroxilas presentes na *FN*

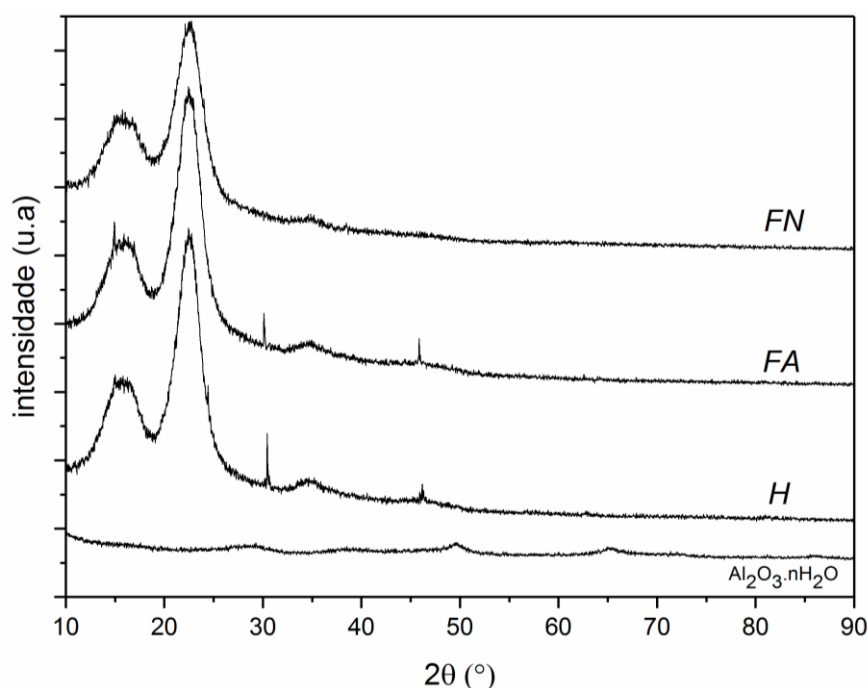
Fonte: Próprio autor

### 5.3 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 30 apresenta os difratogramas de Raios X para *FN*, *FA*, *H* e  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Conforme a literatura as demais amostras apresentam o aspecto cristalográfico característico para fibras lignocelulósicas, cujos picos são observados em  $15,2^\circ$  e  $16,6^\circ$  que correspondem aos planos cristalográficos (101) ( $10\bar{1}$ ); e  $22^\circ$  e  $23^\circ$  que correspondem ao plano (002) da celulose (HAJIHA; SAIN; MEI, 2014; LE et al., 2008; SAWPAN; PICKERING; FERNYHOUGH, 2011).

A Tabela 4 apresenta as intensidades  $I_{am}$  e  $I_{max}$  para *FN*, *FA* e *H* e os valores de índice de cristalinidade ( $\%IC$ ), podendo-se observar que a acetilação promoveu um acréscimo de 18% na cristalinidade da celulose, esse resultado é atribuído a acetilação que removeu parcialmente da fibra teores amorfos de pectina e lignina (TSERKI et al., 2005; ZAFEIROPOULOS; BAILLIE; HODGKINSON, 2002). Para *H*, não se observou mudanças, uma vez que houve incorporação de óxido de alumínio hidratado na superfície da fibra, o qual apresenta caráter amorfo e não foi suficiente para mudanças significativas na estrutura cristalográfica. Para  $Al_2O_3.nH_2O$ , observa-se uma estrutura predominantemente amorfa.

Figura 30 - Difratoogramas de Raio X para *FN*, *FA*, *H* e  $Al_2O_3.nH_2O$



Fonte: Próprio autor

Tabela 4 – Índice de cristalinidade de *FN*, *FA* e *H*

Amostra	$I_{am}(u.a)(2\theta=18^\circ)$	$I_{max}(u.a)(2\theta=22^\circ)$	$\%IC$
<i>FN</i>	712	1664	57,2
<i>FA</i>	709	2168	67,3
<i>H</i>	679	2080	67,4

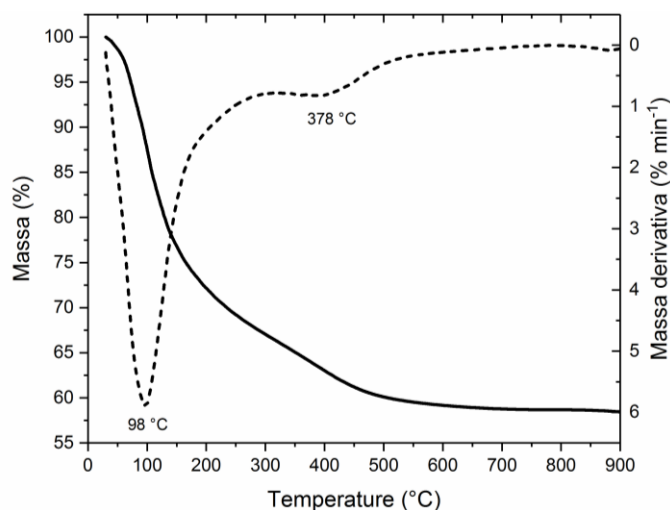
Fonte: Próprio autor

## 5.4 Termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG)

No registro de uma curva TG, a amostra pode liberar substâncias gasosas, ou reagir com um dos componentes da atmosfera que a envolve no interior do forno. No caso de liberação de substâncias gasosas, a dissociação da amostra inicia-se tão logo a sua pressão de dissociação se iguale à pressão parcial do gás ou vapor de sua vizinhança. Portanto o efeito da atmosfera do forno sobre a curva TG depende do tipo de reação, da natureza dos produtos de decomposição e do tipo de atmosfera empregada. Se o gás utilizado for oxidante ou redutor, dependendo da reação afetará a curva TG. A mudança da atmosfera permite investigar e discutir decomposições da amostra inerentes a vizinhança (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

### 5.4.1 Atmosfera inerte

A Figura 31 apresenta a TG e a DTG para o óxido de alumínio hidratado ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), onde observa-se dois eventos de decomposição, sendo o primeiro decorrente da desidratação da água fracamente ligada (pico máximo DTG 98 °C) e o segundo pela desidratação das águas fortemente ligadas (pico máximo DTG 378 °C). Sabendo que a porcentagem de água liberada ( $X$ ) foi de 40,62%, e adotando a massa molar de óxido de alumínio  $M = 101,96 \text{ g mol}^{-1}$ , o grau de hidratação calculado foi de  $n = 3,87$ . Dessa forma, a fórmula para esse óxido sintetizado é  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,88 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (TAGLIAFERRO et al., 2011).

Figura 31 - TG/DTG do  $Al_2O_3.nH_2O$  em atmosfera de  $N_2$ 

Fonte: Próprio autor

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nas análises de TG/DTG para  $Al_2O_3.nH_2O$ , FNC, FAC e HC. Para todas fibras, observa-se três eventos térmicos característicos: a desidratação da celulose a despolimerização das ligações glicosídicas da hemicelulose (e da celulose); e a pirólise da lignina remanescente conforme observado por Chen et. al. (2012) e Martins (2016).

Tabela 5 - Resultados das curvas TG/DTG para  $Al_2O_3.nH_2O$ , FNC, FAC e HC

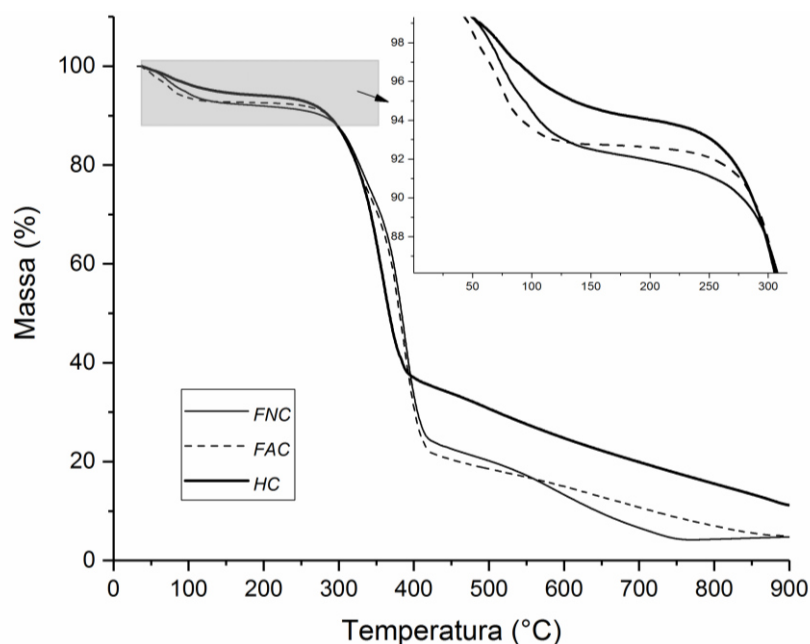
Amostra	$\Delta T$ (°C)	$T_{inicial}$ (°C)	Pico máximo DTG(°C)	Perda de massa (%)	$R_{900^\circ C}$ (%)
$Al_2O_3.nH_2O$	amb-276	57	98	31,98	59,38
	276-586		378	8,64	
	586-900		-	-	
FNC	amb-170	296	65	7,80	4,38
	170-337		327	17,77	
	337-443		381	51,80	
	443-900		581	18,25	
FAC	amb-134	292	66	7,11	5,42
	134-340		324	19,25	
	340-446		386	52,82	
	446-900		-	15,40	
HC	amb-185	310	73	5,81	11,51
	185-530		358	59,27	
	530-900		496	23,40	

Fonte: Próprio autor

Nota: Atmosfera de  $N_2$

A Figura 32 apresenta a TG para *FNC*, *FAC* e *HC*, onde observa-se que os primeiros eventos de *FNC* e de *FAC* apresentaram comportamento similar. Analisando a Tabela 5 e a Figura 32 nota-se uma menor perda de massa frente ao aquecimento para *HC* (5,81%) em comparação as demais fibras. A Figura 33 apresenta a DTG de *FNC*, *FAC* e *HC*. Ainda para o primeiro evento observa-se um aumento na temperatura onde a taxa de decomposição é máxima (pico máximo DTG), para *FNC* de 65°C contra 73°C de *HC*. Entende-se que esse retardamento é inerente a mescla dos eventos de desidratação das águas fracamente ligadas ao óxido ( $T_{inicial}$  57 °C) com o evento de desidratação da fibra.

Figura 32 – Resultado das curvas TG de *FNC*, *FAC* e *HC*



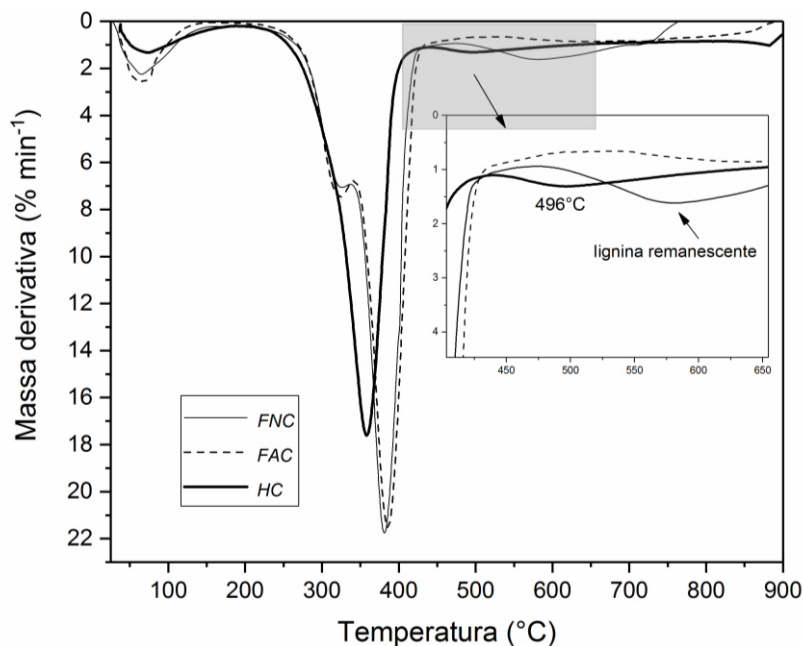
Fonte: Próprio autor

Nota: *FNC* = fibra natural contínua

*FAC* = fibra acetilada contínua

*HC* = híbrido contínuo

A ampliação apresenta o evento de desidratação

Figura 33 – Resultado das curva DTG de *FNC*, *FAC* e *HC*

Fonte: Próprio autor

Nota: *FNC* = fibra natural contínua

*FAC* = fibra acetilada contínua

*HC* = híbrido contínuo

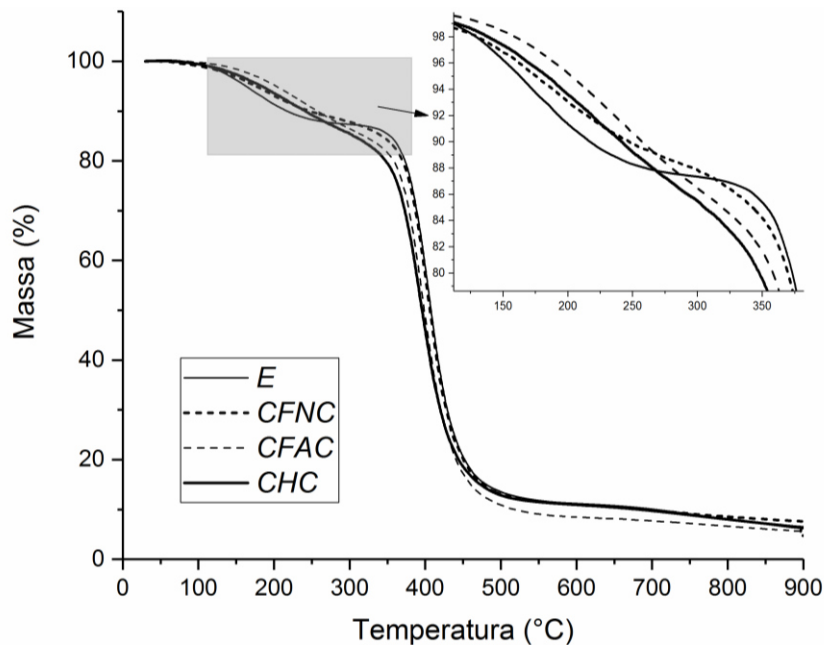
Para *FNC*, *FAC* e *HC* a temperatura inicial do segundo evento são de 296°C, 292°C e 310°C, respectivamente (Tabela 5). Para *FNC* e *FAC* se observa comportamentos de decomposição similares, decaimentos e picos máximos DTG próximos. Para *HC*, a temperatura do início do segundo evento é maior em 5%, em comparação a fibra sem tratamentos. A DTG (Figura 33) permite observar que para *FNC* e *FAC* o segundo evento ocorre em duas etapas, inicialmente a decomposição da hemicelulose e em seguida a da celulose, com os picos máximos DTG bem próximos (Tabela 5). Para *HC* o segundo evento ocorre em uma única etapa, com um pico de DTG em 358 °C, 7% menor que o observado para a *FNC*. Observa-se também que a *FNC* e a *FAC* se decompõem em uma taxa máxima (pico máximo DTG) de ~22 % min<sup>-1</sup> contra 17 % min<sup>-1</sup> para *HC*, o que demonstra que os tratamentos efetuados nas fibras, proporcionou que o segundo evento ocorresse a uma velocidade 29% menor. Acredita-se que esse resultado seja proveniente da mescla do evento de desidratação das águas fortemente ligadas ao óxido de alumínio hidratado, com o evento de pirólise da hemicelulose e celulose.

Para *FNC* o último evento é observado com o pico máximo de DTG em 581°C com perda de massa de 18,25%, enquanto para *FAC* foi de 15,40% ocorrendo a uma taxa quase constante, indicando uma diminuição da lignina fortemente associada a fibra. Essa diferença de decomposição no terceiro evento de *FNC* para *FAC* é consequência da acetilação parcial ocorrida, onde não foi possível observar o evento característico de pirólise da lignina remanescente. A ampliação da Figura 33 apresenta a região onde observa-se o pico de DTG referente a decomposição da lignina remanescente presente em *FNC*. Para *HC* observa-se um evento que antecede o terceiro evento, esse novo evento é proveniente da interação entre a fibra acetilada e a desidratação das águas fortemente associadas ao óxido e possui pico máximo da curva DTG em 496°C.

Os resíduos apresentados para *FNC* e *FAC* são 4,38% e 5,42%, respectivamente. O aumento residual observado para a *FAC* é decorrente da reação de acetilação efetuada como tratamento prévio de superfície. Para *HC* observa-se 11,51% de resíduo, que é resultado da soma das massas de resíduos carbonosos com a massa do óxido de alumínio incorporado a fibra.

Para os compósitos considera-se as etapas de decomposição como a mescla dos eventos de pirólise da matriz polimérica com os eventos de decomposição discutidos anteriormente.

A Figura 34 apresenta a TG de *E*, *CFNC*, *CFAC* e *CHC*, onde a ampliação refere-se a desidratação das fibras + evaporação da umidade da superfície e desidratação de gases do agente de cura da matriz (BUDD; CREE, 2019; MARTIN et al., 2010). Para o primeiro evento, a TG indica uma maior decomposição frente ao aquecimento para *E*. A Tabela 6 resume os resultados obtidos pelas curvas TG/DTG onde observa-se um aumento do pico máximo da DTG para *CFAC* em comparação a *CFNC*. Acredita-se que esse efeito seja devido a diminuição do caráter hidrofílico da fibra após a acetilação, e por consequência uma elevação na temperatura onde a taxa de decomposição é máxima. Para *CHC* observa-se uma diminuição da temperatura do pico da DTG nessa etapa, como resultado da incorporação do  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  a fibra, que adiciona a um novo evento ao compósito: a desidratação da primeira água fracamente ligada ao óxido.

Figura 34 – Resultado das curvas TG da matriz *E*, *CFNC*, *CFAC* e *CHC*

Fonte: Próprio autor

Nota: A ampliação mostra os decaimentos para o evento inicial

*CFNC* = compósito de fibra natural contínua

*CFAC* = compósito de fibra acetilada contínua

*CHC* = compósito de híbrido contínuo

Tabela 6 - Resultados das curvas TG/DTG para *E*, *CFNC*, *CFAC* e *CHC*

Amostra	$T_{inicial}$ (°C)	Pico máximo DTG(°C)	$T_{final}$ (°C)	Perda de massa (%)	$R_{900^{\circ}C}$ (%)
<i>E</i>		171		12,74	6,00
	374	404	443	76,13	
		-		5,12	
<i>CFNC</i>		184		11,21	7,99
	369	404	439	77,43	
		-		3,37	
<i>CFAC</i>		240		13,87	5,53
	363	396	441	77,86	
		-		2,75	
<i>CHC</i>		221		13,75	6,64
	360	394	439	74,99	
		-		4,62	

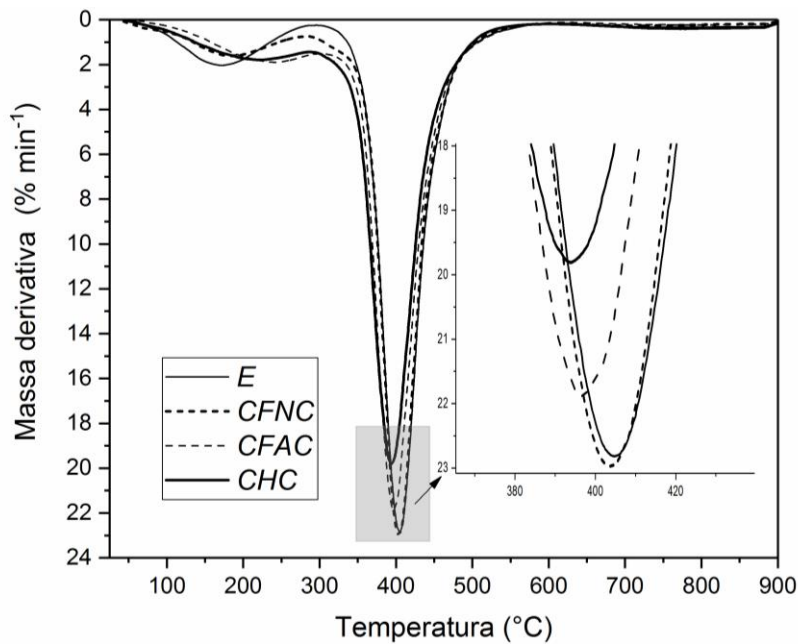
Fonte: Próprio autor



A segunda etapa refere-se a despolimerização e pirólise da hemicelulose e celulose das fibras + quebra das cadeias de epoxi da matriz (BUDD; CREE, 2019; SHESHAMA et al., 2017a), sendo essa a mescla dos eventos mais importantes de decomposição, pois é nela onde ocorre os principais decaimentos mássicos do material. Para esse evento foi possível determinar a temperatura inicial ( $T_{inicial}$ ), o pico máximo DTG e a temperatura final ( $T_{final}$ ). De modo geral, entre os compósitos, observa-se um comportamento regular para  $T_{inicial}$ , pico máximo DTG e  $T_{final}$ , que é:  $CFNC > CFAC > CHC$  (Tabela 6). A diminuição dessas temperaturas de  $CFAC$  em comparação a  $CFNC$  é devido a remoção da lignina da fibra que causou a degradação térmica da celulose a temperaturas mais baixas, devido à facilidade de acessibilidade térmica deste constituinte (MARTIN et al., 2010). Para  $CHC$ , a diminuição dessa temperatura é proveniente da eliminação da segunda água do óxido de alumínio hidratado que ocasiona o resfriamento do sistema (GOUDARZI; GHANBARI, 2016).

A Figura 35 apresenta a DTG de  $E$ ,  $CFNC$ ,  $CFAC$  e  $CHC$ , nota-se que apesar da segunda etapa ocorrer a uma temperatura ligeiramente inferior (394 °C  $CHC$  e 404 °C  $CFNC$ ), ocorre a uma taxa máxima de decomposição 13% menor para  $CHC$  em comparação aos demais compósitos.

O terceiro evento refere-se a pirólise da lignina remanescente das fibras + formação constante de carvão residual da matriz (BUDD; CREE, 2019; CHAITANYA; SINGH, 2018; MUSTATA et al., 2015). Essa etapa não possui pico máximo de DTG (~550 °C – 900°C), pois o evento de formação de carvão da matriz  $E$  ocorre de maneira constante (MUSTATA et al., 2015). Ao observar o resíduo ( $R_{900^{\circ}C}$  Tabela 6), há uma menor quantidade de massa residual para  $CFAC$  em comparação a  $CFNC$ , resultado que novamente é entendido pelo tratamento de acetilação que removeu materiais cerosos que contribuem para a formação de resíduos carbonosos. Para  $CHC$  em comparação a  $CFAC$  observa-se um aumento de resíduo, que é referente ao óxido de alumínio ( $\alpha$ -alumina), que foi incorporado a fibra.

Figura 35 – Resultados das curvas DTG da matriz *E*, *CFNC*, *CFAC* e *CHC*

Fonte: Próprio autor

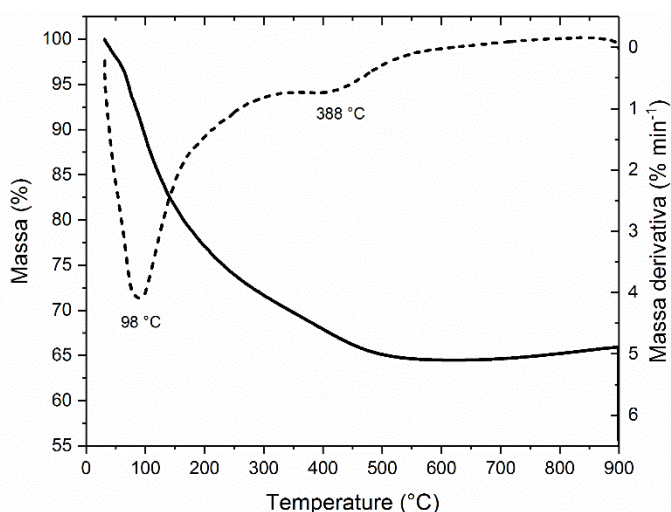
Nota: *CFNC* = compósito de fibra natural contínua

*CFAC* = compósito de fibra acetilada contínua

*CHC* = compósito de híbrido contínuo

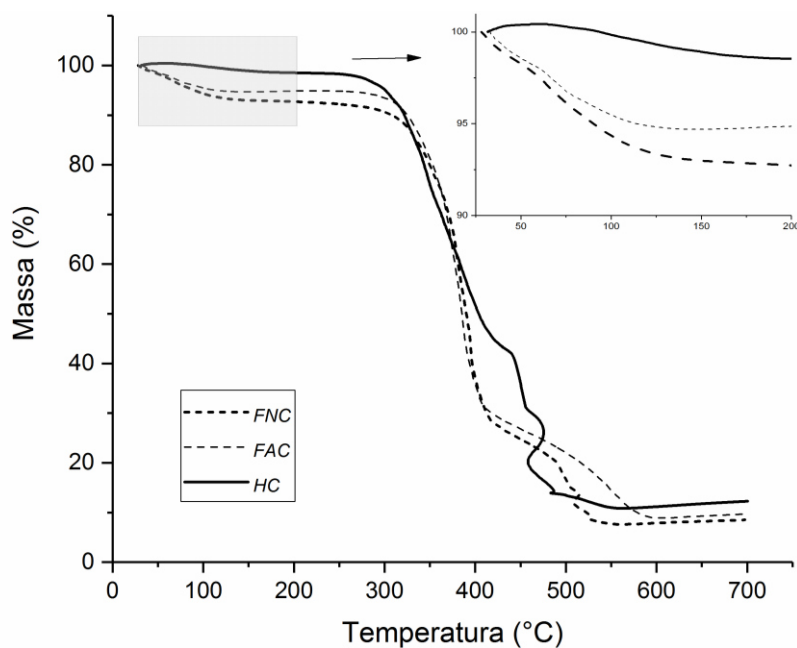
#### 5.4.2 Atmosfera oxidante

A Figura 36 apresenta a análise TG/DTG em atmosfera oxidante do óxido de alumínio hidratado. Pode-se observar os mesmos dois eventos de decomposição observados para atmosfera inerte, mas com menores taxas de decomposição (pico máximo DTG). Esse resultado é esperado, uma vez que o ar sintético tem menor condutividade térmica que o nitrogênio gasoso (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

Figura 36 - TG/DTG do  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético

Fonte: Próprio autor

O perfil de decomposição para a atmosfera oxidativa é: a desidratação da celulose, referente às moléculas de água fracamente ligadas a microestrutura e as combustões da hemicelulose, celulose e da lignina. O remanescente é referente a resíduos carbonosos (BIAGINI et al., 2006; KRISHNAIAH; RATNAM; MANICKAM, 2017; MARTIN et al., 2010; MARTINS; JOEKES, 2002; SHESHAMA et al., 2017b). A Figura 37 exhibe as curvas TG para a *FNC*, a *FAC* e *HC*. Observa-se na ampliação o primeiro evento, onde *HC* teve uma menor perda de massa frente ao aquecimento em comparação as demais fibras. Os dados das curvas TG e DTG para o óxido de alumínio hidratado e para as fibras encontram-se na Tabela 7. A perda de massa do primeiro evento para *FNC* é de 6,99 %, passando a ser 4,91% para *FAC* e 1,64% para *H*. A incorporação do inorgânico a microestrutura permitiu uma diminuição na taxa de decomposição no primeiro evento. Esse efeito corresponde a baixa taxa de desidratação máxima da primeira água fracamente ligada ao óxido de alumínio (Figura 36) que ao ser incorporado na estrutura permite uma combinação dos eventos de desidratação do óxido com a desidratação da celulose. Esse resultado corrobora com os resultados observados para as análises em atmosfera inerte, onde a presença do inorgânico promove uma diminuição na decomposição da fibra nos eventos iniciais (Figura 32).

Figura 37 – Resultado das curvas TG de *FNC*, *FAC* e *HC*, em ar sintético

Fonte: Próprio autor

Nota: *FNC* = fibra natural contínua

*FAC* = fibra acetilada contínua

*HC* = híbrido contínuo

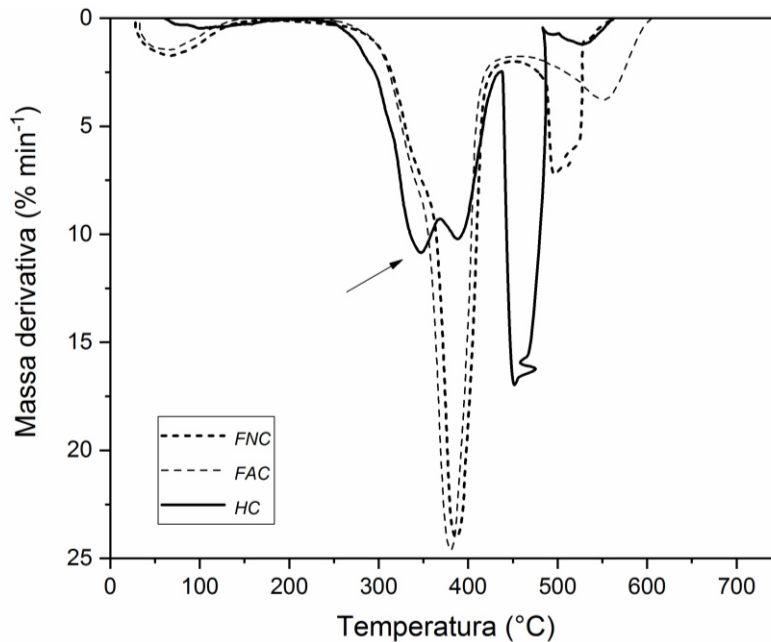
Tabela 7 - Resultado das curvas TG/DTG para *FNC*, *FAC* e *HC*

<i>Amostra</i>	$\Delta T$ (°C)	$T_{inicial}$ (°C)	<i>Pico máximo DTG</i> (°C)	<i>Perda de massa</i> (%)	<i>R</i> (%)
$Al_2O_3.nH_2O$	amb-276	64	98	27,60	64,40
	276-586		388	7,90	
	586-900		-	-	
<i>FNC</i>	amb-178	346	65	7,00	8,39
	178-339		-	9,20	
	339-454		386	59,11	
	454-602		496	16,31	
<i>FAC</i>	amb-180	349	69	4,91	9,70
	180-336		-	7,92	
	336-443		381	59,15	
	442-627		551	18,32	
<i>HC</i>	amb-193	310	99	1,64	10,99
	193-367		347	31,51	
	367-437		388	24,57	
	437-500		452	28,90	
	500-593		526	2,39	

Fonte: Próprio autor

Nota: Atmosfera de ar sintético

A Figura 38 exibe as curvas DTG para a *FNC*, a *FAC* e *HC*. O evento seguinte mostra-se bem similar para *FNC* e *FAC*, onde se observa um ombro na curva DTG proveniente da decomposição da hemicelulose. As temperaturas iniciais da combustão da celulose e a porcentagem de massa perdida para *FNC* (59,11 %) e *FAC* (59,15 %) são praticamente idênticas (Tabela 7), mas há uma ligeira diminuição na temperatura onde a taxa de decomposição é máxima. Esse resultado também foi observado durante a análise em atmosfera inerte, onde o perfil exprime um decréscimo na estabilidade térmica após a acetilação, por conta da diminuição da lignina, facilitando a acessibilidade da celulose à degradação térmica (MARTIN et al., 2010). Para *HC* nota-se o desdobramento do evento de combustão da celulose em duas etapas. Somando-se as perdas de massa dos dois estágios têm-se o valor de 56,08%, bem próximo ao observado para a *FNC* e a *FAC*. A primeira etapa de decomposição da celulose do *HC* inicia-se a 310 °C e tem seu pico máximo da DTG em 347 °C. Esse resultado indica que a combustão da celulose do *H* ocorre a uma temperatura 10% menor em comparação as demais fibras. A segunda etapa da combustão da celulose do *HC*, a temperatura do pico DTG coincide com a do pico de combustão da celulose da *FNC* e *FAC*, porém a uma taxa 58% menor. Pode-se observar ainda uma quantidade de resíduo maior para o *HC*, decorrente dos resíduos carbonosos e do óxido de alumínio incorporado (10,99%). Isso é, a divisão do segundo evento é devido a presença do óxido de alumínio hidratado ligado a celulose que estabiliza o efeito de combustão pela liberação das águas fortemente associadas, dificultando a decomposição. Após o desdobramento observa-se para *HC* um novo evento (437-500 °C), ainda mais agudo, entendido como a celulose remanescente. Assim como a desidratação da celulose, entende-se que o perfil de combustão é modificado com a mescla dos eventos de combustão do material orgânico (fibra) com a desidratação do inorgânico ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

Figura 38 – Resultados das curvas DTG de *FNC*, *FAC* e *HC* em atmosfera de ar sintético

Fonte: Próprio autor

Nota: *FNC* = fibra natural contínua

*FAC* = fibra acetilada contínua

*HC* = híbrido contínuo

O último evento para as fibras lignocelulósicas observado para *FNC* e *FAC*, é referente a degradação da lignina remanescente das estruturas aromáticas mais complexas (500 – 700 °C), seguida pela degradação oxidativa dos resíduos carbonosos (MARTIN et al., 2010; MUSTATA et al., 2015). Após o primeiro tratamento, devido a remoção da lignina mais acessível, há um aumento percentual da lignina fortemente associada, portanto aumento da temperatura onde a decomposição é máxima (pico máximo DTG, 496 para 551 °C), é referente ao aumento proporcional da lignina menos acessível a decomposição.

A Tabela 8 apresenta os resultados das curvas TG e DTG, para a resina epóxi (*E*) e para os compósitos. Observa-se que assim como as fibras isoladamente, o primeiro decaimento referente ao primeiro evento de *CHC* é menor frente o aquecimento. Para o *CFNC* e *CFAC*, até cerca de 350 °C, tem-se uma perda de massa de 22 e 23 %, respectivamente, e esse resultado indica que não houve mudança no comportamento térmico do material após o primeiro tratamento. Para o *CHC*, nesse mesmo intervalo, o valor de perda de massa passa a ser de 19 %.

Tabela 8 - Resultado das curvas TG/DTG para *E*, *CFNC*, *CFAC* e *CHC*

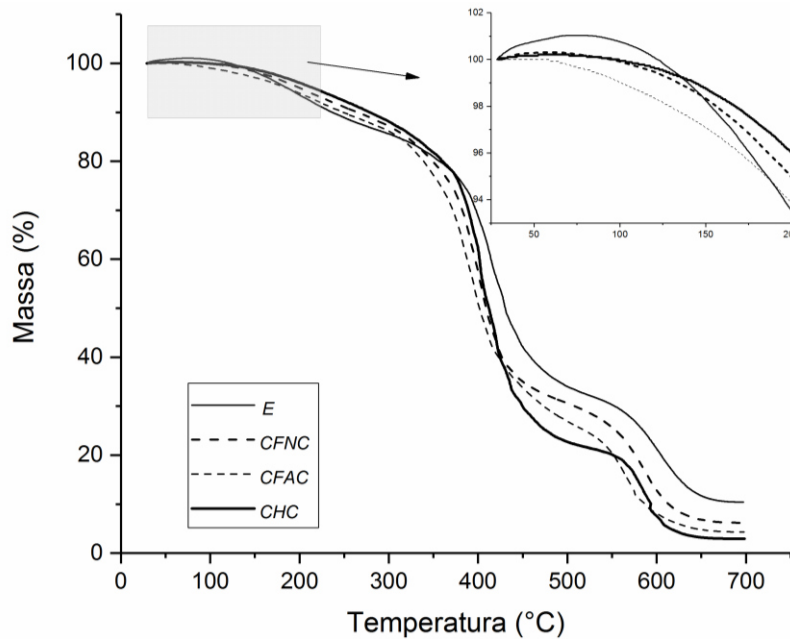
<i>Amostra</i>	$\Delta T$ (°C)	$T_{inicial}$ (°C)	<i>DTG</i> <i>maximum</i> <i>peaks</i> (°C)	<i>Perda de</i> <i>massa</i> (%)	$R_{700}$ (%)
<i>E</i>	amb-289		196	14,40	9,71
	289-358		-	6,47	
	358-527	392	415	47,81	
	527-697		603	21,61	
<i>CFNC</i>	amb-268		-	10,53	6,02
	268-355		273	11,24	
	355-497	368	401	47,70	
	497-689		586	24,52	
<i>CFAC</i>	amb-212		-	7,14	4,41
	212-348		222	15,47	
	348-512	356	392	51,65	
	512-687		560	21,34	
<i>CHC</i>	amb-257		-	8,45	3,06
	257-357		-	11,01	
	357-523	379	405	58,99	
	523-666		585	18,50	

Fonte: Próprio autor

Nota: Atmosfera de ar sintético

A Figura 39 apresenta as curvas TG dos compósitos em atmosfera oxidativa, indicando perfis semelhantes para as curvas TG da resina *E* e dos compósitos gerados com as fibras natural (*CFNC*), acetilada (*CFAC*) e híbrido (*CHC*). A ampliação permite afirmar que *CHC* dentre os compósitos tem menor decaimento mássico durante a desidratação da celulose.

Figura 39 – Resultados das curvas TG da matriz *E*, *CFNC*, *CFAC* e *CHC*, em ar sintético



Fonte: Próprio autor

Nota: *CFNC* = compósito de fibra natural contínua

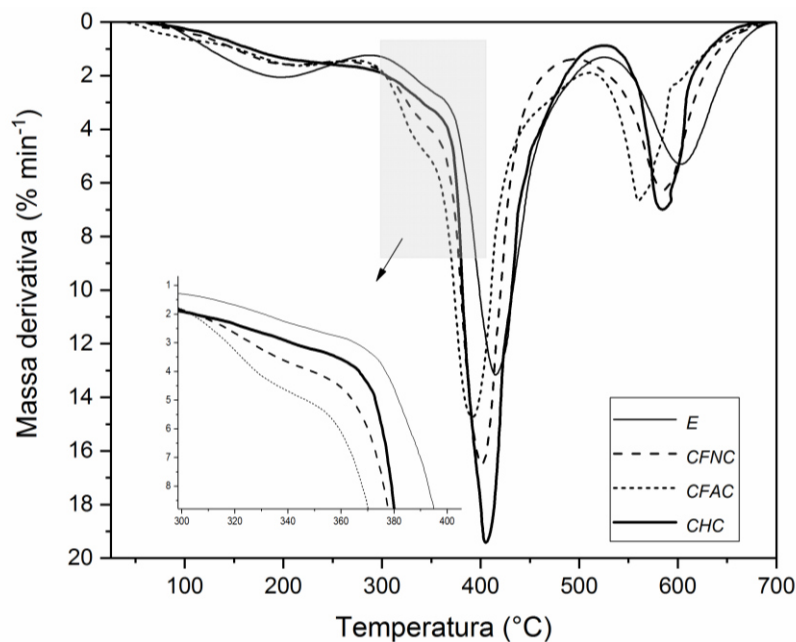
*CFAC* = compósito de fibra acetilada contínua

*CHC* = compósito de híbrido contínuo

A Figura 40 apresenta a DTG do *E*, *CFNC*, *CFAC* e *CHC*. Para *CFNC* e *CFAC* as temperaturas iniciais da segunda etapa são de 368°C e 356°C, respectivamente. Para o *CHC* a temperatura inicial passa a ser de 379°C, indicando um decréscimo de 3% da temperatura do início do principal evento de decomposição da fibra lignocelulósica. A ampliação permite observar um atraso do início da DTG de *CHC* em comparação aos demais compósitos. Esse resultado se assemelha aos resultados discutidos para as fibras isoladamente e em atmosfera inerte, onde o emprego do inorgânico confere um aumento da estabilidade térmica.



Figura 40 - DTGs da matriz *E*, *CFNC*, *CFAC* e *CHC*, em ar sintético



Fonte: Próprio autor

Nota: *CFNC* = compósito de fibra natural contínua

*CFAC* = compósito de fibra acetilada contínua

*CHC* = compósito de híbrido contínuo

## 5.5 Ensaio de tração

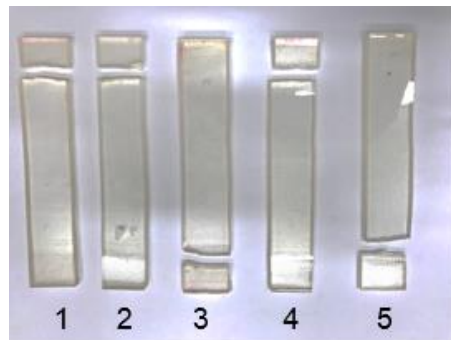
Se a deformação específica ( $\epsilon$ ) provocada em um corpo de prova pela aplicação de uma dada força desaparece quando a força é removida, dizemos que o material se comporta elasticamente. O maior valor de tensão para qual o material comporta-se elasticamente é chamado de limite elástico do material (BEER F. P. ; JOHNSTON E. R.; DEWOLF J. T, 2008).

Os materiais estudados apresentaram perfil elástico, inerentes a matriz epoxídica, comportando-se elasticamente e linearmente até o início do ponto de escoamento. Sendo assim, um estudo sobre esse comportamento permite uma avaliação preliminar da capacidade de deformação elástica e da fragilidade do material

### 5.5.1 Localização de ruptura

A Figura 41 apresentou os  $Cp^{Tra}$  sem reforço escolhidos para a análise. Quanto a ruptura, observa-se uma alta variabilidade nos tipos, modos e localizações de falha, observando-se a predominância do tipo angular e lateral tanto no topo quanto na parte inferior do corpo de prova. Essa alta variabilidade é decorrente da ausência de abas e da espessura heterogênea resultante do preparo manual.

Figura 41 - Fotos  $Cp^{Tra}$  sem reforço, após o ensaio



Fonte: Próprio autor

A Tabela 9 apresenta os códigos de modo de falha e ruptura para os  $Cp^{Tra}$  utilizados no ensaio, ela utiliza os códigos anteriormente apresentados (Tabela 3), sugeridos pela norma padrão. Para os compósitos sem reforço ( $E$ ), observa-se a predominância do tipo de falha angular e no grampo (AI).

Tabela 9 – Localização de falha e modos de ruptura

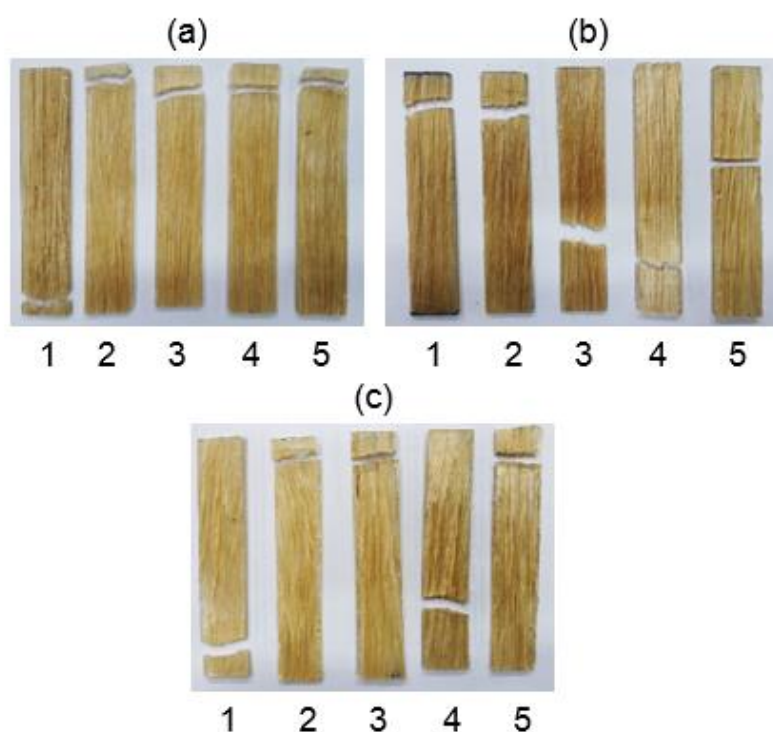
Amostra	$E$	CFNC	CFAC	CHC	CFNT	CFAT	CHT
1	AIT	LIB	AAT	AAB	AAB	AIT	AIB
2	AIT	DIT	AAT	AAT	AAT	AIT	AAT
3	AIB	AAT	AGB	AAT	AAT	AWB	AAT
4	LIT	LAT	AAB	AGB	AAT	AWB	AWB
5	AIB	AIT	LGM	AAT	AAT	AWT	AAT

Fonte: Próprio autor

Nota: As legendas dos códigos se encontram na Tabela 3

A Figura 42 apresenta  $Cp^{Tra}$  reforçados com fibra contínua. Analisando a figura e a Tabela 9, assim como os materiais sem reforço, observa-se também uma variabilidade nos tipos e localizações de ruptura, onde há a predominância do tipo de falha angular, na área de fixação e localizada acima dos corpos de prova (AAT). Acredita-se que o tipo de falha angular ocorra devido ao arrancamento e ao descolamento das fibras mais susceptíveis, seguida pela ruptura com efeito cascata de forma infinitesimal. Esse tipo de falha é esperado, devido a variação do tipo das ligações interfaciais entre a fibra natural/matriz polimérica. Quanto a área, a falha na fixação ocorre quando a força perpendicular exercida pela garra proporciona uma região susceptível a fratura. Esse problema é minimizado quando o corpo de prova é preparado com abas. A metodologia desenvolvida nesse trabalho não permitiu a utilização de abas com reforço unidirecional ( $0^\circ$ ).

Figura 42 - Fotos  $Cp^{Tra}$  com reforço contínuo, após o ensaio



Fonte: Próprio autor

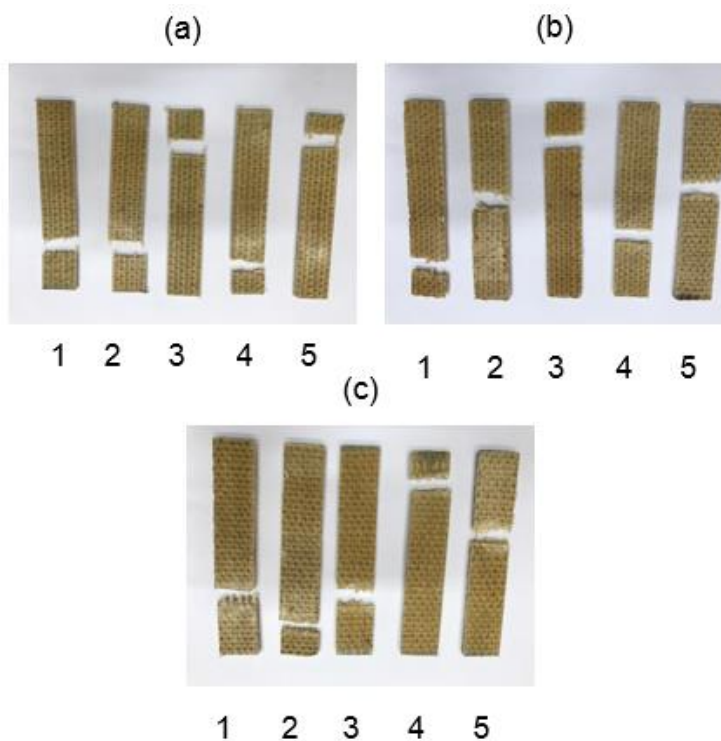
Nota: (a) *CFNC*

(b) *CFAC*

(c) *CHC*

A Figura 43 apresenta  $Cp^{Tra}$  reforçados com fibra tramada. Analisando a figura e a Tabela 9 pode-se dizer que os compósitos de fibra tramada em comparação aos ensaios anteriores, houve uma melhor distribuição nos compartimentos de falha, se distanciando um pouco da garra, ocorrendo muitas vezes próximo ao centro ideal de fratura. Para alguns espécimes, além da predominante falha angular, observou-se o rompimento no meio da metade (W). Essa ocorrência de falha é entendida como uma melhor homogeneidade da espessura do  $Cp^{Tra}$  quando é reforçado com fibra tramada, levando a entender que a força perpendicular exercida pelo grampo não é suficiente para promover uma região susceptível a falha em alguns casos.

Figura 43 - Fotos  $Cp^{Tra}$  com reforço tramado, após o ensaio



Fonte: Próprio autor

Nota: (a) *CFNT*

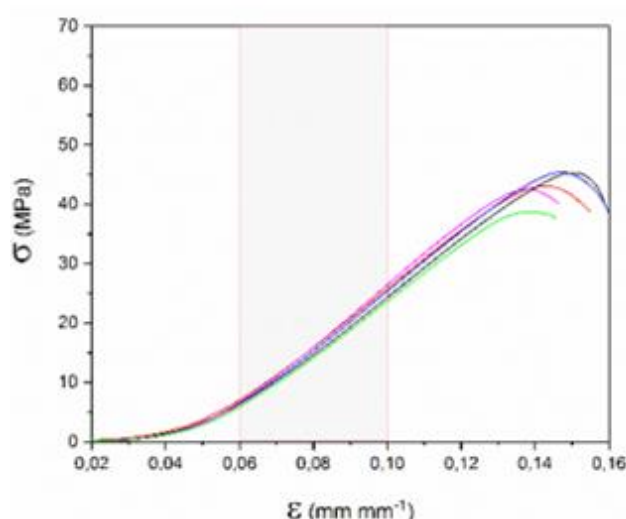
(b) *CFAT*

(c) *CHT*

### 5.5.2 Comportamento elástico do material sem reforço

A Figura 44 apresenta o diagrama tensão-deformação para o material sem reforço. Nota-se que a variabilidade na localização da ruptura, impacta exclusivamente nas tensões máxima e de ruptura do material, mas não na região elástica.

Figura 44 - Diagrama tensão-deformação para a matriz *E* sem reforço

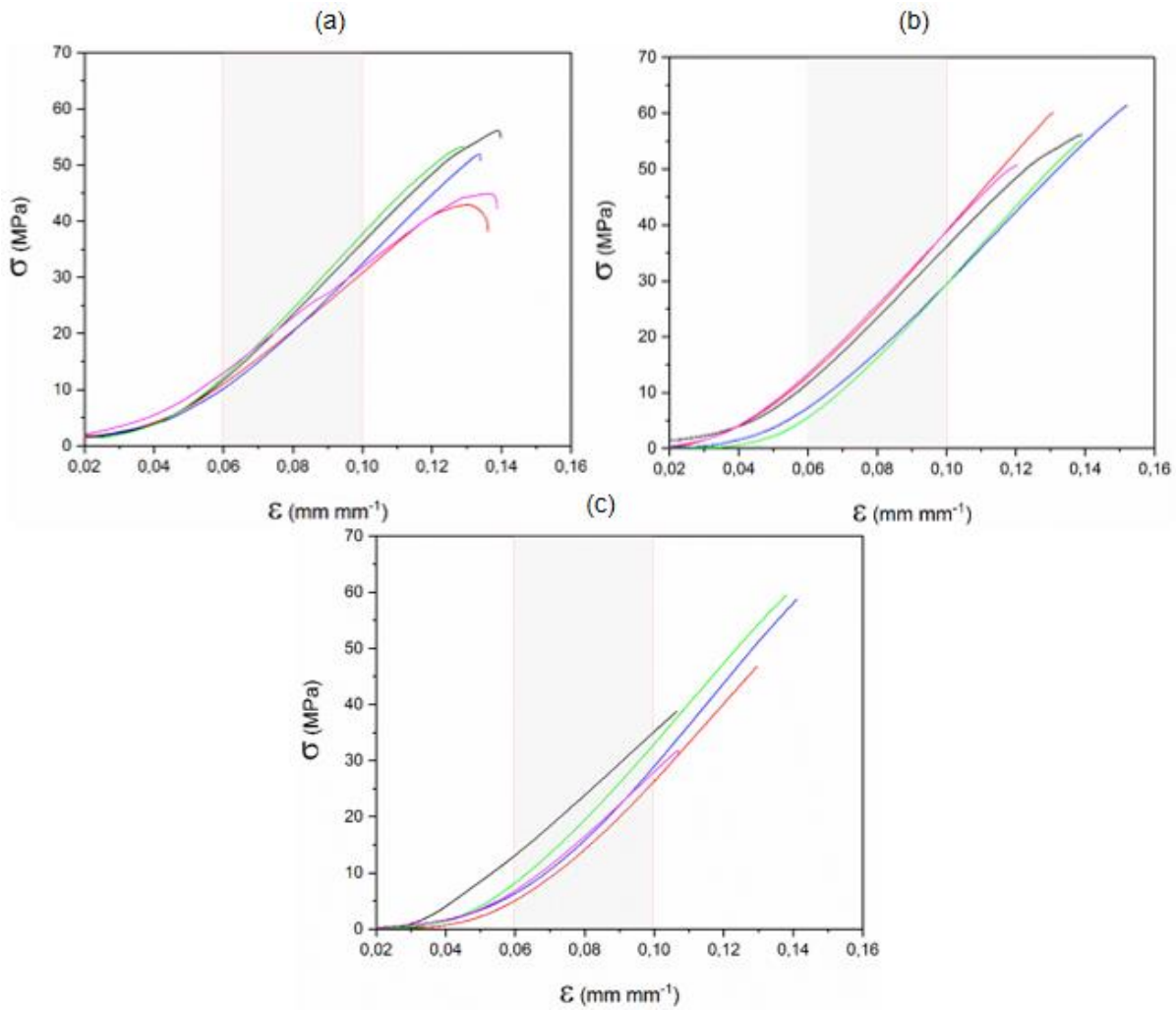


Fonte: Próprio autor

### 5.5.3 Comportamento elástico do material com reforço contínuo

Os diagramas de tensão-deformação para *CFNC*, *CFAC* e *CHC* são apresentados na Figura 45. Para os três diagramas observa-se uma alta oscilação nos limites de resistência e nas tensões de ruptura, que podem ser decorrentes da variação na espessura ou fraturas internas do corpo de prova. Quanto ao regime transiente, ou região elástica, os três diagramas apresentam um comportamento linear característico. A Tabela 10 apresenta os módulos de elasticidade obtidos após o ajuste linear. O coeficiente de variação (CV) mostra que houve uma maior variabilidade do comportamento elástico entre os corpos de prova *CFNC*. Esse resultado indica que os tratamentos de superfície podem aumentar a uniformidade e suavidade das fibras, aumentando consequentemente a regularidade das ligações interfaciais e o padrão de qualidade do material final. A mudança no aspecto morfológico da fibra promoveu um efeito de ancoragem durante a tração do compósito.

Figura 45 - Diagramas dos compósitos com reforço contínuo



Fonte: Próprio autor

Nota: (a) *CFNC* = compósito de fibra natural contínua  
(b) *CFAC* = compósito de fibra acetilada contínua  
(c) *CHC* = compósito de híbrido contínuo

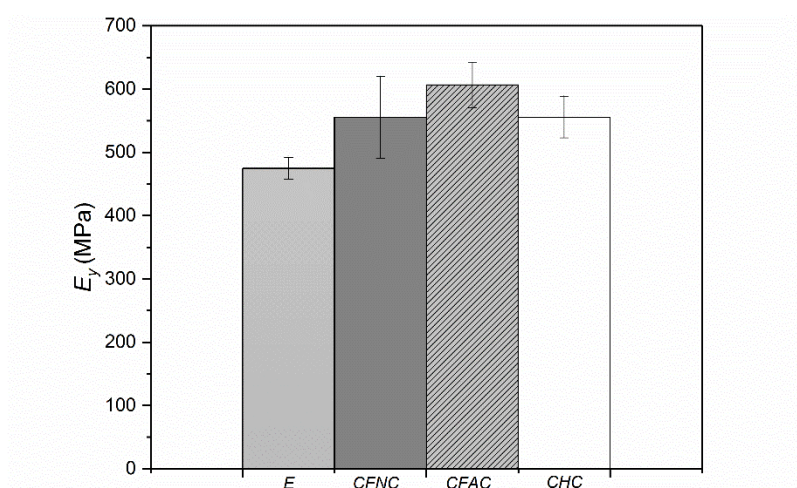
Tabela 10 - Módulos de young dos compósitos contínuos

<i>n</i>	$E_y$ (MPa)			
	<i>E</i>	<i>CFNC</i>	<i>CFAC</i>	<i>CHC</i>
1	475,12	614,29	613,15	551,92
2	481,99	494,93	646,55	522,58
3	458,84	555,49	546,44	558,20
4	502,61	638,38	589,59	614,68
5	455,48	473,69	636,64	529,31
$\overline{E}_y$	474,81	555,36	606,47	555,34
$S_{n-1}$	17,05	64,32	35,92	32,53
$CV_n$ (%)	3,59	11,58	5,92	5,86

Fonte: Próprio autor

Observando os valores médios do módulo de young da Tabela 10, acredita-se que os tratamentos de superfície empregados não comprometem a capacidade de deformação do material, uma vez que se observa pequeno aumento com o primeiro tratamento (9%) e que após o segundo tratamento, *CHC* ( $\overline{E}_y = 555,34$  MPa) passa a ter uma resistência similar a *CFNC* ( $\overline{E}_y = 555,36$  MPa). A Figura 46 permite uma análise da variabilidade do comportamento da zona elástica entre os corpos de prova, podendo-se observar uma grande semelhança entre os materiais levando-se em consideração o desvio padrão calculado.

Figura 46 -Gráfico dos módulos de young dos compósitos contínuos

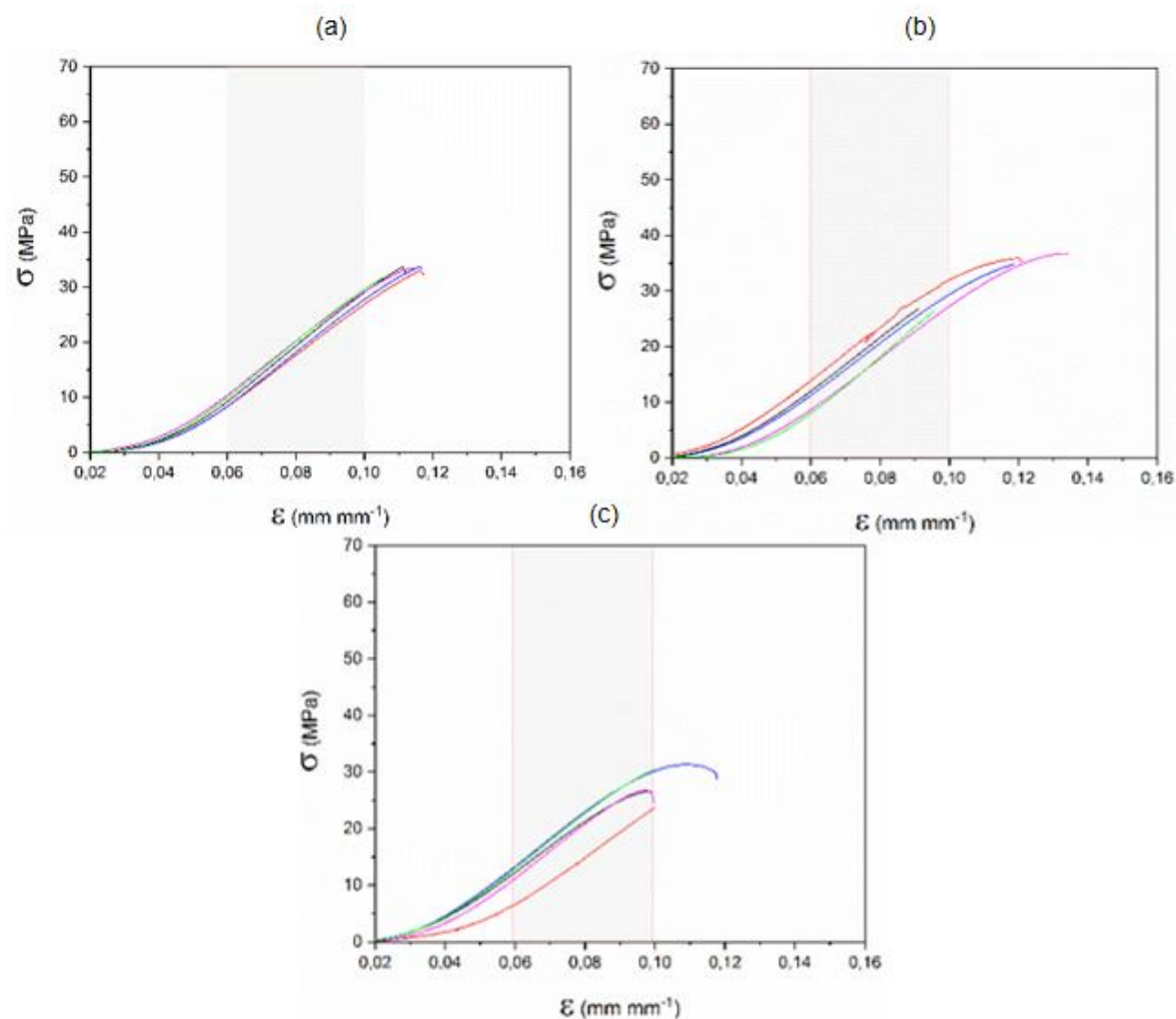


Fonte: Próprio autor

### 5.5.4 Comportamento elástico do material com reforço tramado

A Figura 47 apresenta os diagramas tensão-deformação para os compósitos reforçados com fibra tramada. A respeito do regime elástico, observa-se menor módulo de Young dos compósitos reforçados com fibra tramada em comparação aos de fibra contínua (Figura 45). Essa observação pode ser decorrente de menores regiões de interface para esse tipo de arquitetura do reforço.

Figura 47 - Diagramas para compósitos com reforço tramado



Fonte: Próprio autor

Nota: (a) *CFNT* = compósito de fibra natural tramada  
 (b) *CFAT* = compósito de fibra acetilada tramada  
 (c) *CHT* = compósito de híbrido tramada



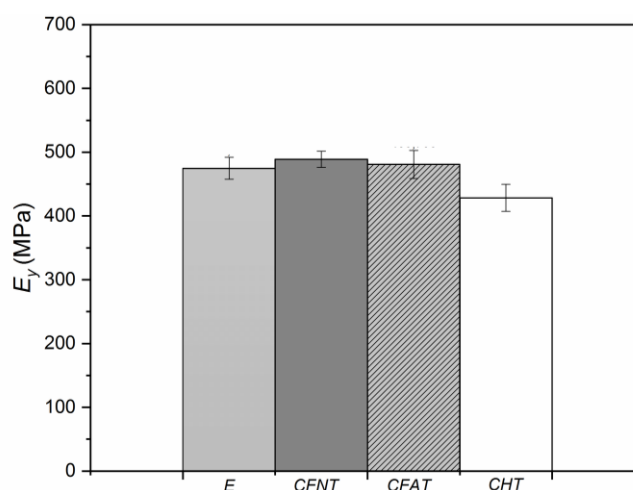
A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos após o ajuste linear para os compósitos reforçados com fibra tramada. Observando a média e o coeficiente de variação, pode-se dizer que não houve mudanças significativas na intensidade e na variabilidade no módulo de young entre os corpos de prova analisados. A Figura 48 apresenta o gráfico de barras comparando o módulo de young dos compósitos onde constata-se uma sutil diminuição para o *CHT* em comparação aos demais. Pode-se dizer que assim como as tensões máxima e de ruptura, o desempenho elástico do compósito reforçado com fibra tramada muitas vezes é inferior a resina sem reforço (*E*) e o tratamento com óxido de alumínio hidratado pode comprometer o desempenho elástico para esse tipo de arquitetura.

Tabela 11 - Módulos de young dos compósitos tramados

<i>n</i>	$E_y$ (MPa)			
	<i>E</i>	<i>CFNT</i>	<i>CFAT</i>	<i>CHT</i>
1	475,12	471,12	464,92	431,15
2	481,99	491,84	462,73	443,83
3	458,84	503,34	482,06	398,96
4	502,61	477,19	471,38	410,74
5	455,48	500,33	522,69	457,18
$\overline{E}_y$	474,81	488,76	480,76	428,37
$S_{n-1}$	17,05	12,66	22,02	21,23
$CV_n$ (%)	3,59	2,59	4,58	4,95

Fonte: Próprio autor

Figura 48 - Gráfico dos módulos de young dos compósitos tramados



Fonte: Próprio autor

Os resultados de menor tensão máxima, tensão de ruptura e módulo de elasticidade são entendidos como a dificuldade de permeabilidade da resina durante a laminação com o tecido tramado, corroborando com a discussão dos ensaios de absorção de água observados (item 5.1.1). Houve uma menor quantidade de perímetros susceptíveis as ligações interfaciais quando o reforço é tramado (Figura 23), tornando-o mais frágil e com menor módulo de Young em comparação ao compósito com fortes ligações interfaciais (fio contínuo).

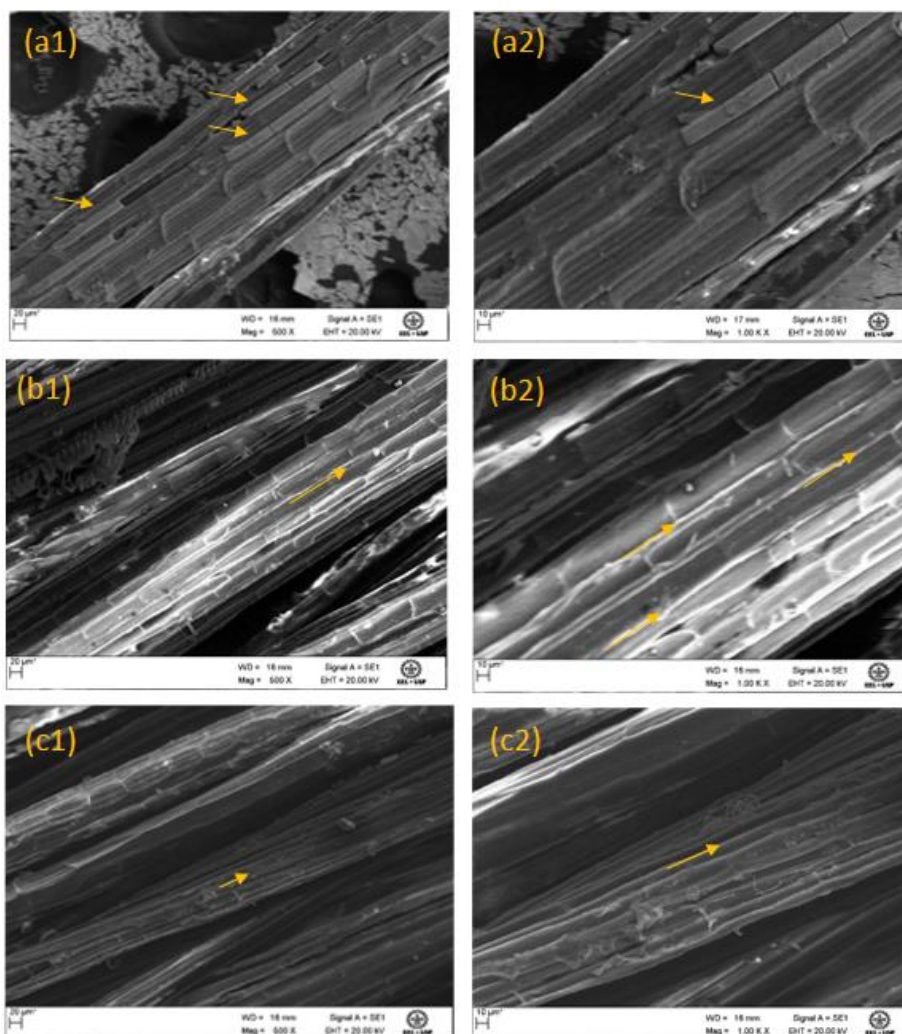
Dentre os tratamentos químicos envolvidos, a geração do híbrido mostrou-se potencialmente ineficiente na promoção das ligações interfaciais para esse tipo de arquitetura, possivelmente devido a presença do inorgânico e a consequente diminuição da permeabilidade da resina durante a laminação.

## **5.6 Análise morfológica**

### **5.6.1 Fibra Natural e após os tratamentos**

A Figura 49 apresenta fotomicrografias das fibras natural e após os tratamentos. Antes do tratamento com ácido acético (Figura 49, (a1) e (a2)), observa-se uma fibra cerosa com estruturas lamelares que se desdobram perpendicularmente no sentido da fibra. Entre as estruturas fibrilares observa-se ainda, grandes quantidades de materiais cerosos em formato de tijolos. Após os tratamentos (Figura 49 (b1) e (b2)) não se observa o aspecto ceroso e sim uma fibra exposta, cheia de cantos apresentando um comportamento unidirecional. As setas indicam os cantos expostos, esses que por sua vez não foram claramente observados na ausência do tratamento. Em seguida (Figura 49 (c1) e (c2)), após a incorporação do inorgânico, a fibra retoma um aspecto liso e esbranquiçado, proveniente da deposição do  $Al_2O_3.nH_2O$ .

Figura 49 - Fotomicrografias das fibras antes e após os tratamentos



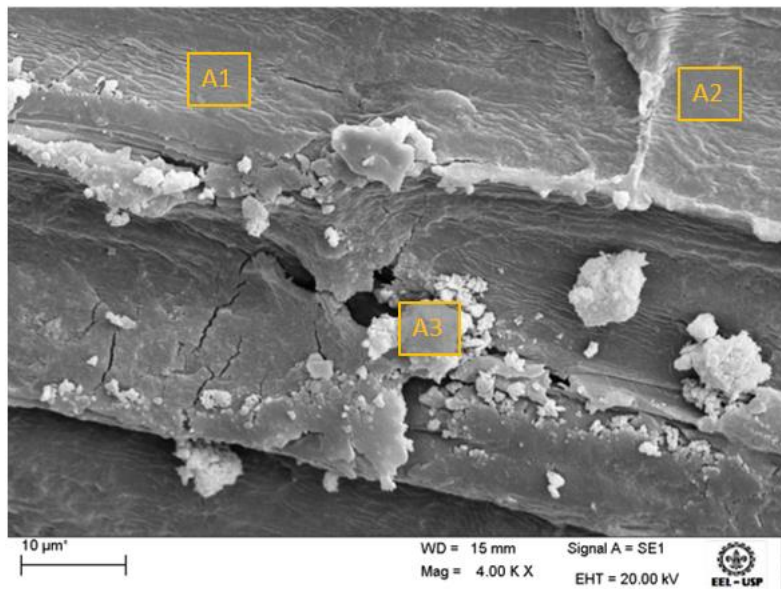
Fonte: Próprio autor

Nota: (a) *FN* = Fibra Natural

(b) *FA* = Fibra Acetilada

(c) *H* = Híbrido

A Figura 50 apresenta uma fotomicrografia de *H*, apresentando três regiões distintas, descritas como: A1, A2 e A3, onde foi determinado a quantificação elemental do alumínio por EDS. Os valores (%Al m/m) obtidos foram A1 = 5,07% ± 0,58, A2 = 4,73% ± 0,52 e A3 = 5,25% ± 0,52. Portanto, não há altas variações mássicas de alumínio em nenhuma das três regiões avaliadas. Acredita-se então, que a incorporação do inorgânico permanece de uma forma relativamente dispersa por toda a extensão da fibra.

Figura 50 - Fotomicrografia do *H*

Fonte: Próprio autor

Nota: A1 =  $5,07 \pm 0,58$  (%Al m/m)

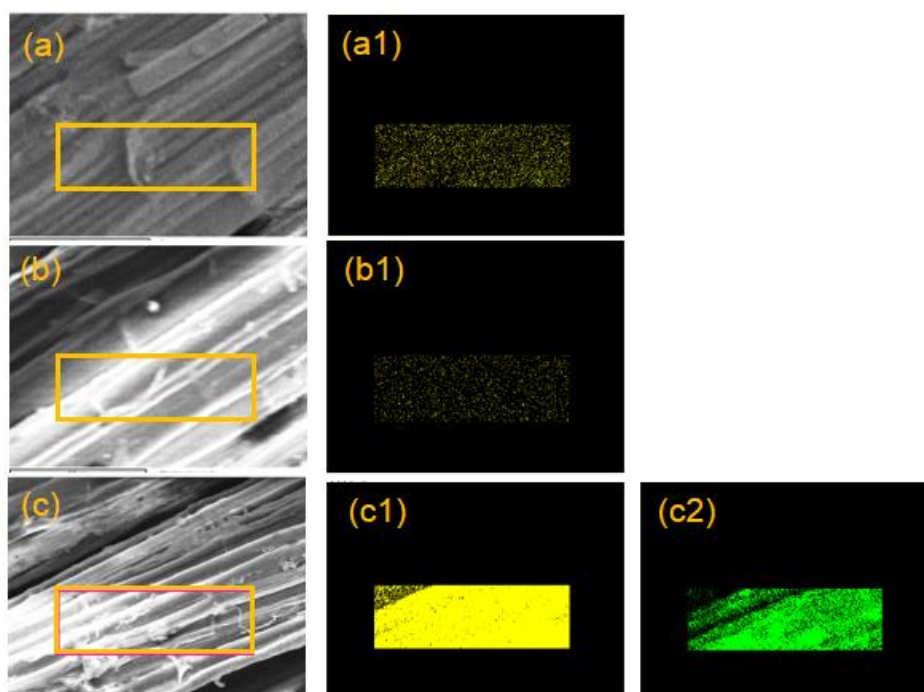
A2 =  $4,73 \pm 0,52$  (%Al m/m)

A3 =  $5,25 \pm 0,52$  (%Al m/m)

Para confirmar essa dispersão do inorgânico na superfície da fibra fez-se o mapeamento elementar (Figura 51). Observou-se a presença dos elementos cálcio e potássio na *FN*, oriundos do solo em que a planta foi cultivada. Analisando a *FN* percebe-se que há potássio presente na composição (a1, Figura 51), esse que por sua vez também oriundo da planta, que permanece presente mesmo após o primeiro tratamento (b1, Figura 51). A Tabela 12 apresenta os resultados quantitativos dos elementos constituintes das fibras obtidos por EDS. Para o *H*, nota-se um significativo aumento na quantidade e dispersão de potássio, 2,04% (c1, Figura 51). Esse aumento do potássio elementar indica que os sítios esterificados sofreram hidrólise alcalina, proveniente da utilização do hidróxido de potássio que foi utilizado para a solubilização do alumínio metálico. Isso vem a confirmar os resultados observados por FTIR, com o já discutido pelo desaparecimento da banda de carbonila de éster. Para *H* observa-se também a incorporação de 0,45% alumínio (c1, Figura 3). Esse resultado indica que o alumínio permanece ligado covalentemente ao material orgânico, mas difere quantitativamente do observado para a região anteriormente descrita (Figura 50). Atrela-se esse resultado com a heterogeneidade da fibra natural, que por

consequência não tem sua extensão homogênea e disponível para a reação de incorporação do óxido hidratado.

Figura 51 - Fotomicrografias e mapeamento elemental das fibras



Fonte: Próprio autor

Nota: (a) FN = Fibra Natural

(b) FA = Fibra Acetilada

(c) H = Híbrido

(1) K amarelo, (2) Al Verde

Tabela 12 - Resultados da análise elemental por EDS das fibras

Região	%m/m				
	C	O	K	Al	Ca
(a) FN	60,51±0,83	39,30±0,83	*	-	0,19±0,12
(b) FA	70,70±0,50	29,30±0,50	*	-	-
(c) H	77,04±0,77	20,46±0,77	2,04±0,12	0,45±0,06	-

Fonte: Próprio autor

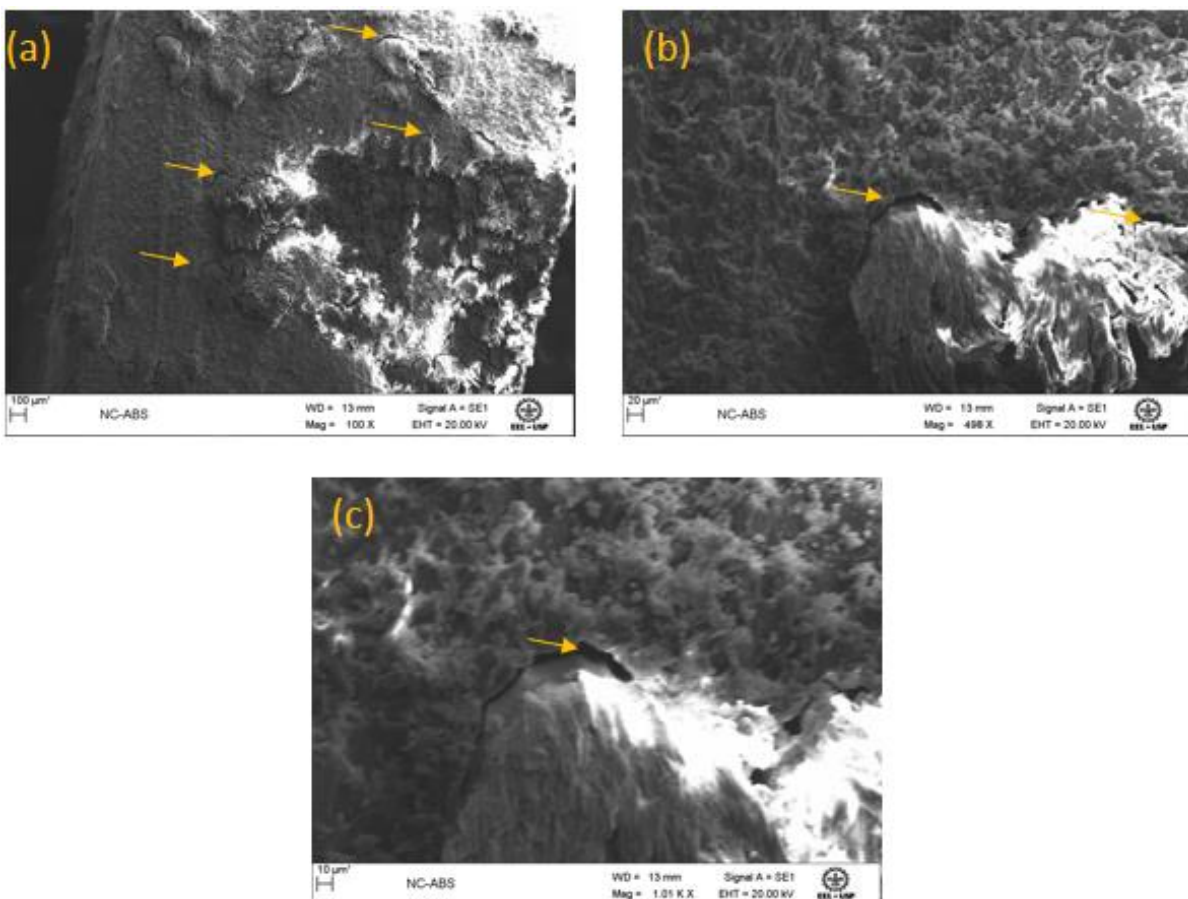
Nota: \* abaixo do limite de detecção

“-“ não se aplica

### 5.6.2 Compósitos após ensaios de desidratação

A Figura 52 apresenta fotomicrografias do *CFNC*, onde observa-se diversos pontos de descolamento da fibra a matriz, provenientes do inchaço após a desidratação. Observa-se também regiões de descolamento e uma textura diferente para a matriz ao redor da fibra, com aspecto rugoso (Figura 52 (b) e (c)). Esse resultado mostra que não há características de lixamento, e sim uma leve deterioração do polímero após os testes de desidratação.

Figura 52 – Fotomicrografias do *CFNC* após o teste de desidratação

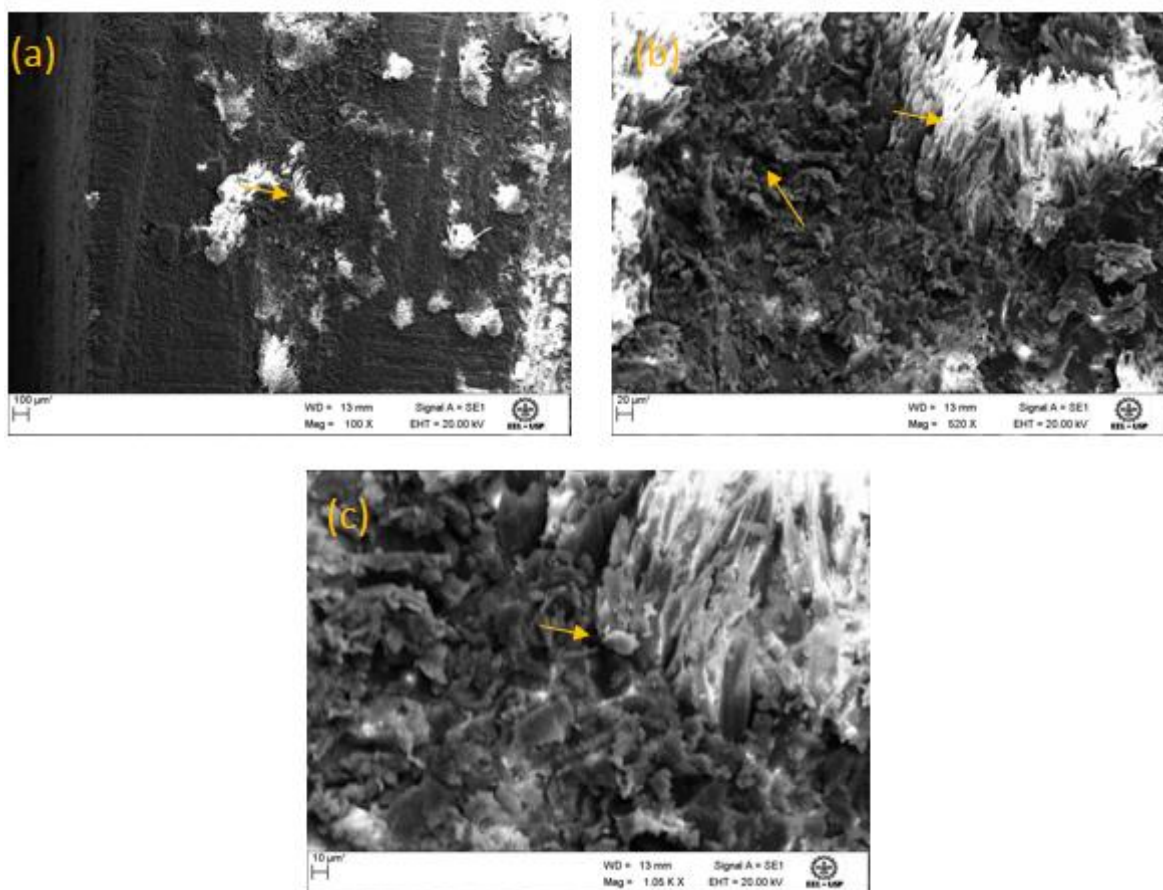


Fonte: Próprio autor

A Figura 53 mostra o comportamento de *CFAC* após o teste de desidratação, onde não se observa significativo descolamento. Atribui-se esse resultado devido a redução da natureza hidrofílica da fibra pela reação de esterificação e também melhora da estabilidade dimensional conferida pela diminuição dos materiais amorfos (HALIP et al., 2018).

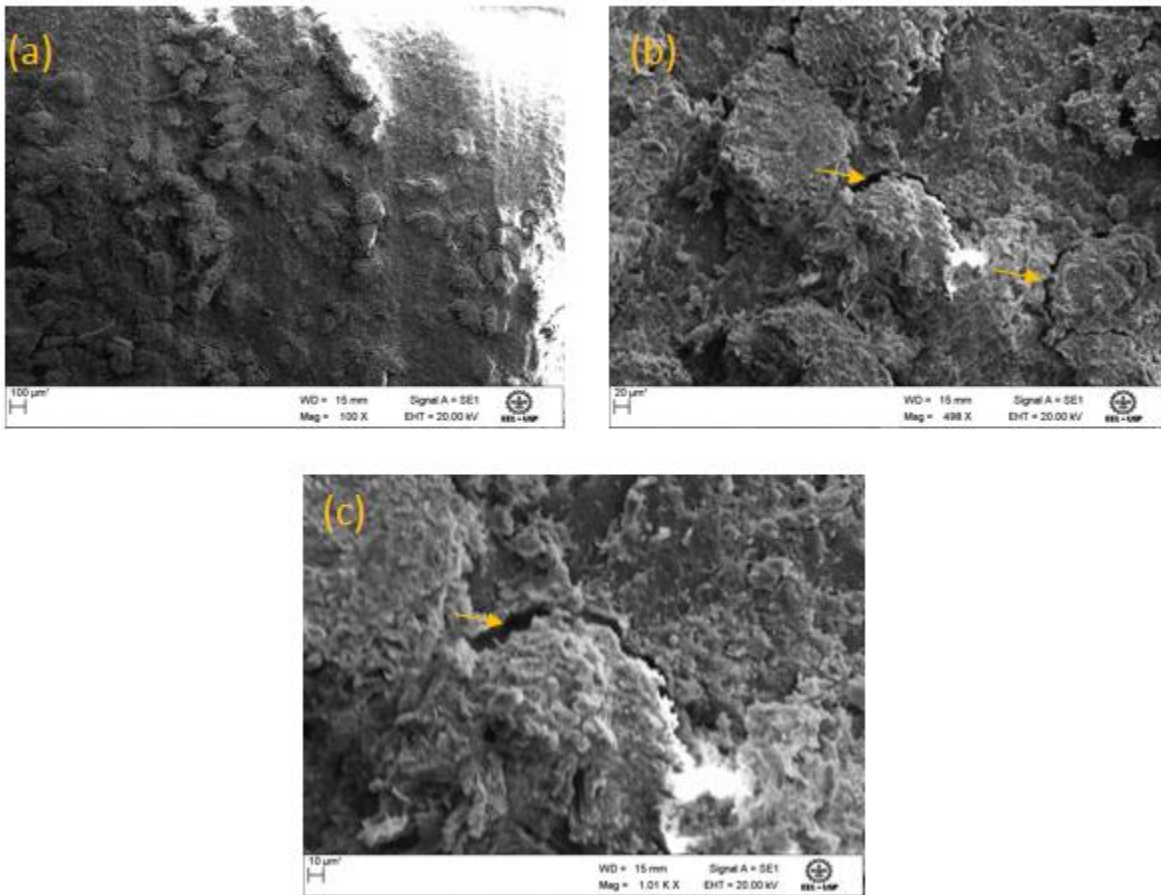


Figura 53 - Fotomicrografias do *CFAC* após o teste de desidratação



Fonte: Próprio autor

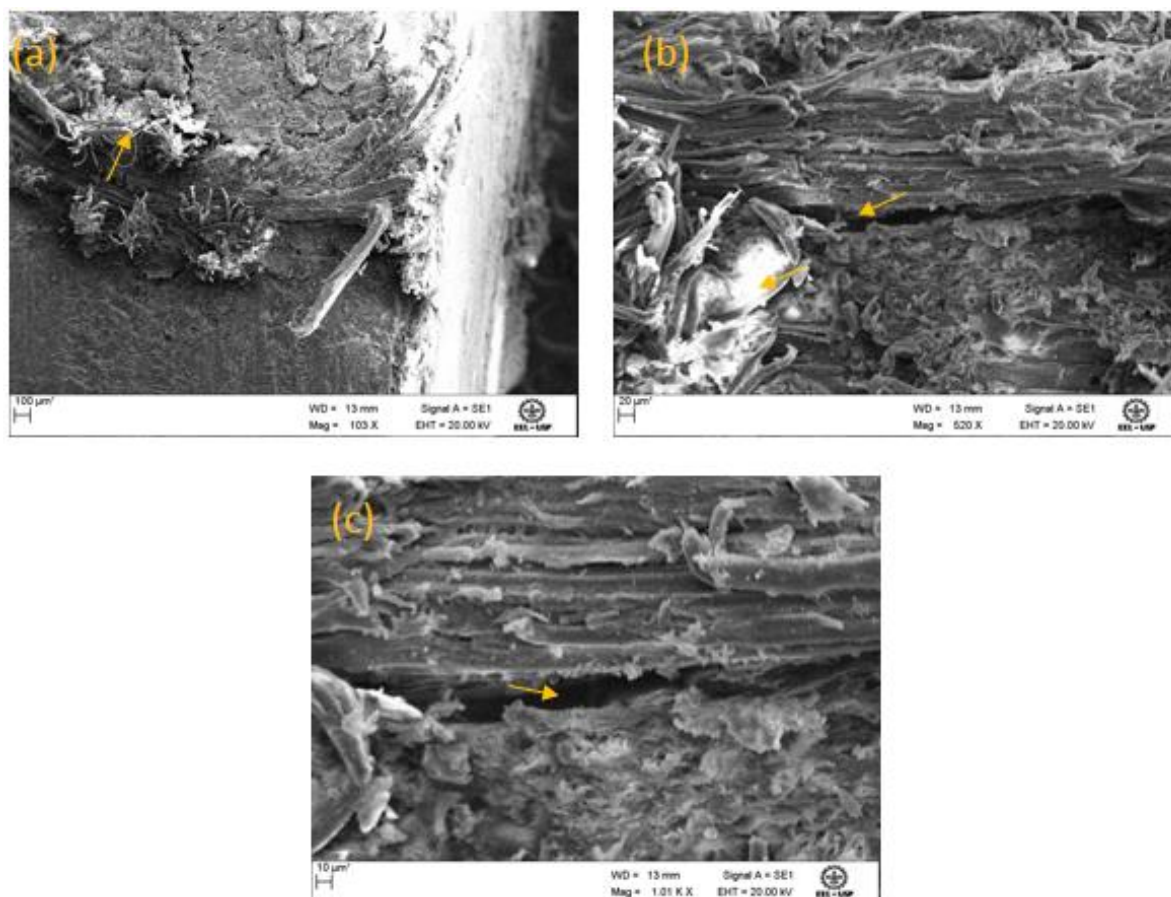
A Figura 54 apresenta o comportamento de *CHC* após o teste podendo-se observar o descolamento proveniente a eliminação de água e o desinchaço. A fibra para *CHC* apresenta-se diferente da observada dos compósitos até aqui discutidos. Acredita-se que a presença do inorgânico atrelado a extensão fibrosa, promove dispersão de sítios hidrofílicos e com um aspecto de fibras mais agregadas, com maior afinidade fibra/fibra e conseqüentemente menores interações interfaciais fibra/matriz. Essa observação embasa um pouco mais as hipóteses levantadas quanto ao desempenho mecânico do caso de fibra tramada (Figura 48).

Figura 54 - Fotomicrografias do *CHC* após o teste de desidratação

Fonte: Próprio autor

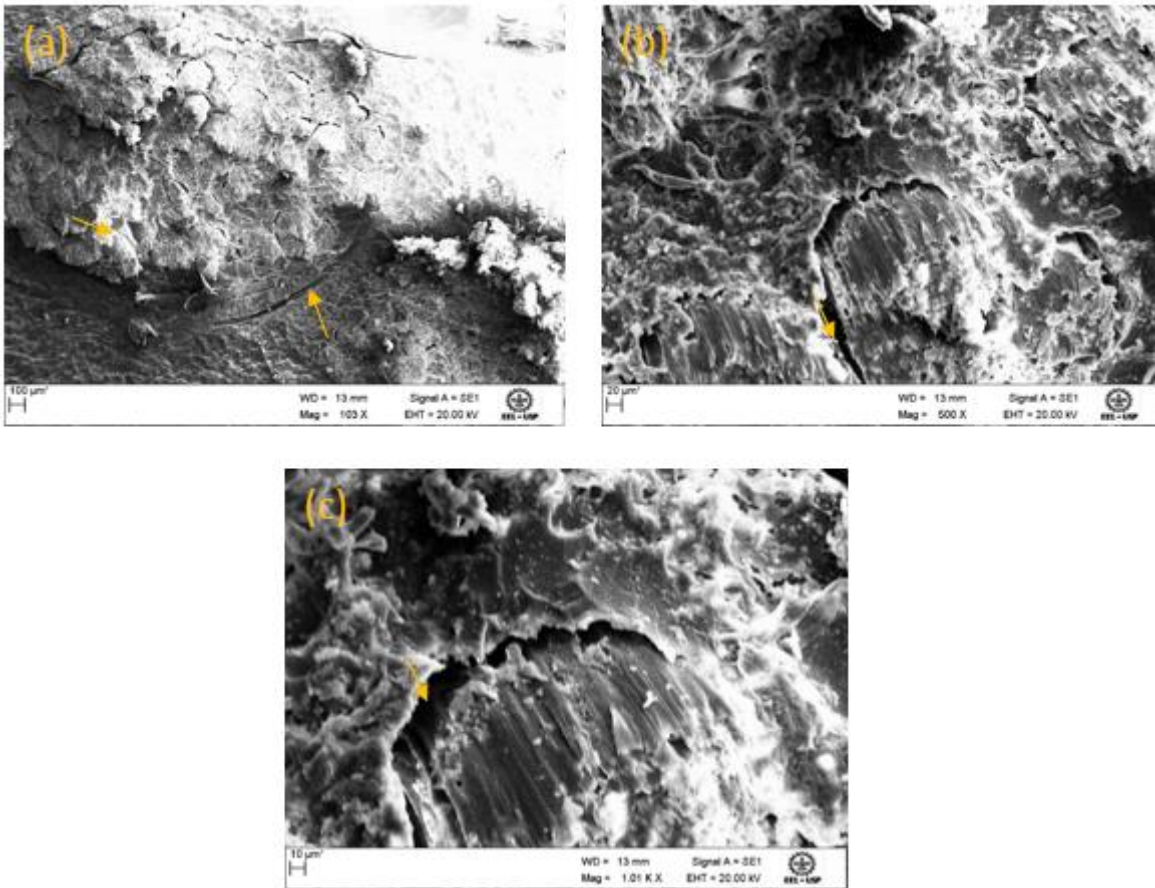
Para *CFNT* observou-se as fracas regiões interfaciais provenientes ao emaranhamento das fibras. As fotomicrografias apresentadas na Figura 55 apresentam parte dessa observação, onde nota-se uma longa fibra entrelaçada com poucos perímetros disponíveis para ligações interfaciais. Esse resultado corrobora com as hipóteses levantadas anteriormente para explicar a absorção de água nos compósitos reforçados com fibra tramada (Figura 23) e também o baixo desempenho mecânico dos compósitos reforçados com fibra tramada em comparação aos de fibra contínua. O número de buracos e a alta exposição radial, confirma os resultados observados para absorção de água, onde com doze dias de ensaio os  $cp^{abs}_{CFNT}$  perderam material para o sistema, Figura 22.



Figura 55 - Fotomicrografias do *CFNT* após o teste de desidratação

Fonte: Próprio autor

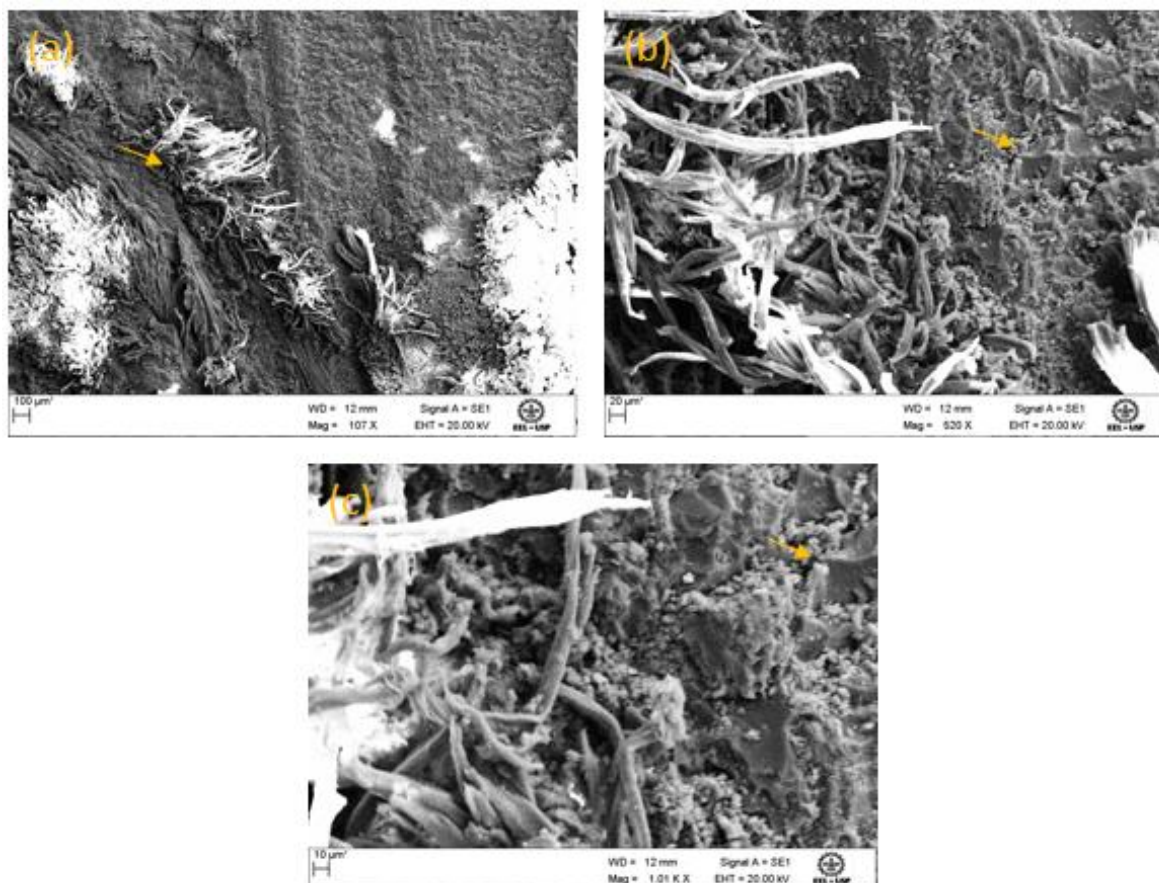
Para *CFAT* também se observa regiões de descolamento, Figura 56. Quando acetilada a fibra tramada não apresentou desempenho significativo como a contínua. Acredita-se que, por conta emaranhamento do reforço, a relevância do tratamento aplicado pode ser inibida pelas dificuldades difusionais dos reagentes durante a reação de acetilação e também do *E* líquido durante a preparação do compósito.

Figura 56 - Fotomicrografias do *CFAT* após o teste de desidratação

Fonte: Próprio autor

Para *CHT* após os testes de desidratação (Figura 57), observa-se o mesmo comportamento visto em *CHC* (Figura 54), onde a presença do inorgânico promove uma dispersão de sítios hidrofílicos, dificultando a atração fibra/fibra após a desidratação e deixando um aspecto de fibras mais molhadas e desagregadas.

Figura 57 - Fotomicrografias do *CHT* após o teste de desidratação



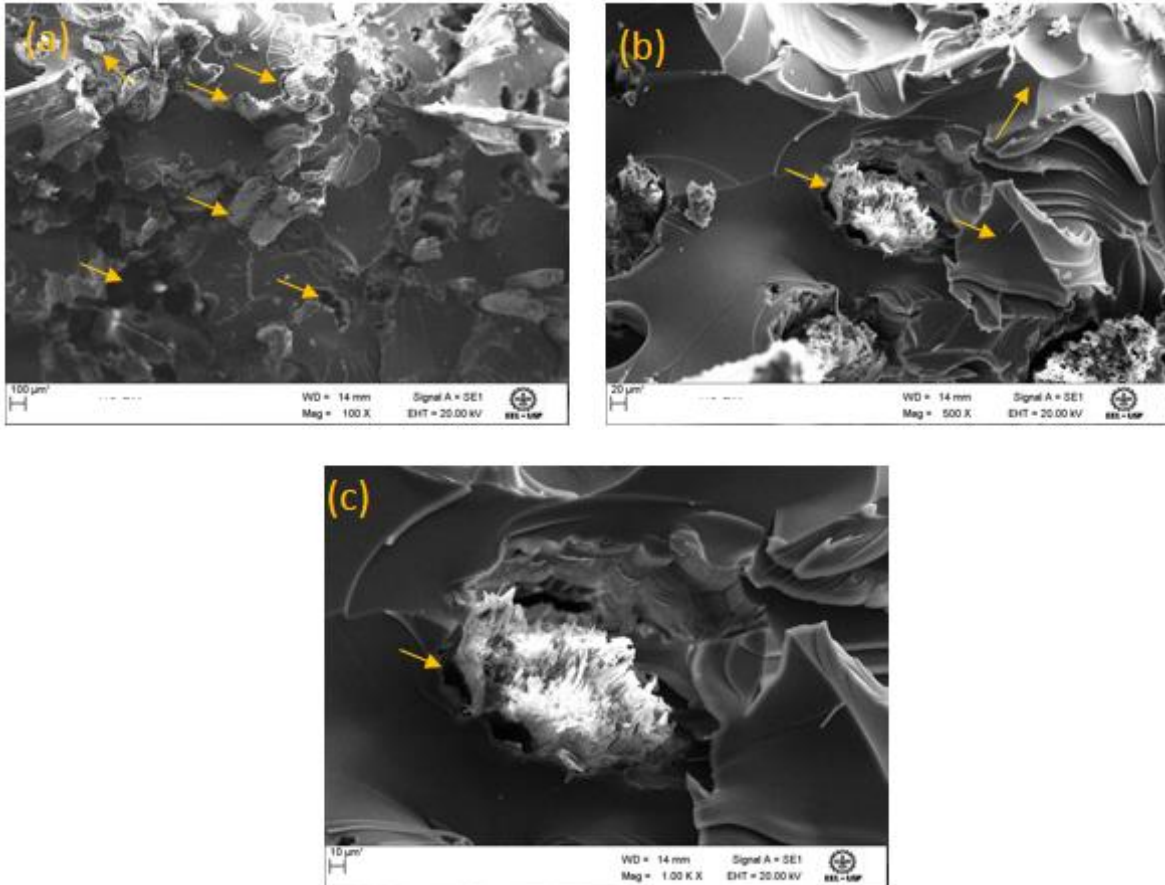
Fonte: Próprio autor

### 5.6.3 Compósitos após ensaios de tração

Para auxiliar a análise dos ensaios de tração, determinaremos perfis ruptura observados para quase todos ensaios: (i) fibra quebrada + a permanência da mesma descolada, (ii) arrancamento da matriz circundante + a permanência de ligação interfacial, (iii) buracos devido ao arrancamento da fibra e (iv) zonas de ruptura matriz/matriz.

Para *CFNC* após o ensaio de tração, na Figura 58 (a) observa-se quase todos os perfis. Destaca-se nas Figura 58 (b) e (c) uma fibra característica com perfil de ruptura (i) em meio a diferentes texturas de matriz *E* (iv). A Figura 58 (c) permite notar que a matriz *E* que circunda a fibra central, tendo um formato que sugere que a matriz estava ligada ao reforço, que após estresse rompeu-se e descolou-se.

Figura 58 - Fotomicrografias do CFNC após o ensaio de tração

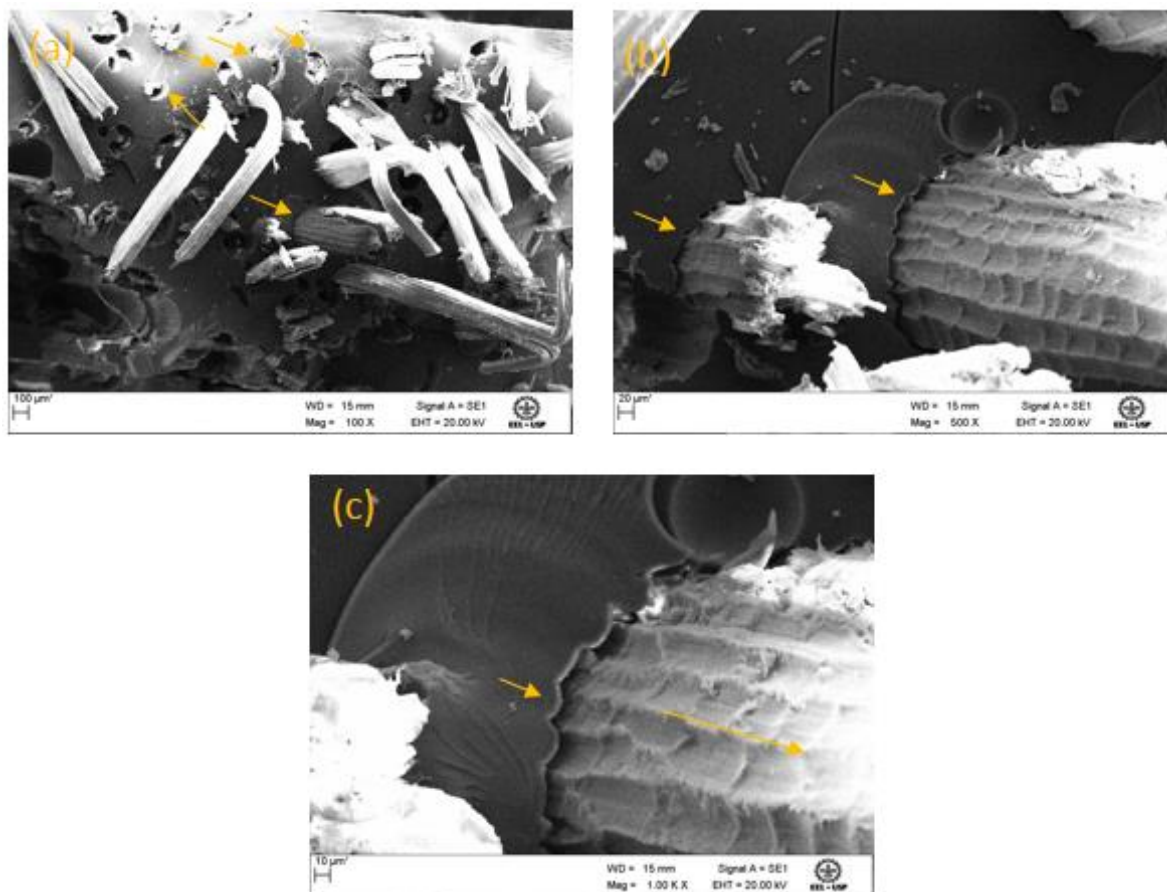


Fonte: Próprio autor

A Figura 59 apresenta diversos perfis de ruptura, principalmente (iii) no lado esquerdo inferior da fotomicrografia (Figura 59 (a)). As setas indicam algumas das fibras com perfís de ruptura (i) (Figura 59 (b)). Pode-se observar mais uma vez a fibra exposta que foi estabilizada devido ao tratamento com ácido acético, diferentemente do observado na fibra natural.

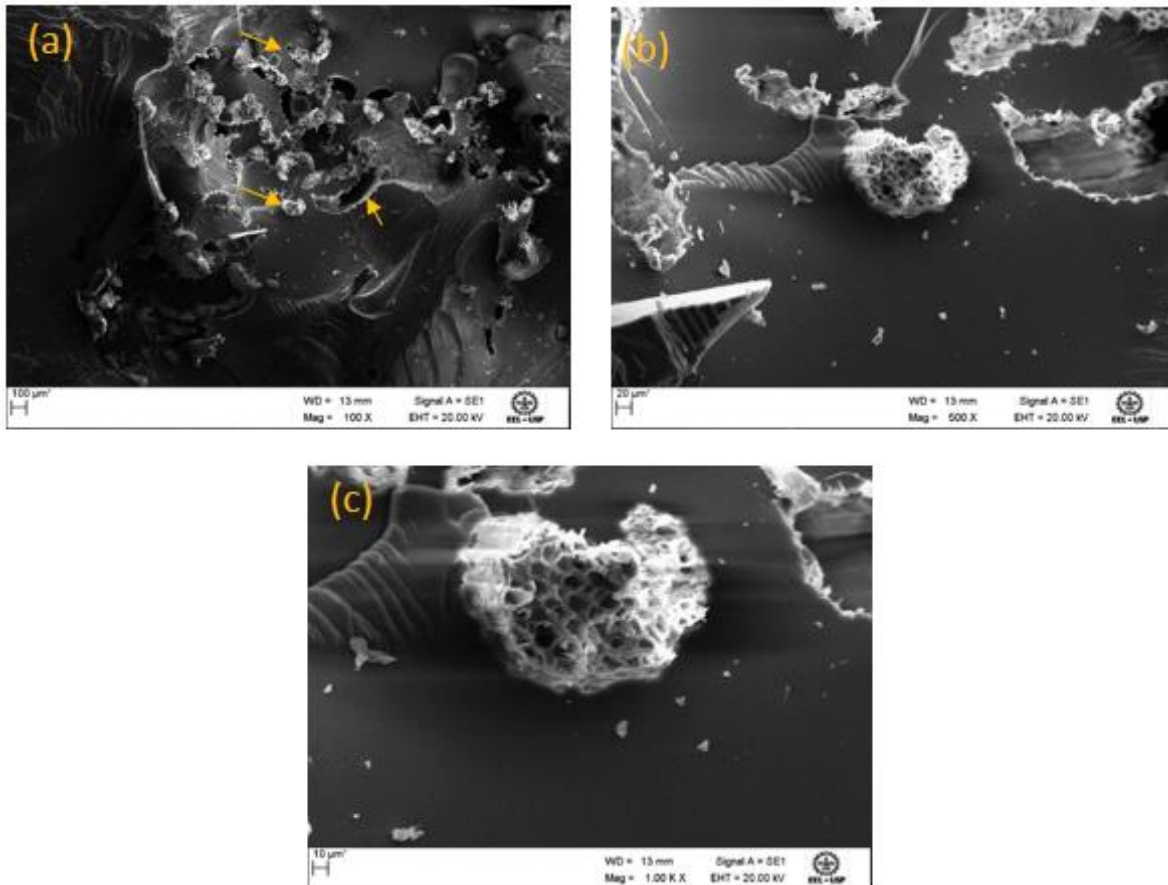


Figura 59 - Fotomicrografias do *CFAC* após o ensaio de tração



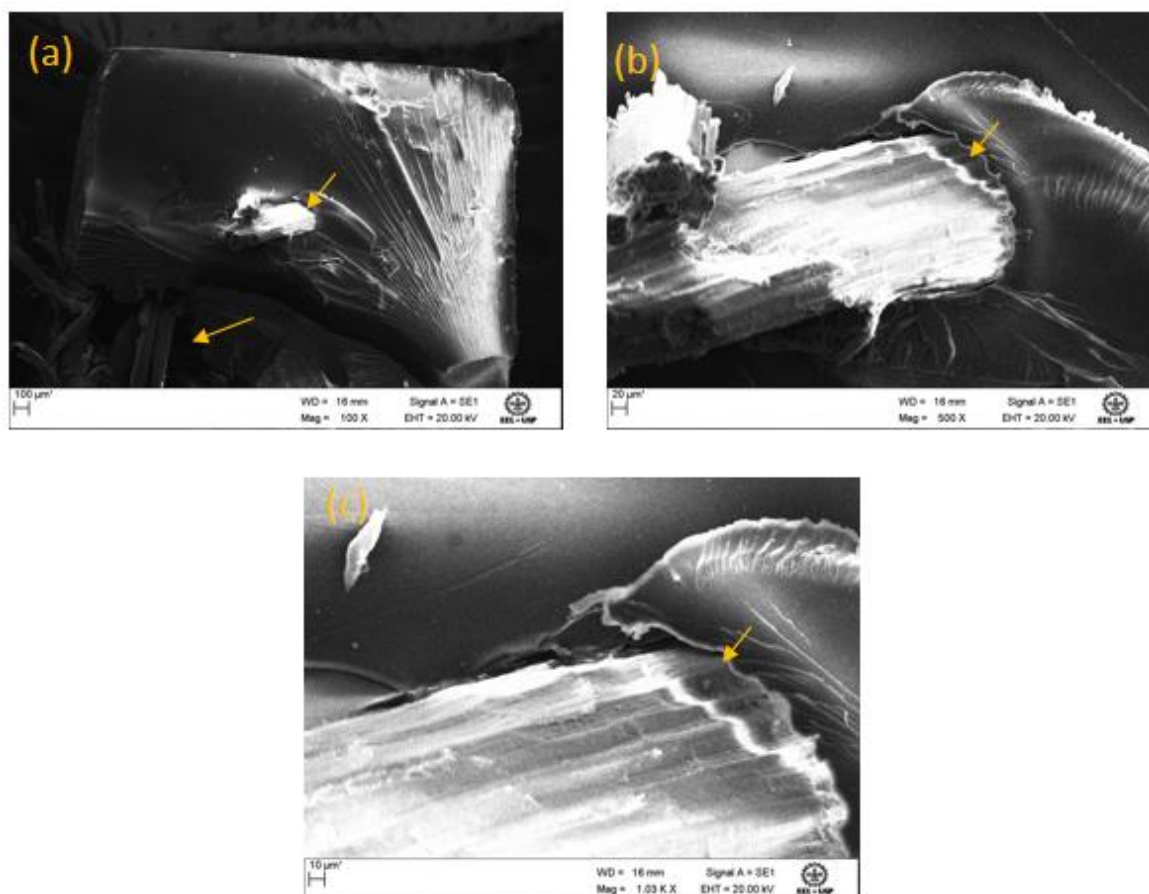
Fonte: Próprio autor

A Figura 60 apresenta fotomicrografias do *CHC* após o ensaio de tração. Analisando a zona de ruptura, observa-se os mesmos perfís, principalmente o perfil (iii). Analisando uma fibra rompida perpendicular ao plano (Figura 60 (b) e (c)) nota-se os lúmens da fibra de sisal. Apesar da ruptura da fibra, não se observa descolamento, sendo uma das poucas fibras observadas com o perfil de ruptura (ii), onde aparentemente há a permanência da ligação interfacial em parte da fibra.

Figura 60 - Fotomicrografias do *CHC* após o ensaio de tração

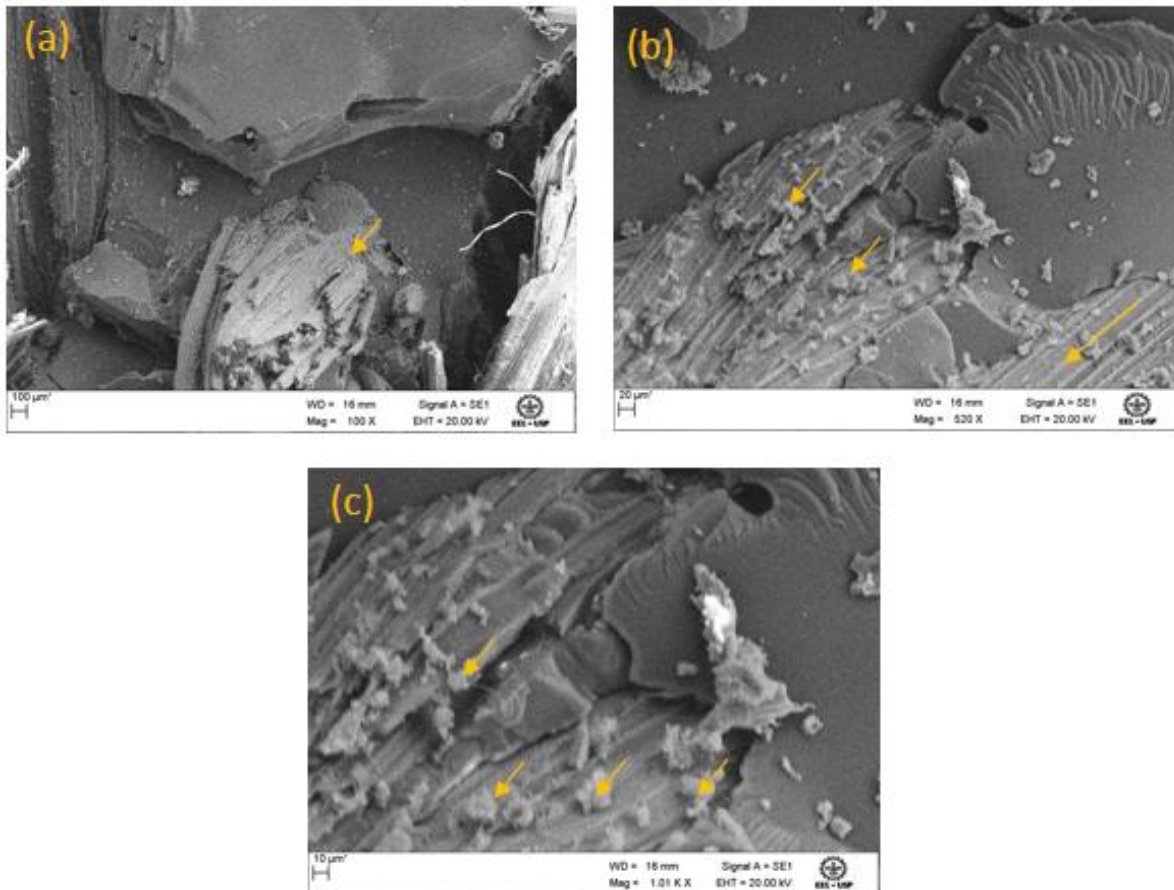
Fonte: Próprio autor

Os mesmos perfil de ruptura permanecem para os compósitos de fibra tramada. A Figura 61 (a) mostra um emaranhado fibroso ao canto esquerdo inferior, ausente de ligações interfaciais e uma fibra rompida logo acima (i). Ao redor dessa fibra nota-se microfraturas estriadas da resina *E*. Esse resultado mais uma vez corrobora com o baixo desempenho mecânico dos compósitos reforçados com fibra tramada em comparação aos compósitos de fibra contínua. Notavelmente, quando a fibra é tramada, há uma maior resistência a penetração da resina *E* durante a preparação, devido a dificuldade de permeabilização da resina na fibra para essa arquitetura.

Figura 61 - Fotomicrografias do *CFNT* após o ensaio de tração

Fonte: Próprio autor

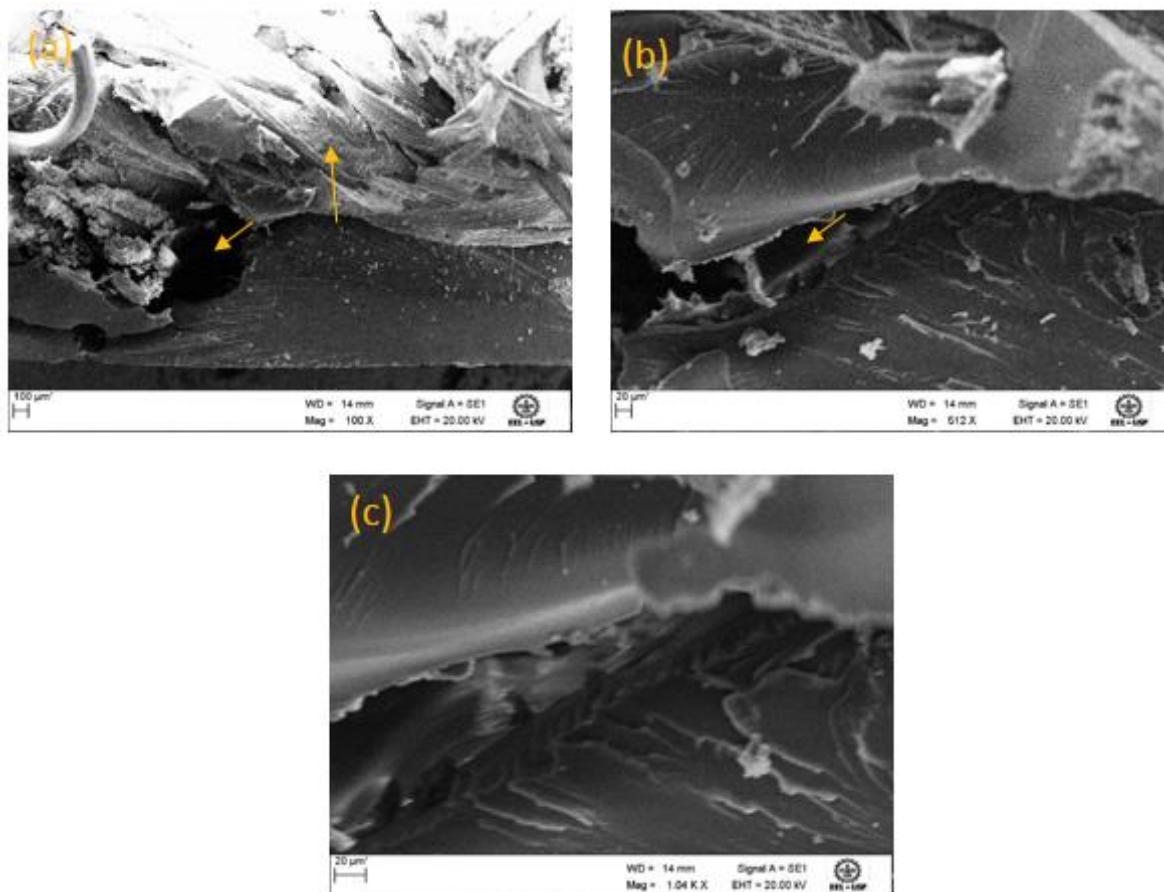
Para *CFAT*, observando as fotomicrografias da Figura 62 nota-se várias fibras entrelaçadas em meio a resina fraturada. As aproximações apresentadas nas imagens (Figura 62 (b) e (c)), mostram a presença de pequenas quantidades de resina que permaneceram ligadas a estrutura fibrosa mesmo após o advento mecânico.

Figura 62 - Fotomicrografias do *CFAT* após o ensaio de tração

Fonte: Próprio autor

As fotomicrografias apresentando o *CHT* (Figura 63), mostram fibras entrelaçadas em meio a resina. Não se observa as ligações interfaciais após a ruptura, mostrando predominância no perfil (i).



Figura 63 - Fotomicrografias do *CHT* após o ensaio de tração

Fonte: Próprio autor

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos apresentados para este trabalho, os resultados obtidos evidenciam que:

- a. Os resultados de DRX e MEV para as fibras indicam um aumento no índice de cristalinidade e uma maior exposição após a esterificação parcial com ácido acético.
- b. Os resultados de MEV-EDS das fibras indicaram a presença do óxido de alumínio hidratado ligado a microestrutura das fibras de sisal.
- c. O método desenvolvido de fabricação de compósitos ainda é muito limitado para uma discussão profunda quanto a resistência dos materiais, mas mostra-se relativamente eficiente para os ensaios de tração.
- d. Os ensaios de absorção e desidratação dos compósitos estudados indicam diferentes comportamentos dependentes da arquitetura e dos tratamentos empregados no reforço. A incorporação do óxido de alumínio hidratado não alterou o perfil de absorção/desidratação para os compósitos de fibra contínua, diferentemente do observado para os de fibra tramada.
- e. Os resultados de FTIR indicam uma esterificação parcial das fibras de sisal com o primeiro tratamento e sugerem a hidrólise alcalina com o segundo tratamento.
- f. As curvas de TG/DTG em atmosfera inerte e oxidativa, indicam que a incorporação do óxido de alumínio hidratado a fibra promove diversas mudanças no perfil térmico, fornecendo uma estabilidade térmica especial ao reforço e os compósitos.
- g. Os ensaios de tração sugerem maior capacidade de deformação no regime elástico e resistência a tração para os compósitos de fibra contínua em comparação aos de fibra tramada, devido a maior quantidade de regiões de interface. Os

tratamentos empregados não apresentam prejuízos ao desempenho mecânico, com exceção de *CHT* que teve redução de ~11% no módulo de young.

h. Após a análise morfológica constatou-se maiores regiões de interface para os compósitos de fibra contínua em comparação aos de fibra tramada.

i. O compósito híbrido contínuo (CHC) mostrou o melhor desempenho mecânico, térmico e de absorção de água dentre os demais materiais investigados.

**REFERÊNCIAS**

AKAMPUMUZA, O. et al. Review of the Applications of Biocomposites in the Automotive Industry. **Polymer Composites**, v. 38, p. 2553–2569, 2017.

ALAVUDEEN, A. et al. Mechanical properties of banana / kenaf fiber-reinforced hybrid polyester composites: Effect of woven fabric and random orientation. **Materials and Design**, v. 66, p. 246–257, 2015.

ALMEIDA, J. et al. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems. **Cement & Concrete Composites** v. 40, p. 30–39, 2013.

ARPITHA, G. R. et al. Hybridization Effect of Sisal / Glass / Epoxy / Filler Based Woven Fabric Reinforced Composites. **Experimental Techniques**, v. 41 p. 577–584, 2017.

ASHIK, K. P.; SHARMA, R. S. A Review on Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Hybrid Polymer Composites. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 3, p. 420–426, Set, 2015.

ASTM D570-10. Water Absorption of Plastics 1. **Standard**, v. 98, p. 25–28, 2014.

ASTM D3039M-08. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials. **Annual Book of ASTM Standards**, p. 1–13, 2013.

BARUD, H. S. **Novos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana**. 2010. 172 p. Tese (Doutorado em Química), Faculdade de Química, Universidade do Estado de São Paulo, Araraquara, 2010.

BASAK, A. S. S.; CHATTOPADHYAY, S. W. A. R. Development of fire retardant sisal yarn. **Cellulose**, v. 24, n. 1, p. 423–434, 2017.

BEER F. P.; JOHNSTON E. R.; DEWOLF J. T. **Resistência dos materiais**. 4.ed.

São Paulo: Makron Books,. 1989.

BENÍTEZ-GUERRERO, M. et al. Characterization of thermally stable gamma alumina fibres biomimicking sisal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 185, p. 167–178, 2014.

BIAGINI, E. et al. Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG / FTIR Technique. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 4486–4493, 2006.

BISMARCK, A. et al. Surface characterization of natural fibers; surface properties and the water up-take behavior of modified sisal and coir fibers. **Green Chemistry**, v. 3, n. 2, p. 100–107, 2001.

BUDD, R.; CREE, D. Effect of fire retardants on mechanical properties of a green bio-epoxy composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 16, p. 1–10, 2019.

CALLISTER JR. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC,. 2012.

CAMPOS, C. H.; URBANO, B. F.; RIVAS, B. L. Hybrid composites from poly[(4-vinylbenzyl)trimethylammonium chloride]-metal oxide using simultaneous radical polymerization/sol-gel synthesis. **Materials Letters**, v. 131, p. 198–202, 2014.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2004.

CHAITANYA, S.; SINGH, I. Sisal fiber-reinforced green composites: Effect of ecofriendly fiber treatment. **Polymer Composites**, v. 39, n. 12, p. 4310–4321, 2018.

CHAWLA K. K. Fibrous Reinforcements for Composites. **Comprehensive Composite Materials II**, v. 1, p. 1–12, 2018. DOI 10.1016/B978-0-12-803581-8.09874-X.

CHEN, J. et al. Concept of heat-induced inkless eco-printing. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 3, p. 849–853, 2012.

CONSTANTINO V. R. L., et. al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002. DOI 10.1590/S0100-40422002000300024.

DA SILVA, Luciana, P. **Preparação e caracterização de híbridos de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e óxido de alumínio hidratado para aplicação em membranas**, 2013. 169p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

DAS, O; KIM, N. K.; HEDENQVIST M. S.; BHATTACHARYYA, D. The flammability of biocomposites. Durability and Life Prediction in Biocomposites, **Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites**, Elsevier; 2019, p. 65–335. DOI 10.1016/B978-0-08-102290-0.00015-5.

DOS SANTOS, Ester Pereira. **Síntese e caracterização de híbridos celulósicos modificados com óxidos metálicos hidratados para aplicação como aditivos em espumas rígidas de poliuretano**, 2017. 212 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

ELKINGTON, M. et al. Hand layup: understanding the manual process. **Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science**, v. 1, n. 3, p. 138–151, 2015.

FIORE, V. et al. The effect of alkaline treatment on mechanical properties of Kenaf fibers and their epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 68, p. 14–21, 2014.

FIORE V. et. al. A new eco-friendly chemical treatment of natural fibres: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 85, p. 60-150, 2016. DOI 10.1016/j.compositesb.2015.09.028.

FIORE, V; DI BELLA, G; VALENZA, A. The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**. v. 68, p. 14-21, 2015. DOI 10.1016/j.compositesb.2014.08.025

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. DOS. **Ensaio dos Materiais**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

GOUDARZI, M.; GHANBARI, D. Synthesis and Characterization of Al(OH)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles and Polymeric Nanocomposites. **Journal of Cluster Science**, v. 27, n. 1, p. 25–38, 2016.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Composites : Part A A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites Part A**, v. 77, p. 1–25, 2015a.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 77, p. 1–25, 2015b.

HAIJHA, H.; SAIN, M.; MEI, L. H. Modification and Characterization of Hemp and Sisal Fibers Modification and Characterization of Hemp and Sisal Fibers. **Journal of Natural Fibers**, v. 11, n. 2, p. 144–168, 2014.

HALDAR, P.; MODAK, N.; SUTRADHAR, G. Comparative Evaluation of Mechanical Properties of Sisal-Epoxy Composites with and Without Addition of Aluminium Powder. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 3397–3406, 2017.

HALIP J.A et. al. Effect of treatment on water absorption behavior of natural fiber–

reinforced polymer composites. Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, **Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites**, 1ed. United Kingdom Elsevier; p. 56–141, 2019. DOI 10.1016/B978-0-08-102292-4.00008-4.

IDICULA, M. et al. Thermophysical properties of natural fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 15, p. 2719–2725, 2006.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **GIOLITO Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2. ed. Araraquara: GIZ, 2004.

JACOB, M.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. Dielectric characteristics of sisal-oil palm hybrid biofibre reinforced natural rubber biocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 17, p. 5538–5547, 2006.

JIN, F.; LI, X.; PARK, S. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Synthesis and application of epoxy resins : A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 1–11, 2015.

JOSÉ, N. M.; SANCHEZ A. P. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Quimica Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

JOSEPH, K. et al. Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behaviour of short sisal fibre reinforced polymer composites. **European Polymer Journal**, v. 32, n. 10, p. 1243–1250, 1996.

JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, v. 37, p. 5139–5149, 1996.

JOSEPH, P. V. et al. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 62, n. 10–11, p. 1357–1372, 2002.



KABIR, M. M. et al. Composites : Part B Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites : An overview. **Composites Part B**, v. 43, n. 7, p. 2883–2892, 2012.

KHALILI, P. et al. Development of fire retardancy of natural fiber composite encouraged by a synergy between zinc borate and ammonium polyphosphate. **Composites Part B**, v. 159, n. September 2018, p. 165–172, 2019.

KRISHNAIAH, P.; RATNAM, C. T.; MANICKAM, S. Enhancements in crystallinity, thermal stability, tensile modulus and strength of sisal fibres and their PP composites induced by the synergistic effects of alkali and high intensity ultrasound (HIU) treatments. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 729–742, 2017.

LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M. Green composites: A brief review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 6, p. 579–588, 2011.

LE, M. et al. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. v. 39, p. 514–522, 2008.

LEVY NETO; PARDINI, L. **Compósitos estruturais: Ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25–33, 2007.

LIMA, H. L. S. **Avaliação do potencial líquido de sisal e do suco de caju para a produção de celulose bacteriana**. [s.l: s.n.].

LIU, Y. et al. The use of the organic-inorganic hybrid polymer Al(OH)<sub>3</sub>-polyacrylamide to flocculate particles in the cyanide tailing suspensions. **Minerals Engineering**, v. 89, p. 108–117, 2016.

LOPES, F. F. M. et al. Efeitos dos tratamentos Superficiais na Redução da absorção de água nas fibras de sisal. **Revista Brasileira de Educação Agrícola Superior**, v. 23, n. 2005, p. 80–85, 2008.

MALLICK P. K. **Fiber Reinforced Composites Materials, Manufacturing, and Design**. 3. ed. Boca Raton: Taylor & Francis. 2008.

MARTIN, A. R. et al. Thermochemica Acta Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochemica Acta**, v. 506, n. 1–2, p. 14–19, 2010.

MARTINS, F. Anatomy of the vegetative organs of *Agave sisalana* Perrine ex Engelm ( Agavaceae ). **Revista Caatinga**, v. 25, n. 2, p. 72-78, 2016.

MARTINS M. A. , JOEKES I., Tire rubber-sisal composites: Effect of mercerization and acetylation on reinforcement. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 89. 2003. DOI 10.1002/app.12285.

MASCHIO, L. J.; PEREIRA, P. H. F.; DA SILVA, M. L. C. P. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 3, p. 992–996, 2012.

MITTAL V, SAINI R, SINHA S. Natural fiber-mediated epoxy composites – A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 99, p. 425-435, 2016 DOI 10.1016/j.compositesb.2016.06.051.

MULINARI, D. R. et al. Adsorção de íons fosfato nos compósitos celulose/ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Cerâmica**, v. 53, p. 345–353, 2007.

MUSTATA, F. S. C. et al. Physical and thermal characterization of some cellulose fabrics as reinforced materials for composite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 3, p. 1703–1714, 2015.

OKSMAN, K. et al. Morphology and mechanical properties of unidirectional sisal-

epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 13, p. 2358–2365, 2002.

OTTOBONI F. **Desenvolvimento de novos compósitos baseados em polietileno e híbridos gerados a partir de resíduos agrícolas modificados com óxido de nióbio** Lorena: EEL, 2011. 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

PAUL, A. Electrical Properties of Natural-Fiber-Reinforced Low Density Polyethylene Composites : A Comparison with Carbon Black and Glass-Fiber-Filled Low Density Polyethylene Composites. **Applied Polymer Science**, v. 63, p. 247–266, 1997.

PAUL, A.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of surface treatments on the electrical properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sisal fibers. **Composites Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 67–79, 1997.

PEREIRA, P. H. F. et al. Sugarcane bagasse cellulose fibres and their hydrous niobium phosphate composites : synthesis and characterization by XPS , XRD and SEM. p. 641–652, 2014.

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

RAMAMOORTHY, S. K.; SKRIFVARIS, M.; PERSSON, A. A review of natural fibers used in biocomposites: Plant, animal and regenerated cellulose fibers. **Polymer Reviews**, v. 55, n. 1, p. 107–162, 2015.

RAMESH, M. et al. Processing and Mechanical Property Evaluation of Banana Fiber Reinforced Polymer Composites. **Procedia Engineering**, v. 97, p. 563–572, 2014.

RANA, A. K. et al. Studies of acetylation, of jute using simplified procedure and its

characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 8, p. 1517–1523, 1997.

RAQUEZ, J. et al. Progress in Polymer Science Thermosetting ( bio ) materials derived from renewable resources : A critical review. v. 35, p. 487–509, 2010.

SILVERSTEIN R. M. . **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC,. 2006.

SABA, N.; PARIDAH, M. T.; JAWAID, M. Mechanical properties of kenaf fibre reinforced polymer composite : A review. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 87–96, 2015.

SAHU P., GUPTA M. K. Sisal (Agave sisalana) fibre and its polymer-based composites: A review on current developments. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 36, p. 1759–1780, 2017. DOI 10.1177/0731684417725584.7.

SAWPAN, M. A.; PICKERING, K. L.; FERNYHOUGH, A. Composites : Part A Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres. **Composites Part A**, v. 42, n. 8, p. 888–895, 2011.

SCHARTEL, B. et al. The influence of layered, spherical, and tubular carbon nanomaterials' concentration on the flame retardancy of polypropylene. **Polymer Composites**, n. 36, p. 1230–1241, 2015.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SHESHAMA M, KHATRI H, SUTHAR M, BASAK S, ALI W. Bulk vs. Nano ZnO: Influence of fire retardant behavior on sisal fibre yarn. **Carbohydrate Polymers** v. 175, p. 257–264, 2017a. DOI 10.1016/j.carbpol.2017.07.032.

SHESHAMA, M. et al. Bulk vs . Nano ZnO : Influence of fire retardant behavior on

sisal fibre yarn. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 257–264, 2017b.

SINGH, S. P.; PITCHAIMANI J., RAJESH, M. Mechanical behavior of woven natural fiber fabric composites: Effect of weaving architecture, intra-ply hybridization and stacking sequence of fabrics. **Journal of Industrial Textiles**, v. 47, n. 5, p. 938–959, 25 jan. 2018.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SRISUWAN, S.; PRASOETSOPHA, N.; SUPPAKARN, N. The Effects of Alkalized and Silanized Woven Sisal Fibers on Mechanical Properties of Natural Rubber Modified Epoxy Resin. **Energy Procedia**, v. 56, p. 19–25, 2014.

SYDENSTRICKER, T. H. D.; MOCHNAZ, S.; AMICO, S. C. Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites. **Polymer Testing**, v. 22, n. 4, p. 375–380, 2003.

TAGLIAFERRO, G. V.; DA SILVA, M. L. C. P.; DA SILVA, G. L. J. P. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 250–254, 2005.

TAGLIAFERRO, G. V et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.

TANPICHAI, S.; WITAYAKRAN, S. All-cellulose composite laminates prepared from pineapple leaf fibers treated with steam explosion and alkaline treatment. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 36, n. 16, p. 1146–1155, 26 ago. 2017.

TSERKI, V. et al. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. v. 36, p. 1110–1118, 2005.

VÄISÄNEN, T. et al. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues

in natural fiber-polymer composites: A review. **Waste Management**, v. 54, p. 62–73, 2016.

VALADEZ-GONZALEZ, A. et al. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 30, n. 3, p. 309–320, 1999.

WAN, C. et al. Properties of Silver Nanoparticles Embedded into Cellulose Aerogels. **Polymer Composites**, v. 37, n. 4, p. 1137–1142, 2016.

WHITTEN, W. K. **Handbook of Composites**. 2. ed. Boston: Springer US, 1998.

YAMANE, F. O. **Fadiga De Compósitos De Fibra De Carbono/Epóxi Obtidos Pelo Processo De Moldagem Por Transferência De Resina Assistida A Vácuo**. Itajubá: UNIFEI, 2016. 117p. Dissertação (Doutorado em Materiais para Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, 2016.

YAN, L.; KASAL, B.; HUANG, L. A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. **Composites Part B: Engineering**, v. 92, p. 94–132, 2016.

YUEZHAN, F. et al. Simultaneous improvement in the flame resistance and thermal conductivity of epoxy/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites by incorporating polymeric flame retardant-functionalized graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 26, p. 13544–13556, 2017.

ZAFEIROPOULOS, N. E.; BAILLIE, C. A.; HODGKINSON, J. M. Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part II. The effect of surface treatments on the interface. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, n. 9, p. 1185–1190, 2002a.

ZAMAN, H. U.; KHAN, M. A.; KHAN, R. A. Improvement of Mechanical Properties of Jute Fibers-Polyethylene/Polypropylene Composites: Effect of Green Dye and UV Radiation. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 48, n. 11, p. 1130–1138, 23 out. 2009.

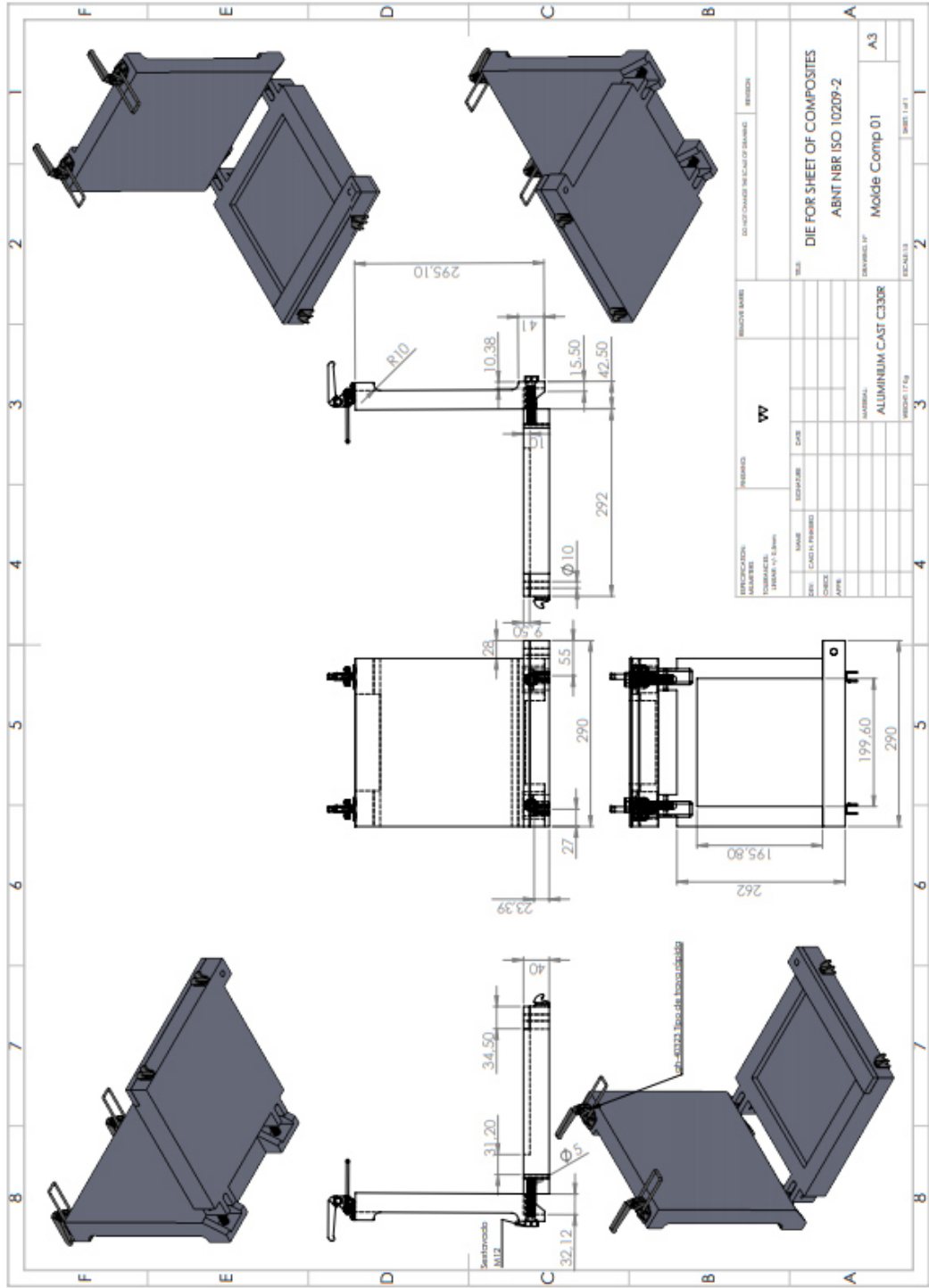
ZHI, M. et al. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1437–1447, dez. 2001.

ZHOU, Y.; FAN, M.; CHEN, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites : An overview. **Composites Part B**, v. 101, p. 31–45, 2016.

# ANEXOS

## ANEXO A

Figura A1 - Desenho mecânico da prensa utilizada na fabricação dos compósitos. Feito pelo software SOLIDWORKS™



Fonte: Próprio autor



ANEXO B

Tabela B1 - Dados do teste de absorção de água

$t^{1/2}$ (h <sup>1/2</sup> )	$\bar{X}_{CFNC}^{obs} \pm dp_{CFNC}$ (%)	$\bar{X}_{CFAC}^{obs} \pm dp_{CFAC}$ (%)	$\bar{X}_{CHC}^{obs} \pm dp_{CHC}$ (%)	$\bar{X}_{CFNT}^{obs} \pm dp_{CFNT}$ (%)	$\bar{X}_{CFAC}^{obs} \pm dp_{CFAC}$ (%)	$\bar{X}_{CHT}^{obs} \pm dp_{CHT}$ (%)
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,41	0,718 ± 0,098	0,481 ± 0,338	0,581 ± 0,147	0,896 ± 0,140	0,846 ± 0,060	1,903 ± 1,125
4,90	2,978 ± 0,471	1,911 ± 0,632	2,295 ± 0,492	3,017 ± 0,376	2,377 ± 0,206	3,558 ± 0,947
6,93	3,918 ± 0,524	2,605 ± 0,790	3,032 ± 0,613	4,149 ± 0,572	3,130 ± 0,431	4,379 ± 0,937
8,49	4,702 ± 0,467	3,211 ± 0,960	3,537 ± 0,681	5,092 ± 0,561	3,865 ± 0,333	5,192 ± 0,848
9,80	4,925 ± 0,482	3,559 ± 0,978	3,825 ± 0,747	5,417 ± 0,571	4,147 ± 0,436	5,456 ± 0,979
10,95	4,879 ± 0,376	3,511 ± 1,011	3,734 ± 0,664	5,339 ± 0,610	4,137 ± 0,454	5,356 ± 1,212
12,00	4,981 ± 0,466	3,702 ± 1,010	3,970 ± 0,686	5,415 ± 0,535	4,374 ± 0,523	5,722 ± 0,968
12,96	5,104 ± 0,425	3,937 ± 1,073	4,181 ± 0,631	5,665 ± 0,518	4,778 ± 0,545	6,025 ± 0,875
16,97	5,136 ± 0,681	3,995 ± 0,884	4,081 ± 0,673	5,377 ± 0,468	5,246 ± 0,519	6,380 ± 0,861
19,60	4,935 ± 0,500	3,947 ± 0,916	4,126 ± 0,635	5,380 ± 0,487	5,413 ± 0,525	6,447 ± 0,901
21,91	4,894 ± 0,470	3,974 ± 0,893	4,144 ± 0,756	5,334 ± 0,438	5,665 ± 0,582	6,446 ± 0,852
24,00	4,789 ± 0,544	3,913 ± 0,813	3,938 ± 0,606	5,228 ± 0,445	5,653 ± 0,531	6,425 ± 0,886
28,14	4,538 ± 0,545	3,682 ± 0,889	3,793 ± 0,682	5,265 ± 0,338	5,670 ± 0,486	6,601 ± 0,884
29,80	4,462 ± 0,577	3,556 ± 0,873	3,569 ± 0,623	4,955 ± 0,381	5,602 ± 0,387	6,371 ± 0,88
32,12	4,531 ± 0,578	3,652 ± 0,896	3,632 ± 0,634	5,200 ± 0,393	5,260 ± 3,249	6,518 ± 0,714

Fonte: Próprio autor

## ANEXO C

Tabela C1 - Dados do teste de desidratação

$t^{1/2}$ (h <sup>1/2</sup> )	$\bar{X}_{CFNC}^{des} \pm dp_{CFNC}$ (%)	$\bar{X}_{CFAC}^{des} \pm dp_{CFAC}$ (%)	$\bar{X}_{CHC}^{des} \pm dp_{CHC}$ (%)	$\bar{X}_{CFNT}^{des} \pm dp_{CFNT}$ (%)	$\bar{X}_{CFAC}^{des} \pm dp_{CFAC}$ (%)	$\bar{X}_{CHT}^{des} \pm dp_{CHT}$ (%)
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,41	-6,233 ± 0,909	-3,983 ± 1,219	-4,468 ± 0,784	-5,674 ± 0,722	-4,371 ± 2,858	-5,917 ± 0,983
2,00	-7,771 ± 1,091	-5,368 ± 1,520	-5,649 ± 0,962	-8,264 ± 0,945	-5,836 ± 2,938	-7,335 ± 1,199
2,65	-8,662 ± 1,085	-6,318 ± 1,732	-6,335 ± 0,997	-9,692 ± 0,988	-6,909 ± 2,991	-8,665 ± 1,299
3,16	-10,421 ± 2,579	-6,794 ± 1,773	-6,847 ± 1,035	-10,189 ± 0,964	-7,470 ± 3,058	-9,091 ± 1,263

Fonte: Próprio autor

ANEXO D

Tabela D1 - Dados do teste de espessura durante a desidratação

$t^{1/2}$ (h <sup>1/2</sup> )	$\bar{\varphi}_{CFNC} \pm dp_{CFNC}$ (%)	$\bar{\varphi}_{CFAC} \pm dp_{CFAC}$ (%)	$\bar{\varphi}_{CHC} \pm dp_{CHC}$ (%)	$\bar{\varphi}_{CFNT} \pm dp_{CFNT}$ (%)	$\bar{\varphi}_{CFAC} \pm dp_{CFAC}$ (%)	$\bar{\varphi}_{CHT} \pm dp_{CHT}$ (%)
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,41	-0,988±0,933	-1,011±1,518	-1,785±0,851	-1,991±0,733	-1,813±1,095	-2,530±0,852
2,00	-1,116±0,607	-0,208±2,080	-1,784±0,364	-2,602±1,037	-2,068±0,776	-2,064±0,827
2,65	-1,729±1,568	-1,601±1,389	-2,806±1,130	-2,888±1,450	-2,273±0,913	-2,531±0,713
3,16	-2,187±1,003	-2,191±0,904	-2,153±0,942	-3,363±1,349	-2,479±0,777	-3,088±0,624
3,61	-2,932±1,165	-1,917±1,414	-3,493±0,677	-3,862±0,852	-2,467±1,287	-3,193±0,872

Fonte: Próprio autor