UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

MILENA ALENCAR ESMERALDO

PREPARAÇÃO DE NOVOS COMPÓSITOS SUPORTADOS EM MATRIZ DE FIBRA VEGETAL / NATURAL

FORTALEZA

Março - 2006

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós - Graduação em Química Orgânica e Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química Inorgânica.

_____

Milena Alencar Esmeraldo.

Aprovada em 10 / 03 / 2006

BANCA EXAMINADORA:

_____

Dra. Selma Elaine Mazzetto (Orientadora)
(Universidade Federal do Ceará – UFC)

_____

Dra. Regina Célia Monteiro de Paula.
Universidade Federal do Ceará - UFC

_____

Dra. Morsyleide de Freitas Rosa
Pesquisadora CNPAT EMBRAPA - Ceara.

Aos meus amados pais Neyde e Paulo, pelo amor incondicional, dedicação, apoio e esforços sempre presentes durante todo o meu crescimento pessoal e profissional. Aos queridos irmãos (André, Tiago e Maria Pia), pelo carinho, amizade, paciência e incentivos constantes para o desenvolvimento deste trabalho. Ao meu sobrinho João Paulo que está a caminho mas já é muito amado por mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo Dom da vida, sabedoria, pela família, por ser meu grande mentor.

À professora Dra. Selma Elaine Mazzetto, querida orientadora, agradeço o apoio constante, orientação, dedicação e conselhos, nos momentos em que progredi e nos que decepcionei. Agradeço a amizade sincera, confiança, e investimento no meu crescimento profissional durante todo nosso convívio científico.

Ao Professor. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca, pelo importante apoio e oportunidades cedidas, para o desenvolvimento do presente trabalho.

Ao Professor. Guilherme Campos Corrêa por seu apoio e incentivo.

Ao amigo Professor. Dr. Sérgio Cavalcanti Holanda, pelo apoio, amizade, incentivo, sempre presentes.

À amiga Andréa Gomes, agradeço a amizade, colaboração, atenção e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos queridos amigos de pesquisa em especial à Ada Sanders, Janete Gonçalves, Glauber Arrais e Alexsandra Rios (pela amizade sincera, apoio e incentivos em todos os momentos que precisei) Andréa Fátima, Arthur, Clebiana, Emannuelle, Galça, Lincoln, Vandemir, Telmo, pela amizade, aprendizagem e pelos momentos que passamos juntos.

Ao amigo Pierre por sua paciência, amizade, determinação e apoio na realização dos experimentos elétricos, sem sua ajuda eu não teria conseguido.

À querida amiga Ana Carolina Paz, pelo apoio constante, amizade verdadeira e por todos os momentos memoráveis que já compartilhamos nesses dez anos.

A minha querida tia Julieta pelos conselhos, apoio em todos os momentos da minha vida.

À pesquisadora Dra. Morsyleide de Freitas Rosa (EMBRAPA - Ce) pela valiosa amizade, dedicação, colaboração e atenção dispensada a este projeto. A Celli e Rosana pela grande ajuda nas análises micrográficas.

À Tereza pela realização das análises térmicas, pela ajuda, disponibilidade e atenção.

Aos professores Dr. Sérgio Sombra e Dr. Marcos Sasaki pelo apoio e atenção prestadas para a realização das medidas elétricas.

Ao LACAM (Laboratório de Caracterização Mecânica) em especial ao aluno Yarley Queiroz e ao Professor Dr. Amilton Abreu por gentilmente te nos disponibilizado o laboratório para a realização dos ensaios mecânicos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior-(CAPES) pela bolsa.

Ao Programa de Pós – Graduação do Curso de Química Inorgânica pela oportunidade de obtenção do grau de Mestre.

A todos os colegas e professores que participaram da minha jornada acadêmica.

À Universidade Federal do Ceará.

Meus agradecimentos.

"Mais do que máquinas precisamos de humanidade,
Mais do que inteligência precisamos de afeição e doçura,
Sem essas virtudes, a vida será de violência e tudo será perdido"
(Charles Charplin)

"Quem não sonha não realiza. Quem não ousa não conhece seus limites"
(Arquímedes Bastos)

RESUMO

Nos últimos anos, houve um acelerado desenvolvimento na área de compósitos reforçados por fibras naturais, como (juta, sisal, coco, linho etc.) Fibras naturais são uma importante alternativa, pois apresentam as seguintes vantagens: abundância, biodegrabilidade, baixo peso, regenerabilidade, não são tóxicas, apresentam baixo custo de aplicação comparado com as fibras sintéticas e podem ser modificadas por tratamento químico.

O presente trabalho teve por objetivo a preparação e caracterização de compósitos suportados, em matriz fenólica derivadas do LCC, reforçados por fibras naturais de coco e juta. Foram conduzidas modificações superficiais nas fibras através de tratamento alcalino (mercerização) NaOH nas concentrações 5% e 10% (75 ^{0}C) e branqueamento com hipoclorito de sódio ($NaClO/H_20$ 1:1) (60 ^{0}C). Os compósitos foram preparados por moldagem aberta com fibras de coco e juta para todos os tratamentos.

As propriedades mecânicas, térmicas, dielétricas bem como as investigações superficiais das fibras antes e após o tratamento químico e interface dos compósitos foram investigados pelas técnicas de ensaios de tração (elongação à ruptura, módulo elástico, resistência à ruptura); TG/DTG (Termogravimetria/Derivada); DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial); DRX (Difratograma de Raios X); propriedades dielétricas, (Perda Dielétrica, Condutividade Dielétrica) e MEV (Microscopia de Varredura Eletrônica).

Fibras de coco, juta e compósitos apresentaram um aumento global das propriedades mecânicas após o tratamento químico com NaOH 5% e 10% .Os melhores resultados foram aqueles observados para os compósitos de juta após tratamento com NaOH 5% onde se observou um aumento de 28% na resistência à ruptura, já para os compósitos de coco os melhores resultados foram os após tratamento com NaOH 10% com aumento de 48%.

Os resultados de análise termogravimétrica em atmosfera inerte mostraram processos de estabilidade térmica para as fibras e compósitos após o

tratamento químico com NaOH 5% e 10 % respectivamente. Para as fibras de juta observou-se um aumento de (218-228 ^{0}C) para as de coco o aumento foi de (259-276 ^{0}C). Os compósitos de juta e coco também apresentaram um aumento na estabilidade térmica após o tratamento químico, onde os melhores resultados obtidos foram: compósitos de juta (302-306^{0}C) após tratamento com NaOH 5%, e os de coco (288-310 ^{0}C) após tratamento com NaOH 10%. Esses resultados comprovaram que o tratamento alcalino de fato proporcionou uma melhora da estabilidade térmica dos compósitos.

As análises de investigação superficial das fibras de juta e coco apresentaram claramente modificações estruturais como conseqüência da remoção parcial de constituintes após o tratamento químico. Para os compósitos dessas fibras, foi observado que após o tratamento químico, com a remoção de componentes não celulósicos, ocorreu de fato uma melhor adesão, ou seja, interface agente de reforço/matriz fenólica.

ABSTRACT

In recent years there was a rapid development in the field of composites reinforced by natural fibers like (jute, sisal, coir, hemp etc). Natural fibers are an important alternative, offering several advantages such their abundant, biodegrability, light weight, renewability, are not toxic, presents low cost application compared with synthetic fibers and may be easily modified by chemical treatment.

The present work aimed the study, preparation and characterization of composites of phenolic resin (matriz) based on CNSL, reinforced by natural fibers of coir and jute. Superficial modification on the fibers were carried out through alkali treatment (mercerization) NaOH 5% and NaOH 10% (75 ^{0}C) and bleaching with sodium hipoclorite (NaClO/$H_2$0 1:1) (60 ^{0}C). All the fibers composites were prepared by open mold.

The composites and fibers were characterized by analysis techniques such mechanical tensile strength (elongation at break, young's modulus, resistant at break); TG/DTG (Thermogravimetry); DSC (Differential Scanning Calorimetric); DRX (Difractrogram X - Ray); dielectric properties (Dielectric Conductivity, Dielectric Loss) and SEM (Scanning Electron Microscopy) investigation on the surface modification in fibers and composites after chemical treatment.

The results to coir and jute fibers composites showed an increase of mechanical properties. The best mechanical performance was generally obtained for composites of jute and coir after NaOH 5% and NaOH 10% showing an enhancement of mechanical properties resistant at break (28%) and (48%) respectively.

The thermal degradation behavior of composites and coir - jute fibers under a nitrogen atmosphere showed an increase of thermal stability after alkaline treatment NaOH 5% e 10 % compared with untreated fibers. To jute fibers it was observed an improvement of (218-228 ^{0}C) to coir fibers this increased it was (259-276 ^{0}C). The same thermal stability was evaluated to composites of theses fibers after alkaline treatment NaOH 5% and NaOH 10%. To jute fibers composites the best results were (302-306^{0}C) while coir composites were (288-310 ^{0}C). From the results obtained, it is possible to conclude that alkaline treatment contribute to significant improvement of thermal behaviour of the composites

The SEM investigation showed significant improvement on surfaces of jute and coir fibers after chemical treatment. The alkali treatment, removed non-celluloic components from fibers surface, expoding their internal fibrillar structure. As a consequence the treatment promoted an increase on interfacial adhesion between coir and jute fibers reinforced phenolic resin composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Constituintes da castanha de caju 02

Figura 2- Principais constituintes do LCC 03

Figura 3- Estrutura da cadeia alifática presente nos constituintes do LCC 04

Figura 4- Reação de descarboxilação do ácido anacárdico 05

Figura 5- Mecanismo de formação de metilol -fenol (resina resol).....07

Figura 6- Estrutura básica da resina epóxi 09

Figura 7- Grupo Epoxídico.....10

Figura 8- Zonas cristalina e amorfa da celulose em fibras vegetais 12

Figura 9- Estrutura da celulose 14

Figura 10- Seção transversal do fruto do coqueiro 16

Figura 11- Microscopia ótica de fibra de Juta 17

Figura 12- Novos compósitos com material de matriz a base de resinas, empregando-se a tecnologia “filament winding” 20

Figura 13- Fibras de coco (a) e juta (b) 28

Figura 14- Esquema de reação entre resol e resina epóxi 32

Figura 15- Processos utilizados durante a preparação dos compósitos de juta.....32

Figura 16- Compósito de juta após cura 33

Figura 17- Compósitos de coco após cura 33

Figura 18- Amostras de fibras de juta e coco em forma de disco utilizadas nas medidas dielétricas e de Difração de Raios-X 35

Figura 19- Equipamento (1) e corpos de prova padrão (2) utilizados nos ensaios de tração dos compósitos 33

Figura 20- Esquema realizado para os ensaios de tração das fibras 34

Figura 21- Fibras de Coco após tratamento químico.....36

Figura 22- Fibras de Juta após tratamento químico.....37

Figura 23- Micrografia de Coco Natural.....38

Figura 24- Micrografia da fibra de coco após lavagem com água.....39

Figura 25- Micrografia da fibra de coco após tratamento com NaOH 5%.....39

Figura 26- Micrografia da fibra de coco após tratamento com NaOH 10%.....40

Figura 27- Micrografia da fibra de juta natural.....41

Figura 28- Micrografia da fibra de juta após lavagem com água.....41

Figura 29- Micrografia de fibra de Juta NaOH 5% 42

Figura 30- Micrografia de fibras de Juta NaOH 10%.....42

Figura 31- Difratogramas de raios X das fibras de coco e juta.....44

Figura 32- Permissividade das fibras de Juta e Coco.....47

Figura 33- Perda dielétrica das fibras de Coco e Juta 48

Figura 34- Condutividade dielétrica das fibras de Juta e Coco.....50

Figura 35- Curvas tração *versus* deformação de fibras de juta natural e após tratamento químico.....52

Figura 36- Curvas tração *versus* deformação de fibras de coco natural e após tratamento químico Coco.....53

Figura 37- Análise Termogravimétrica TG/DTG de fibras de juta atmosfera inerte.....55

Figura 38- Análise Termogravimétrica TG/DTG de fibras de juta atmosfera em ar sintético 56

Figura 39- Análise Termogravimétrica TG/DTG de fibras de coco em atmosfera inerte (N_2).....57

Figura 40-Análise Termogravimétrica TG/DTG de fibras de coco em ar sintético.....58

Figura 41- Espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostaras de fibras de coco, em forma de filme utilizando janelas de KBr.....59

Figura 42- Espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de fibras de juta, em forma de filme utilizando janelas de KBr.....59

Figura 43- Curva da viscosidade do LCC em função da taxa de cisalhamento.....62

Figura 44-.Curva da viscosidade resina final em função da taxa de cisalhamento.....62

Figura 45- Curva da viscosidade pré-polimero em função da taxa de cisalhamento.....63

Figura 46- Gráfico da Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.....64

Figura 47- Gráfico de Tensão x Deformação do compósito de juta natural.....66

Figura 48- Gráfico de Tensão x Deformação do compósito de juta NaOH 5%.....67

Figura 49- Gráfico de Tensão *versus* Deformação do compósito de juta NaOH 10%.....68

Figura 50- Efeito do tratamento alcalino na propriedade mecânica de tração para os compósitos de juta e coco/matriz fenólica.....70

Figura 51a- Micrografias (MEV - 200 μm) para os compósitos de juta sem tratamento análise interna.....71

Figura 51b- Micrografias (MEV - 200 μm) para os compósitos de juta sem tratamento análise superficial.....72

Figura 52- Micrografia (MEV - 200 μm) para os compósitos de juta; superfície após tratamento empregando NaOH 5%.....72

Figura 53- Micrografia (MEV - 200 μm) para os compósitos de juta; seção transversal após tratament0 NaOH 10%.....73

Figura 54- Micrografia de varredura eletrônica da superfície do compósito de coco sem tratamento.....74

Figura 55- Micrografias (MEV) para os compósitos de coco após tratamento 5% (1) e após tratamento NaOH 10% (2).....75

Figura 56- Análise Termogravimétrica / DTG para o compósito de juta natural.....76

Figura 57- Análise Termogravimétrica / DTG compósitos de juta após tratamento.....77

Figura 58- Análise Termogravimétrica / DTG compósitos de coco natural.....80

Figura 59- Análise Termogravimétrica / DTG compósitos de coco após tratamento.....81

Figura 60- Análise de DSC para os compósitos de coco.....83

Figura 61- Análise DSC para os compósitos de juta.....84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do LCC in natura e técnico.....05

Tabela 2 - Fibras Naturais e sua Classificação.....12

Tabela 3-Composição química provável de algumas fibras vegetais (% em peso).....13

Tabela 4- Tabela componentes utilizados na preparação do pré – polímero.....30

Tabela 5 – Constituintes da preparação da resina.....31

Tabela 6- Quantidade em massa de fibras de coco e juta antes a após tratamento químico.....36

Tabela 7- Resultado da análise do diâmetro das fibras.....43

Tabela 8 - Resultados do índice de cristalinidade das fibras de coco e juta.....45

Tabela 9- Dados de Permissividade (K), Perda Dielétrica (D) e Condutividade Dielétrica (ó) dos discos obtidos das fibras.....46

Tabela 10- Propriedades mecânicas de fibras naturais e de fibras convencionais usadas como reforço.....51

Tabela 11- Resultados obtidos nos ensaios de tensão para os compósitos de juta.....66

Tabela 12- Resultados obtidos nos ensaios de tensão para os compósitos de coco.....69

Tabela 13- Estabilidade térmica dos compósitos em relação às fibras de juta.....78

Tabela 14- Temperatura dos principais estágios envolvidos na degradação dos compósitos de juta.....79

Tabela 15- Temperatura dos principais estágios envolvidos na degradação dos compósitos de juta e coco.....85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.

ASTM = American Society for Testing Materials

CNPAT = Centro Nacional de Pesquisa Agroindústria Tropical

CNSL = Cashew Nut Shell Liquid

DGEBA = Diglicidil éter de Bisfenol A

DMB = 2- Dimetil amino etil-benzoato

DTG = Derivada da Curva Termogravimétrica (Thermogravimetrie Derivative)

DSC = Caloria Exploratória Diferencial (Differenctial Scanning Calorimetry)

DRX = Difractogramas de Raios X

EMBRAPA = Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária

EP = Resina Epóxi

INCA = Consorzio Interuniversitário Nazionale " La Chimica per l' Ambiente"

LDPP = Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos

LCC = Líquido da casca da castanha de caju

MEV = Micrografia Eletrônica de Varredura

P & D = Pesquisa & Desenvolvimento.

PADETEC = Parque de Desenvolvimento Tecnológico

TGA = Análise Termogravimétrica (Thermalgravimetrie Analysis)

UFC = Universidade Federal do Ceará

$C_4H_{10}O$ = Eter etílico

C_3H_6O = Dimetil cetona

KBr = Brometo de potássio.

H_2O= Mólecula de água

NaOH = Hidróxido de Sódio

NaClO = Hipoclorito de Sódio

NH_4OH = Hidróxido de amônio

Na_2SO_4 = Sulfato de Sódio Anidro

OH = Grupo Hidroxila

SUMÁRIO.

Resumo.....I
Abstract.....III
Lista de Figuras.....V
Lista de Tabelas.....X
Lista de Abreviaturas e Siglas.....XII

1- Introdução.....01

2- Revisão Bibliográfica.....02
2.1 O Caju e a castanha.....02
2.2 Liquido da casca da castanha de caju.....03
2.3 Resinas fenólicas derivadas do LCC.....06
2.4 Resinas Epóxidas.....09
2.5 Fibras Naturais – Vegetais.....11
2.6. Fibras de Coco.....16
2.7. Fibras de Juta.....17
2.8. Métodos de Modificação Superficial das Fibras Vegetais.....18
2.9 Compósitos.....19
2.9.1 Processamento dos Compósitos.....23
2.9.1.1 Técnicas aplicadas à caracterização de Compósitos e Polímeros.....23

3. Objetivos.....26

4. Experimental.....28
4.1 Materiais: Fibras de Coco e Juta.....28
4.2 Reagentes.....29
4.3 Metodologia.....29
4.3.1. Mercerização.....29
4.3.2. Modificação superficial através do alvejamento.....29

4.3.3 Síntese do Pré-Polímero do Tipo Resol C/F 1:2.....30
4.4 Preparação Compósitos.....31
4.4.1 Preparação da Resina.....31
4.4.2 Impregnação das Fibras (20% Fibra : 80% Resina).....32
4.5 Métodos Físicos.....31
4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....34
4.5.2 Análise Termogravimétrica (TG).....34
4.5.3 Análise de Difração de Raios-X.....35
4.5.4 Espectroscopia no Infra-Vermelho.....36
4.5.5 Ensaios Mecânicos – Compósitos.....36
4.5.5 Ensaios Mecânicos – Fibras.....37
4.5.7 Estudo Reológico.....37

5. Resultados e Discussão.....38
5.1 Efeito do tratamento alcalino nas fibras vegetais.....38
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....40
5.3 Difração de Raios-X (DRX).....41
5.4 Medidas Dielétricas.....49
5.5 Caracterização Mecânica (Fibras).....53
5.6 Análise Termogravimétrica.....57
5.7 Espectroscopia do Infra Vermelho.....62
5.8 Análise Reológica.....64
6.0 Compósitos.....68
6.1 Caracterização Mecânica.....68
6.2 Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV).....73
6.3 Analise Térmica Compósitos.....79
6.4 DSC compósitos.....86

7.0 Conclusões.....88
8.0 Referências Bibliográficas.....92
9.0 Apêndice.....101

1. INTRODUÇÃO

O interesse por tecnologias ecologicamente corretas tem se tornado uma grande preocupação nos últimos anos. As novas normas de desenvolvimento econômico estão voltadas para promover a melhoria de vida das futuras gerações, incorporando desta forma atividades de produção menos poluentes e impactantes [1]. Em resposta a essas necessidades, a sociedade começa a discutir as questões relacionadas à variável ambiental, proporcionando um desenvolvimento econômico baseado em tecnologias industriais mais limpas que possam contribuir para reduzir a geração de resíduos, utilizando, de formas mais eficiente, matérias-primas e energia.

Nesse sentido, seguindo as regulamentações da AGENDA 21 [2] protocolo de Quioto [3], organizações internacionais ligadas ao setor de P&D, INCA, dentre outros, há a necessidade em se apoiar e contemplar temas prioritários no sentido de engajar soluções limpas para os graves problemas ambientais, inserindo o Brasil no contexto da química limpa, pela utilização de matérias-primas renováveis, menos tóxicas a saúde humana; visando minimizar o consumo de energia em processos, bem como o desenvolvimento de condições reacionais alternativas.

Considerando essas novas diretrizes e legislações ambientais e a autonomia do estado do Ceará como fonte de matéria-prima, esta proposta de trabalho visa à obtenção de novos materiais, disponibilizados a partir de matérias-primas renováveis e biodegradáveis, como o LCC, visando à obtenção de compósitos suportados em matrizes termofixa e fibras naturais atuando como reforço, através de processos ecologicamente limpos, minimizando a produção de resíduos, com inúmeros benefícios para o país e a região Nordeste como um todo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Caju e a castanha

O cajueiro planta nativa do Brasil, localizada em sua grande maioria no litoral nordestino, pertence à família Anacardiaceae, gênero *Anacardium* e nome científico *Anacardium occidentale Linn* [4-6]. Os indígenas de fala tupi conheciam muito bem o caju e faziam dele um de seus mais completos e importantes alimentos. Deve-se, inclusive, aos indígenas o seu nome: a palavra *acaju*, de origem tupi, quer dizer "noz que se produz" [4]. O fruto do cajueiro é, na verdade, um pseudofruto, que corresponde ao pedúnculo hipertrofiado do verdadeiro fruto, a castanha, figura 1, caracterizando-se por ser uma semente presa ao pericarpo (aquênio) e por ter forma de rim (reniforme) [6,7], cujo peso pode variar de 3 a 32 gramas, e que corresponde a 10% do peso do caju.

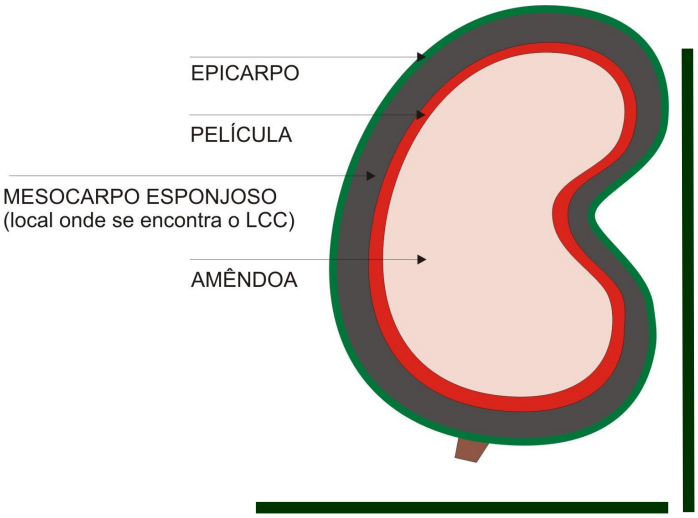


Figura 1. Constituintes da castanha de caju.

A castanha é constituída, basicamente, por:

Epicarpo (casca): De aspecto liso e com uma consistência semelhante á do couro (coriáceo), apresenta cores variadas do cinzento ao verde acinzentado e representa 65% a 70% do peso da castanha.

Película: A película envolve a amêndoa, é removida durante o processamento da castanha constituindo 2,9% do seu peso. Durante o processamento são extraídos alcalóides e taninos.

Amêndoa: A amêndoa da castanha é hoje o principal produto da agroindústria do caju, destinada principalmente aos países importadores que a utilizam como ingrediente nas indústrias de doces e confeitaria. É formada por dois cotilédones de cor marfim, representando cerca de 29 a 30% do seu peso, com rendimento médio de apenas 21%, após processo industrial [8-10].

2.2 Liquido da casca da castanha de caju

O LCC *in natura* é um líquido viscoso e cáustico que impregna o mesocarpo da castanha e é constituído por uma mistura de compostos fenólicos os quais se destacam: cardol (15-20% em peso), ácido anacárdico (60-65% em peso), cardanol (10% em peso) além de traços 5% de 2-metil-cardol [11,12] figura 2. Tem cor âmbar claro e características vesicantes, sua finalidade é proteger a amêndoa de predadores e intempéries, preservando o seu poder germinativo.

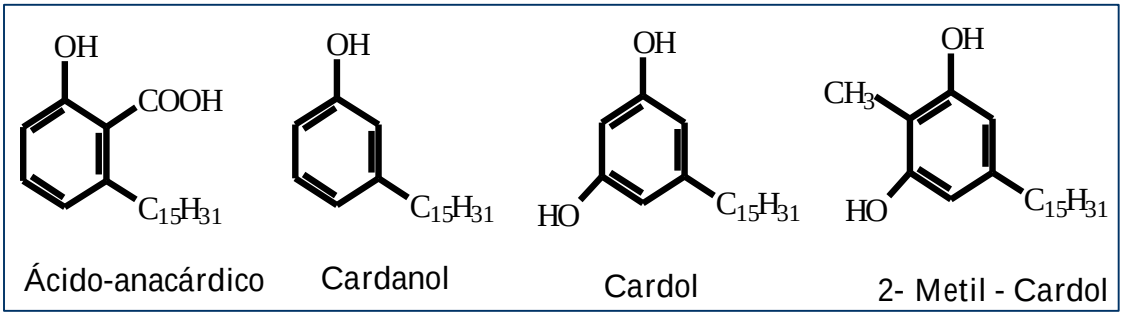


Figura 2. Principais constituintes do LCC.

Única fonte vegetal conhecida de monômeros fenólicos insaturados, o LCC é formado por fenóis substituídos que possuem em comum uma cadeia lateral alifática pentadecilênica (15 átomos de carbono), possuindo diferentes graus de insaturação, que podem variar de 0 a 3 [11-13] figura 3. Essa cadeia insaturada permanece nos constituintes do LCC comercial (pirolisado), obtido como subproduto do processamento industrial da amêndoa do caju, e é responsável por várias características peculiares do LCC, que realçam seu desempenho em grande número de aplicações.

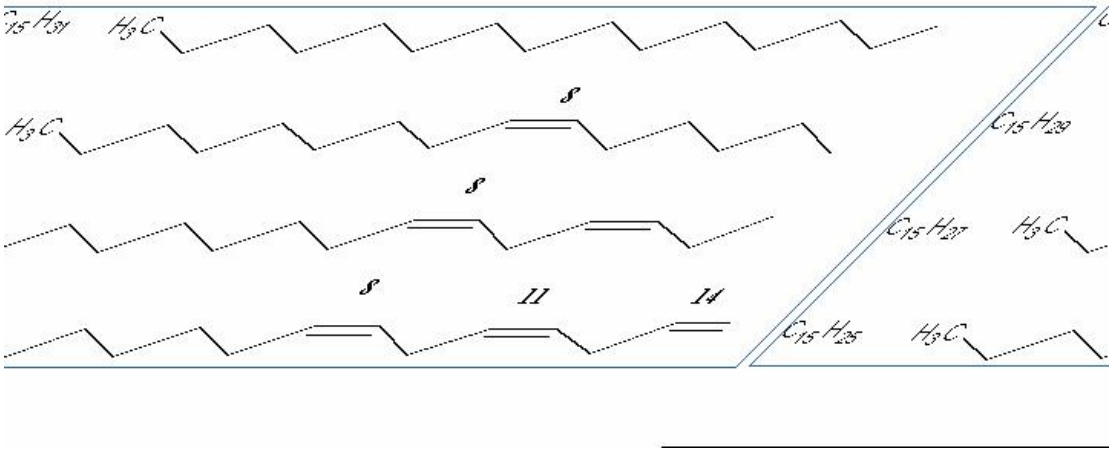


Figura 3. Estrutura da cadeia alifática presente nos constituintes do LCC.

Processos industriais (extração ou destilação) a altas temperaturas ocasionam a descarboxilação do ácido anacárdico, formando o cardanol, um fenol monoídrico figura 4. Após os processos industriais, o LCC técnico passa a ser constituído por uma mistura de cardanol (60-65%), cardol (15-20%), por materiais poliméricos (10%) e traços de 2-metil-cardol [11]. A composição do LCC pode variar de acordo com a origem do fruto e também pelos processos de obtenção. Sua extração pode ser feita através de prensagem a frio [9,10], por solvente ou pressão supercrítica com CO_2 [13,14]. Existem ainda outros métodos de obtenção do LCC, entre os quais destaca-se, por exemplo, o processo de imersão da amêndoa no LCC quente (184-197^{0}C) ou por prensagem combinada com pressão, tabela 1.

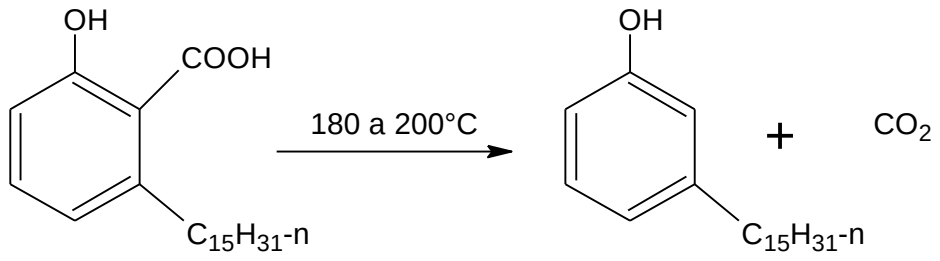


Figura 4. Reação de descarboxilação do ácido anacárdico.

Tabela 1- Composição química do LCC *in natura* e técnico [14].

Componentes Fenólicos	Extração a Baixa Temperatura (%)	Extração a Temperatura (180-200 ^{0}C) (%)
Ácido Anacárdico	71,7	1,1
Cardol	18,7	18,2
Cardanol	4,7	67,2
2- Metilcardol	2,7	3,3
Componentes não identificados	2,2	2,2
Material Polimerizado	0,0	7,4

Sob o ponto de vista industrial, a variedade de aplicações do LCC vem crescendo cada vez mais, especialmente no setor automobilístico e suas ramificações. Por manter suas características sobre atrito, polímeros oriundos do LCC tornam-se aditivos essenciais na formulação da maioria dos revestimentos internos de freios de veículos [14-16], apresentando como principais características: resistência ao calor e corrente elétrica, propriedades antimicrobianas e resistência a cupim e insetos.

O LCC é geralmente usado na fabricação de tintas, vernizes, resinas sintéticas, esmaltes, anticorrosivos para aplicação em navios e submarinos. Como verniz, apresenta grande resistência, elasticidade, excelente brilho e boas propriedades adesivas. Sua maior fonte de aplicabilidade está na indústria polimérica [16]. Comparado com as resinas fenólicas convencionais, o polímero do LCC apresenta grande flexibilidade devido ao efeito da sua longa cadeia alifática. Sua cadeia lateral transmite uma natureza hidrofóbica para o polímero, conferindo-lhe uma alta resistência à água, exposição ao ar e modificações climáticas [12-16].

2.3 Resinas fenólicas derivadas do LCC

As resinas fenólicas são termofixos (polímeros) resultantes da reação de policondensação de fenol com um aldeído. Normalmente, utiliza-se o aldeído fórmico também chamado de "Formol" e o hidroxibenzeno ou "Fenol comum", [17,18]. Os materiais de fenol-formaldeído constituem o grupo mais importante e mais empregado de materiais plásticos.

O caratér nucleofílico dos anéis fenólicos constituem a base para as reações dos fenóis com grupos carbonilas de aldeídos e cetonas. A química das resinas envolve uma variedade de fatores incluindo: razão molar fenol-formaldeído, modo de catálise (ácida, básica, enzimática, etc.). A natureza exotérmica dos reagentes sob condições ácidas e básicas resulta em dois tipos de sistema de polimerização [17-18].

a) Meio ácido, com excesso de fenol e aquecimento, origina uma resina tipo "novolaca", fusível e solúvel, termoplástica. Por adição de um agente de cura o mais comum é a hexametilenotetramina e novo aquecimento, a resina passa a termorrígida. As reações sob condições ácidas ocorrem em dois estágios (processo binário). Empregam-se quantidades insuficiente de formol, afim de que não seja possível, mesmo com excesso de calor, passar à face termoestável [19-20].

b) Meio básico, com excesso de formaldeído e aquecimento, origina uma resina tipo "resol". As resinas resol são mais reativas por causa dos grupamentos OH o que facilita sua adesividade a materiais lignocelulósicos, o que não ocorre à resina novolaca [19-20]. As reações sob condições alcalinas têm sido muito mais estudadas e ocorrem em apenas um estágio (processo unitário). As resinas obtidas por esse processo são, em geral, suscetíveis de passar rapidamente para a fase termoestável, por um leve excesso de aquecimento. Isso explica, porque na sua obtenção, empregam-se quantidades suficientes de fenol e formol para produzirem compostos termoestáveis.

De acordo com Whitehouse [21] resóis são definidas como resinas fenólicas as quais tem grupos metilol (- CH_2OH) reativos na molécula. Sob aquecimento estas moléculas reativas podem condensar para formar moléculas grandes sem a adição de reagentes de cura. Estes fenóis - metilóis são formados quando fenol é refluxado com excesso de formaldeído em solução alcalina à temperatura em torno de 95 ^{0} C por uma hora. Em geral, os produtos desde estágio são de baixo peso molecular de alcóois fenólicos, limitados a mono e dinuclear materiais [21]

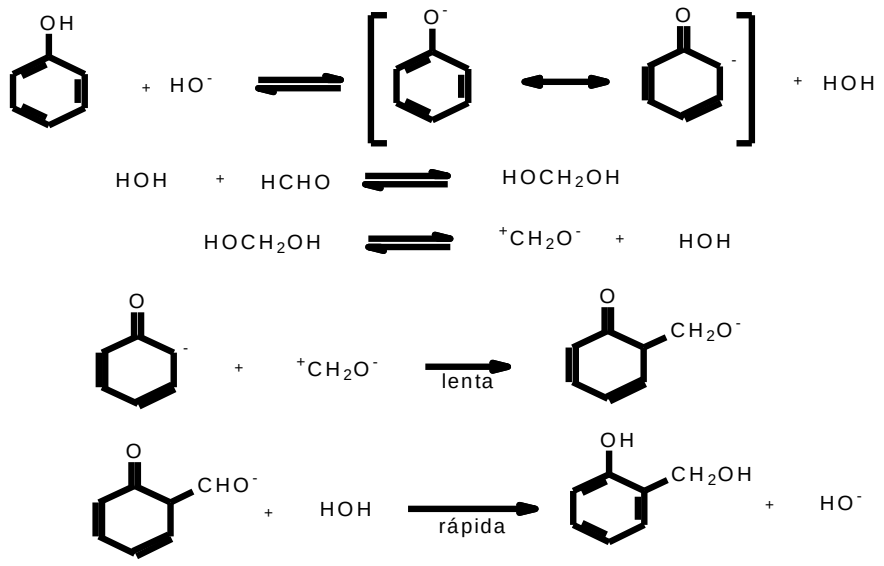


Figura 5. Mecanismo de formação de metilol -fenol (resina resol).

O cardanol também pode ser aplicado na fabricação de diferentes resinas fenólicas, muito utilizadas como matriz de novos materiais, com diversas aplicações estruturais e mecânicas, custo relativamente baixo e facilidade de manuseio frente a uma ampla variedade de termoendurentes [17].

As resinas fenólicas obtidas do LCC apresentam maior flexibilidade do que os fenóis petroquímicos devido ao efeito de plastificação interna proveniente da cadeia lateral e, portanto, melhor a sua processabilidade [17-18]. Além disso, a cadeia lateral dá natureza hidrofóbica ao polímero, aumentando sua repelência à água tornando o material mais resistente ao inteperismo e à ação de óleos minerais, ácidos e bases, com baixo índice de desgaste.

As resinas podem ser empregadas como aglomerantes de fibras de madeira, materiais lignocelulósicos, papéis, tecidos etc. A reação de policondensação ou polimerização condensada ocorre da combinação entre fenol e formaldeído sob aquecimento com eliminação de água como subproduto. A liberação de água se deve, em grande parte, a existência de um grande número de grupos ativos presentes no LCC (ou seja, cardóis, cardanol), que se unem com o aldeído resultando um produto similar às resinas sintéticas, [17,18]. Dentre outras características, estas resinas possuem, excelentes parâmetros dielétricos, boa resistência à tração e ao calor. No estado líquido apresentam viscosidade variando entre 80 a 4000 cp a 25 ^{0}C, densidade entre 1,0 a 1,25 g/cm^{3}, massa molar média (500 -1000 g/mol) podendo alcançar a dimensão de polímeros de massas molares de dezenas de milhares após cura. São solúveis em álcoois, éteres, cetonas.

As resinas fenólicas apresentam uma série de características gerais que atendem as necessidades do mercado atual, gerando interesse no sentido da obtenção de novos caminhos para aplicação de materiais estruturais, dentre eles os compósitos. Entre as principais particularidades podemos destacar:

- Facilidade de limpeza e higiene, superfície homogênea e dura permitindo uma alta resistência ao choque e impactos, estabilidade dimensional resistência química; retardante de chamas;

- Observa-se também que o material não se *funde, não goteja*, conservando suas especificações durante muito tempo; apresenta alta resistência à água e ao vapor, se mantendo insensível à umidade e a ação de fungicidas; alta resistência a produtos químicos e solventes orgânicos como tolueno, acetona e similares, alta resistência a desinfetantes, detergentes e ao desgaste [22,23].

Outras particularidades das resinas fenólicas é sua aplicação como matriz em compósitos reforçados com fibras sintéticas verificadas em materiais esportivos, nas indústrias automobilísticas, náutica e aeroespacial tendo em comum a todos os produtos o elevado custo [22]. Portanto, as resinas derivadas do LCC tornam-se uma boa alternativa para atuarem como matriz termorrígida para as fibras de juta e coco e ao mesmo tempo adesivo entre o elemento estrutural do compósito juta / coco.

2.4 Resinas Epóxidicas

As resinas Epóxi são produtos obtidos por reações de condensação (na presença de hidróxido de sódio) entre a Epicloridrina (1-cloro-2,3-epóxi-propano) e o Bisfenol A [2,2-bis(4-hidroxifenil) propano] [22]. A mais utilizada é DGEBA. O resultado desta reação é um polímero de cadeia longa constituída de grupos epoxídicos em suas extremidades figura 6.

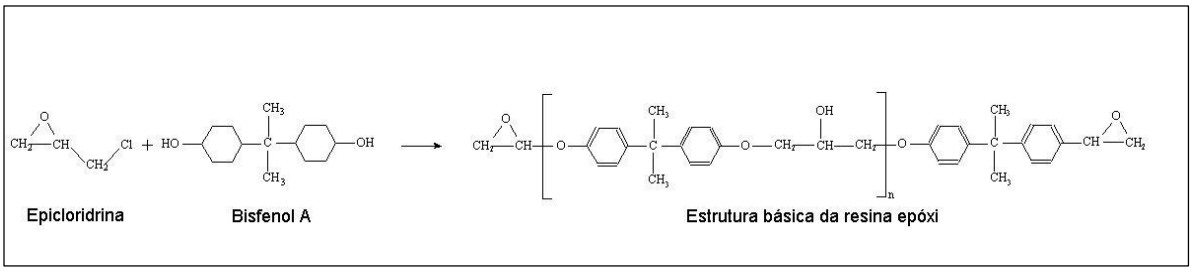
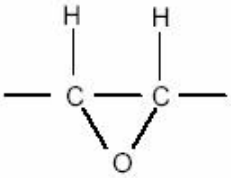


Figura 6. Estrutura básica da resina epóxi.

As resinas epóxi são polímeros termoestáveis com vantagens como resistência química, adesividade a diferentes substratos, estabilidade química, em ambientes úmidos e quentes. Ainda na fase bicomponente, as resinas apresentam outras vantagens como a ausência de componentes voláteis, estabilidade dimensional sem dizer que a polimerização não resulta em gases liberados à atmosfera.

Devido a suas características, vem sendo utilizada em diversas aplicações nas indústrias de manutenção de maquinários; móveis; pisos, revestimentos cerâmicos; em juntas de dilatação e estruturas de concreto; pinturas de navios e plataformas; adesivos estruturais; na indústria eletrônica, em vernizes eletro-isolantes e muitas outras, demonstrando que este tipo de resina pode oferecer uma versatilidade muito grande; apresentando excelentes resultados aliados á custos adequados e uma ótima qualidade do revestimento final, [22-24].

Estas características fizeram do epóxi figura 7 a resina mais utilizada como matriz para compósitos de elevado desempenho [21,22].



GRUPO EPOXI

Figura 7. Grupo Epoxídico.

É possível conseguirmos uma variedade muito grande de resinas com viscosidades que vão de líquidas até sólidas, variando seu peso molecular. Este tipo de resina apresenta características bastante interessantes no que se refere à interação química com outras resinas termoendurecíveis, fornecendo produtos finais com boas propriedades de resistência à abrasão, química, dielétrica, flexibilidade e aderência.

As resinas epóxidicas não secam por si só, elas necessitam de modificações com certos ácidos graxos ou combinadas com agentes de cura, formando uma estrutura tridimensional por polimerização ou reticulação com alguns materiais para formarem um filme sólido á temperatura ambiente [24,25].

Dentre as possíveis aplicações das resinas epóxi em acabamentos, podemos classificá-las de forma geral como:

- Resinas de acabamento ao ar – como mencionado acima, referindo-se a ésteres de epóxi.

- Resinas de acabamento à temperatura ambiente – neste caso é necessário a combinação de agentes de cura tais como resinas poliamidas ou poliaminas.

- Resinas de acabamento à estufa – aqui a reticulação é feita com agentes reticulação tais como resinas fenólicas ou tipo amínicas (melamina formaldeído ou uréia formaldeído).

2.5 Fibras Naturais - Vegetais

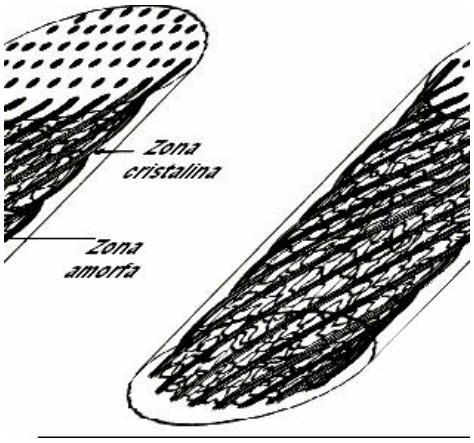
Fibras podem ser bem definidas pelo conjunto de filamentos individuais, formados por fibrilas e unidas por espécies químicas orgânicas não cristalinas (lignina e hemicelulose). As fibrilas são compostas por moléculas de celulose e estão orientadas em ângulos distintos formando as diversas camadas que compõe a macrofibra [26]. Assim, de forma simplificada a denominação de macrofibra é dada ao conjunto de filamentos compostos preferencialmente por moléculas de celulose unidos por lignina e hemicelulose tabela 2.

Tabela 2- Fibras Naturais e sua Classificacão

FIBRAS NATURAIS	ANIMAIS	Lã e pêlos finos	Angorá Cashemira Coelho Lã de ovelha Mohair
		Pêlos grossos	Cabra
		Seda	Seda cultivada Seda silvestre
	MINERAIS	Amianto (asbesto)	Crisotila Crocidolita
	VEGETAIS	de Caules	Cânhamo Juta Linho Malva Ramí
		de Folhas	Caroá Sisal Tucum
		de Frutos e Sementes	Algodão Côco

(Fonte www.casapinto.com.br*)*

As fibras vegetais estão se tornando alternativas econômica e ecológica para uso como reforço em compósitos, por se constituírem basicamente de celulose, lignina e hemicelulose, além de quantidades menores de açúcares livres, proteínas, extrativos e produtos inorgânicos [25-26]. Seus componentes químicos são distribuídos entre as paredes celulares primária, secundária e terciária respectivamente, onde a parede secundária apresenta duas diferentes camadas: interna e externa. O modelo das fibras naturais como compósitos de celulose envolta em lignina e hemicelulose, é ilustrado na figura 8.



(Fonte: Bledzi; Gassan; 1999)

Figura 8. Zonas cristalina e amorfa da celulose em fibras vegetais.

A composição química das fibras vegetais varia de espécie para espécie, além disso, fatores como localização geográfica, idade, clima e condições do solo também alteram a composição química das fibras, tabela 3.

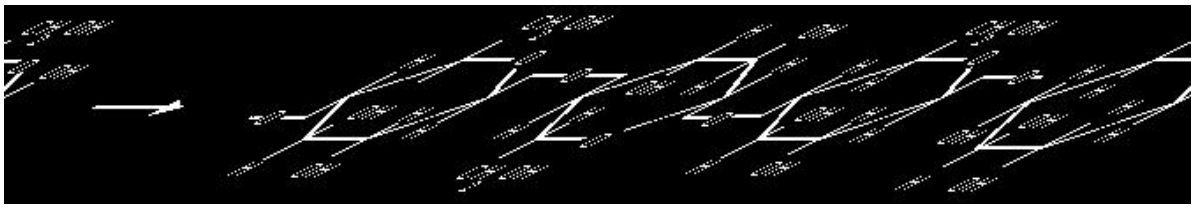
Tabela 3. Composição química provável de algumas fibras vegetais (% em peso).

Fibras / Componentes	*SISAL*	*COCO*	ALGODÃO	JUTA	RAMI
Celulose	67-78	36-43	82,7	61-71,5	68,6
Hemicelulose	10-14,2	0,15-0,25	5,7	13,6-20,4	13,1
Lignina	8-11	41-45	-----	12-13	0,6
Pectina	10	3-4	5,7	0,2	1,9
Solúveis em Água	16,2	-----	1,0	1,1	5,5
Ceras	2	-----	0,6	0,5	0,3
Angulo Espiral	20	41-45	-----	8,0	7,5
Teor de umidade	11,0	-----	10,0	12,6	8,0

(Fonte: Bledzi; Gassan 1999)

A celulose é o principal componente de todas as fibras vegetais e o principal responsável pela estabilidade e resistência mecânica. É constituído de unidades de anidro-D-glicose ($C_6H_{10}O_5$), que unidas formam uma cadeia molecular [28-30] figura 9. A celulose pode ser descrita como polímero linear com uma estrutura de cadeia uniforme. Fibras com grande quantidade de celulose são econômica e tecnicamente viáveis para serem usadas na produção de têxteis, papel e reforço em compósitos.

Em função do seu maior grau de cristalinidade e seu alto grau de polimerização, a celulose costuma apresentar maior estabilidade aos efeitos da degradação, seja ela mecânica, química ou térmica, quando comparada aos componentes não celulósicos co-formadores das fibras. Produtos naturais como a celulose, por possuírem moléculas grandes, são mais resistentes as tenções mecânicas e térmicas que os compostos formados por moléculas pequenas [28-32].



(Fonte: Bledzi; Gassan; 1999)

Figura 9. Estrutura da celulose.

A lignina é um polímero complexo de estrutura amorfa, com constituintes aromáticos e alifáticos, que une as fibras celulósicas formando a parede celular. Fornece resistência à compressão ao tecido celular e às fibras, enrijecendo a parede celular e protegendo os carboidratos (açúcares) contra danos físicos e químicos. Sua concentração nas fibras influência a estrutura, as propriedades, a morfologia, a flexibilidade e a taxa de hidrólise. Fibras com alto teor de lignina são de excelente qualidade e bastante flexíveis [29-32].

A hemicelulose é um polissacarídeo formado pela polimerização de vários açúcares, incluindo glicose, xilose, galactose, arabinose e manose, porém com grau de polimerização cerca de um décimo a um centésimo daquele encontrado para a celulose nativa. Normalmente atua como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, não estando diretamente correlacionada à resistência e dureza das fibras. Por ser mais facilmente hidrolisada do que a celulose, fibras contendo grande concentração de hemicelulose podem ser usadas para a produção de açúcares e posteriormente produção de combustíveis, como o etanol [30-32]. A pectina é um polissacarídeo, rico em ácido galacturônico, presente nas paredes celulares e com função aglutinante. Já os componentes minerais são os responsáveis pela formação das cinzas após a incineração das fibras [32-34].

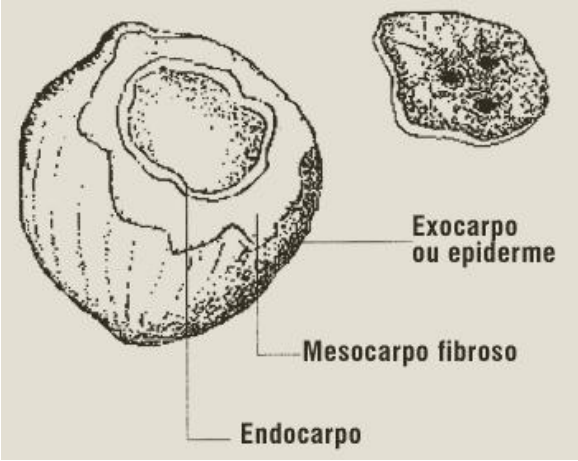
O interesse pelo uso de fibras lignocelulósicas está relacionado a suas propriedades e características destacando seu baixo custo, baixa densidade, boas propriedades mecânicas, flexibilidade no processamento e uso de sistemas simples quando o tratamento da superfície é necessário [35-36]. Além disso, as fibras vegetais

são fontes renováveis, amplamente distribuídas, disponíveis, moldáveis, não-abrasivas, porosas, viscoelásticas, biodegradáveis, combustíveis e reativas. Devido a estas excelentes propriedades, as fibras naturais têm sido utilizadas em setores têxteis, papéis, compósitos e aplicações químicas. Quanto à reatividade química, as fibras lignocelulósicas apresentam grupos hidroxila acessíveis, podendo reagir com outros grupos funcionais polares, como por exemplo, os presentes nas resinas fenólicas [35-37].

As principais dificuldades associadas ao uso de fibras naturais estão relacionadas ao seu baixo módulo elástico, termoplasticidade, susceptibilidade à degradação microbiológica e falta de estabilidade dimensional [37]. A higroscopicidade, ou seja, capacidade de absorver umidade de fibras lignocelulósicas aumenta a porosidade das fibras exercendo forte influência sobre o desempenho mecânico destas em materiais compósitos. Esta propriedade acarreta um efeito plastificante na superfície da interface matriz-fibra onde os esforços atuam [37].

2.6 Fibras de Coco

Dentre as fibras naturais, a de coco (*Cocos nucífera*) merece atenção, pois o fruto que lhe dá origem é bastante consumido nos litorais tropicais e conseqüentemente gera dificuldades no descarte, figura 10.



Fonte (http://www.udr.org.br/frutas11.htm*)*

Figura 10. Seção transversal do fruto do coqueiro.

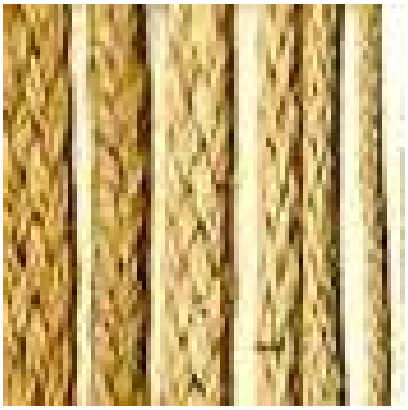
As fibras são constituídas de materiais lignocelulósicos, obtidos do mesocarpo (parte espessa fibrosa). O processo de desfibração do mesocarpo para obtenção da fibra de coco pode ser feito por maceração em água ou por processos mecânicos. O comprimento das fibras varia de 10 a 200 mm. Comparada a outras fibras vegetais, a fibra de coco tem menor percentual de celulose (36 a 43%), entretanto a quantidade de lignina (41 a 45 %) é cerca de duas a quatro vezes os valores existentes para a juta e o sisal, conferindo-lhe, uma maior resistência e dureza frente a outras fibras [38-42], (tabela 3).

A possibilidade de aproveitamento do resíduo gerado após o consumo da água do coco no fruto verde ou da parte comestível do fruto maduro, tem despertado grande interesse de pesquisadores [40-42], que buscam soluções mais nobres do que a simples deposição das cascas em aterros, como ocorre em larga escala no Brasil,

especialmente as regiões Norte e Nordeste. As fibras de coco apresentam grande durabilidade, atribuída ao alto teor de lignina e polioses, baixo teor celulose, elevado ângulo espiral quando comparadas com outras fibras naturais. Apesar do baixo teor de celulose, a estrutura da fibra é bem fechada, devendo ser esta a razão de sua melhor resistência á ação dos álcalis do que fibras de alto teor de celulose [41-43]. A superfície da fibra é revestida por uma camada de cera, de origem alifática e não polar, denominada de cutícula.

2.7 Fibras de Juta

Planta introduzida no Brasil no início do século XX, é um arbusto que atinge de 3 à 4 metros de altura, pertencente a família das tiliáceas, com nome científico de *Corchorus capsularis, Linn* [43]. Originária da Índia é cultivada intensamente na Amazônia para obtenção de suas valiosas fibras têxteis. A juta é composta de 64% de celulose, 12% de hemicelulose, 12% de lignina, graxa e outras substâncias.[41-43]. O exame ao microscópio figura 11, revela uma fibra densa, fortemente aglomerada e de difícil isolamento em filamentos elementares. A juta normalmente é utilizada na produção de embalagens e sacos devido a sua robusteza e compactibilidade determinadas.



Fonte (www.casapinto.com.br/jute fibres)

Figura 11. Microscopia ótica de fibra de Juta.

Sua coleta exige que os trabalhadores entrem em áreas pantanosas, com água até a cintura. A planta é batida até que sobrem apenas as fibras, que são retiradas da casca do caule pelo processo de maceração. As fibras de juta chamadas comercialmente de *"fibras moles"* são empregadas na confecção de telas e tecidos de aniagem, serrapilheiras, cordas, barbantes, tapetes, etc. As indústrias de guerra utilizam a nitro-juta, um explosivo de grande poder destruidor [43].

2.8 Métodos de Modificação Superficial das Fibras Vegetais

A modificação química de fibras naturais é usualmente aplicada com o objetivo de corrigir e melhorar as condições de adesão entre as fibras e a matriz ou ainda para alterar as características e deficiências superficiais. Alguns resultados obtidos têm sido o aumento da rugosidade, exposição da superfície, a remoção de lignina externa e o aumento da cristalinidade dos polímeros naturais das fibras [45,46]. A adesão entre a fibra e a matriz pode ser descrita como fenômenos físico-químicos que ocorrem entre os materiais, definidos através de dois fatores [47].

- Ligações por interações químicas, como as ligações covalentes.

- Ligações por interações físicas entre moléculas dos diferentes materiais, como as interações entre as moléculas polares;

Entre fibras e matrizes, interface é a região na qual estes materiais transferem as tensões e as deformações uns para os outros, possibilitando a contribuição de ambos para a resistência, fator importante na determinação das propriedades dos denominados compósitos [46-48]. As fibras de coco e juta podem ser modificadas por tratamentos químicos e físicos. Os processos químicos se destinam a ativar a superfície introduzindo compostos reativos para obter fibras com maior extensibilidade devido á remoção parcial de lignina e da hemicelulose.

O tratamento mais recorrente é a imersão das fibras em hidróxido de sódio (NaOH), tratamento alcalino (*método da mercerização*), que visa limpar a superfície da fibra removendo constituintes solúveis em baixíssimas concentrações de álcali [40,46-49]. O tratamento térmico pode resultar em fibras mais rígidas devido ao

aumento da cristalinidade da celulose. A adesão entre as interfaces das células externas de fibras e matriz epóxi é um fator decisivo no comportamento mecânico. A efetividade do tratamento depende de fatores como, concentração, tempo, temperatura e do sistema matriz/fibra [50-52]. Condições adequadas de tratamento asseguram melhores propriedades de tração aos compósitos.

2.9 Compósitos

Desde o início do século o desenvolvimento de materiais poliméricos vem se expandindo, o que pode ser observado no nosso dia a dia, através dos inúmeros bens de consumo que nos cercam, por exemplo: próteses, cascos de barco, isolantes em filtro de sangue, isolantes elétricos, polímeros reforçados com fibras de carbono e vidro etc. Uma grande quantidade de polímeros surgiu do desenvolvimento de novos processos de polimerização.

Entretanto, em determinadas aplicações, podem ser requeridas algumas propriedades finais específicas do material polimérico. Ao invés de desenvolver um novo polímero, que pode ou não ter a propriedade desejada, pesquisas vêm sendo direcionadas para a modificação de polímeros já existentes, através da incorporação de outros materiais que são denominados de cargas (fillers). O resultado dessa mistura é conhecido como *Compósitos Poliméricos* [50-54].

Materiais compostos ou *compósitos* são resultantes da combinação de dois ou mais componentes, que diferem nas propriedades físicas e químicas [54-56]. A finalidade da combinação é prover características específicas para o material resultante, para cada tipo de aplicação desejada. Geralmente, os materiais compósitos são formados pela matriz constituída de um material polimérico de fase contínua e de maior fração volumétrica da mistura, e fase dispersa atuando como reforço, figura 12.

Figura 12. Novos compósitos com material de matriz a base de resinas, empregando-se a tecnologia “filament winding”.

A matriz tem o papel de manter a integridade estrutural do compósito através da ligação simultânea com a fase dispersa em virtude de suas características coesivas e adesivas [55,56]. Sua função é também, transferir o carregamento para a fase dispersa e protegê-la contra o ataque ambiental. A escolha da matriz polimérica dependerá das propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas para uma determinada aplicação, do processo de fabricação escolhido e do custo associado.

É bem conhecido que a compatibilidade (interface) de materiais lignocelulósicos com matrizes poliméricas possui um papel fundamental na determinação das propriedades dos compósitos porque é através desta interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra. Estes materiais possuem grupos hidroxila polares na superfície, devido predominantemente à celulose e à lignina. Estes grupos polares têm grande facilidade em interagir com matrizes poliméricas polares, como no caso de resinas fenólicas, [53-55].

As propriedades dos compósitos podem ser consideradas como uma combinação entre as propriedades da matriz, das fibras e das interfaces entre fibra e matriz. Na avaliação dos desempenhos dos compósitos com fibras, têm sido observados os seguintes parâmetros [56,57]: características dos materiais

componentes, fibras e matriz; geometria das fibras, comprimento e seção transversal; arranjo das fibras; proporção entre os materiais; características da interface dos materiais.

Assim como qualquer material, a escolha da fibra e matriz deve levar em conta as condições de uso, as ações mecânicas atuantes, o ambiente, os agentes potencialmente degradadores, os custos e os benefícios durante a vida útil do material em uso. Os materiais compósitos requerem verificações específicas quanto á compatibilidade entre os materiais componentes, por exemplo, a aderência e estabilidade química. Outro parâmetro importante tem sido a percentagem do volume de fibras dispersas no volume total do compósito, ou simplesmente o teor de fibras geralmente expresso em termos de fração volumétrica.

Usualmente, as fibras possuem características mecânicas superiores às matrizes, portanto, procura-se sempre obter compósitos com o máximo de fibras possível para serem estabelecidos os critérios de desempenho mecânico [58,59]. Um dos fatores que limitam esta maximização são os elevados custos das fibras sintéticas o que faz das fibras naturais polímeros muito úteis para este tipo de aplicação. O uso de fibras naturais celulósicas em compósitos é um mercado bastante promissor, principalmente pelo fato das fibras serem fontes de captação de dióxido de carbono na atmosfera, principal gás do efeito estufa.

A disponibilidade de uma grande variedade de fibras vegetais com propriedades mecânicas bem definidas é um pré-requisito para o seu uso, atuando como reforços em novos materiais. O tipo de processo tecnológico pelo qual a fibra será tratada é determinante para sua boa qualidade, já as propriedades mecânicas determinarão a dureza e a resistência à tração do compósito [60-62].

A utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais não é recente e as primeiras patentes datam da década de sessenta [51]. Nas décadas de 70 e 80, as fibras sintéticas substituíram as fibras vegetais devido ao seu melhor desempenho e aspectos econômicos [51-53]. A partir da década de 90, uma visão mais realista e ambiental dos processos industriais, fez motivar o interesse em fontes renováveis, tais como: fibras e óleos vegetais, principalmente na indústria

automotiva [63]. Combinados aos aspectos ecológicos, existem também os tecnológicos e as vantagens econômicas ao uso destes materiais.

Os polímeros mais usados em compósitos poliméricos são: termoplásticos e termorrígidos ou termofixos. A principal diferença está no comportamento quando aquecidos, isto é, os termoplásticos são capazes de serem moldados várias vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura e depois se solidificarem quando há um decréscimo da mesma [58]. Por outro lado, os termofixos não se tornam fluidos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (reticulação).

Os compósitos com fibras vegetais possuem grande potencial de aplicações estruturais e não estruturais na indústria automotiva. Além dos fatores "ecológicos", o maior incentivo para o uso destes é a redução de custo e do peso dos veículos. Uma das mais importantes características destes materiais é a capacidade de fraturar sob impacto sem soltar lascas [64].Outras vantagens são a estabilidade dimensional e resistência á intempéries ambientais.

Enquanto os *compósitos* são materiais que consistem de, pelo menos, dois ou mais componentes, a matriz e ao agente de reforço, e suas propriedades são definidas pela compatibilidade química e física entre estes constituintes, *blendas* são materiais resultantes da mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros sem que entre estes ocorra interação química [64].

2.9.1 Processamento dos Compósitos

O desenvolvimento e preparação de compósitos compreendem etapas como mistura, impregnação, compactação e moldagem, necessárias para a obtenção da forma final do produto. Dentre estas etapas destacam-se: a aplicação dos materiais nas formas, controle de temperatura e pressão, para permitir a cura das resinas e compactação dos materiais. As principais características do processamento dos compósitos que devem ser observadas nas resinas são o tempo em aberto, à liberação de gases voláteis e a viscosidade.

As características que mais interferem no processo de conformação são o teor de fibras, seu comprimento e sua seção transversal. As variáveis relacionadas ao processo de conformação são a pressão, temperatura e detalhe das formas [65]. Todas essas variáveis devem ser consideradas para a obtenção de um material que atenda às necessidades da aplicação prevista. Diversas questões devem ser consideradas no planejamento da conformação dos compósitos: a formação de bolhas devido à polimerização das resinas, o aprisionamento de ar na mistura quando da aplicação da resina e o acabamento da superfície.

2.9.1.1 Técnicas aplicadas à caracterização de Compósitos e Polímeros

Análise Térmica

A investigação térmica (DSC e TG) tem sido muito utilizada para identificar alterações químicas e físicas de materiais poliméricos, lignocelulósicos entre outros materiais [65-67]. Algumas das alterações físicas que tem sido determinadas por meio de DSC são a cristalização, ponto de fusão, capacidade calorífica, bem como o calor de reação. Já as mudanças químicas estudadas são: polimerização, oxidação, degradação térmica e oxidativas. A termogravimetria é uma técnica utilizada na caracterização do perfil de degradação térmica, ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura. As investigações obtidas são: determinação de umidade, determinação de voláteis, de resíduos, cinética de reação de cura, teor de cinzas, dentre outros. A aplicabilidade desta técnica inclui as áreas alimentícias, engenharias civis, poliméricas, petroquímicas [66,67]. As possibilidades permitidas pela técnica contribuem para um estudo mais detalhado das modificações dos compósitos, análise e investigação das fibras vegetais.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para a observação da microestrutura e morfologia da superfície das fibras tratadas, em seu estado natural e dos compósitos.

Ensaios Mecânicos.

São utilizados com o objetivo de verificar a complexibilidade da interação mecânica entre reforço e a matriz. As propriedades mecânicas de maior interesse são: resistência à tração, impacto, fadiga e abrasão, módulo de elasticidade, dureza e tenacidade à fratura além de compressão e flexão [65]. No ensaio de tração são determinadas as propriedades de resistência á tração uniaxial, módulo de elasticidade e alongamento. A resistência à tração é verificada pela carga aplicada ao material por unidade de área no tempo de ruptura. O alongamento representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração no momento de ruptura, o módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação considerando o regime elástico, onde a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão [67].

3. OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho consistem da preparação e desenvolvimento de novos materiais (compósitos) disponibilizados a partir da utilização de matérias-prima com características naturais e renováveis: Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) e Fibras Naturais de origem vegetal (Coco e Juta), buscando minimizar a produção de resíduos, respeitando assim o meio ambiente.

Os objetivos específicos compreendem:

- Estudo dos efeitos da modificação da superfície da fibra vegetal através de tratamento químico - *mercerização.*
- Caracterização térmica das fibras vegetais no estado natural e após tratamento químico, através de Análise Termogravimétrica em atmosfera inerte (N_2) e ar sintético;
- Análise da estrutura da superfície das fibras e compósitos através de MEV a fim de observar as modificações ocorridas após tratamento químico;
- Investigação do comportamento mecânico a partir do estudo das interfaces dos materiais obtidos.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais: Fibras de Coco e Juta

As fibras de coco natural obtidas de coco verde, com estágio de maturação de 6 a 8 meses, foram fornecidas pela Embrapa, localizada no Campus do Pici - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - Ce. As fibras foram coletadas na forma de fios com comprimento aproximadamente de 15 cm de e 2 mm de espessura. As fibras de Juta foram fornecidas pela Indústria Camargo Correia *S.A*, localizada na cidade de Jaú- São Paulo- SP. As fibras de juta foram recebidas na forma entrelaçada e subseqüentemente cortadas em comprimentos de 40 cm x 35 cm figura 13.

(a) (b)

Figura 13. Fibras de coco (a) e juta (b).

4.2 Reagentes

As soluções de NaOH (Aldrich 99%) e $NaClO/H_2O$ (Vetec 97%) foram preparadas sem nenhum tratamento prévio e utilizadas no tratamento químico e branqueamento das fibras. O LCC foi destilado através de equipamento de destilação em película cadente [68] instalado no LDPP- PADETEC - Campus do Pici UFC Fortaleza – Ce. Formaldeído PA (HCHO) (36.5-38%), Hidróxido de Amônio PA (NH_4OH) (30%), Éter Etílico PA ($C_4H_{10}O$) (99.5%) e Sulfato de Sódio anidro (Na_2SO_4) (99%), todos procedência Vetec, foram utilizados para a preparação da resina. A resina Epóxi (Epikote), obtida pela Indústria e Comércio de Produtos Químicos- Epoxiglass, e DMB 99% Aldrich, foram utilizados no processo de endurecimento da resina.

4.3 Metodologia

4.3.1. Mercerização

As fibras de coco e juta foram previamente tratadas com soluções de NaOH 5% e 10% em intervalos de temperaturas entre 60 - 75 ^{0}C, durante 6 horas, para a remoção parcial de lignina, hemiceluloses e outros resíduos. Após este período, as fibras foram lavadas em água destilada várias vezes para remoção do NaOH da superfície. Ambas as fibras foram secas a temperatura ambiente e acondicionadas a vácuo para evitar umidade.

4.3.2. Modificação superficial através do alvejamento

As fibras de coco e juta, após tratamento prévio, foram imersas em soluções de $NaClO/H_2O$ na proporção estequiométrica 1:1 sob aquecimento controlado (60 ^{0}C) durante 1h. As fibras obtidas apresentaram um intenso branqueamento, sendo em seguida lavadas em água destilada para remoção do excesso de NaClO da superfície, secas a temperatura ambiente e acondicionadas para análise e caracterização.

4.3.3 Síntese do Pré-Polímero do Tipo Resol C/F 1:2

Foi obtido da reação direta entre cardanol e formaldeído, em presença de uma base (NH_4OH) como catalisador, tabela 4.

Tabela 4- Tabela componentes utilizados na preparação do pré – polímero.

Cardanol $C_{15}H_{25\text{-}31}O$	302 g/mol	136,46 g
Formaldeído 37% HCHO	30,03 g/mol 1,083 g/mL	65,9 mL
Amônia 30% NH_40H	0,892 g/mL	11,7 mL

Sob agitação constante e temperatura controlada (80 ^{0}C) misturou-se cardanol e formaldeído em uma razão molar de 1:2 seguido da adição de amônia. A mistura permaneceu sob agitação e refluxo por cerca de 24 horas. Por se tratar de uma reação de policondensação [17], procedeu-se com a extração do mesmo através de funil de separação, utilizando éter etílico como extrator. O objetivo foi eliminação da grande quantidade de água formada durante a reação.

Após extração, procedeu-se a eliminação do solvente via evaporação rotatória e subseqüentemente adicionou-se a mistura remanescente Na_2SO_4 anidro. Após 12 horas, filtrou-se a solução consecutivas vezes utilizando papel de filtro até não se observar nenhuma impureza de sulfato de sódio no meio reacional. A esta etapa foram adicionadas pequenas quantidades de éter etílico para facilitar a filtração devido à alta viscosidade do material. A resina obtida encontrou-se pronta para ser manipulada nas etapas subseqüentes.

4.4 Preparação Compósitos

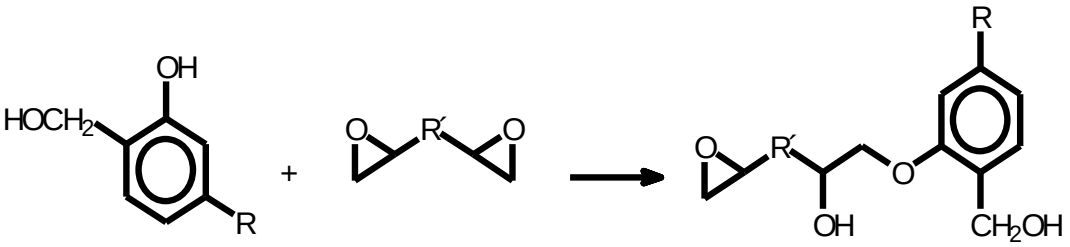
4.4.1 Preparação da Resina

Utilizou-se resina epóxi atuando como agente modificador do pré-polímero, conferindo-lhe maior flexibilidade e adesividade. As resinas epóxi endurecem com o auxilio de um agente reticulador e/ou catalisador (geralmente uma amina) [69-71] melhorando as propriedades termoendurentes do material final. Neste trabalhou utilizou-se o catalisador DMB (uma amina terciária). Misturou-se lentamente o resol, a resina epóxi e DMB para se evitarão máximo a formação de pequenas bolhas, o que é um fator complicador para o processo de impregnação, tabela 5.

Tabela 5- Constituintes da preparação da resina.

Reagentes	Parte em Peso (g)	Massa pesada (g)
Pré-Polímero	93	17,19
Epóxi	100	18,50
DMB (99%)	3	0,5574

Considerando o pré-polímero resol, que contém grupamentos CH_2OH coordenados na posição orto do anel fenólico, o esquema mais apropriado para ilustrar a reação entre resol e a resina epóxi está ilustrado na figura 14. A polimerização se inicia pela abertura do anel epoxídico, com seu átomo de oxigênio ligando-se ao átomo de hidrogênio do grupamento hidroxílico do resol. O grupamento epóxi reage preferencialmente com o grupamento OH aromático comparado aos alifáticos [21,69-71]. O uso da amina (DMB) faz com que o anel epoxídico sofra abertura, mesmo a uma temperatura relativamente baixa.



R= Cadeia alquílica presente nos fenóis do LCC.

Figura 14. Esquema de reação entre resol e resina epóxi.

4.4.2 Impregnação das Fibras (20% Fibra : 80% Resina)

Após a preparação da resina, iniciou-se a impregnação do material sobre as fibras. Primeiramente, encerou-se (cera natural) placas de teflon e posteriormente aplicou-se uma fina camada de resina figura 15a. Em seguida, adicionou-se a juta, figura 15b, e por último uma nova camada de resina e juta foram adicionadas, figuras 15c e 15d respectivamente. A cada camada adicionada, com auxílio de um bastão de vidro, fez-se movimentos contínuos no sentido de uniformizar o material sobre a fibras, eliminando a possível existência de bolhas, permitindo assim um melhor recobrimento.

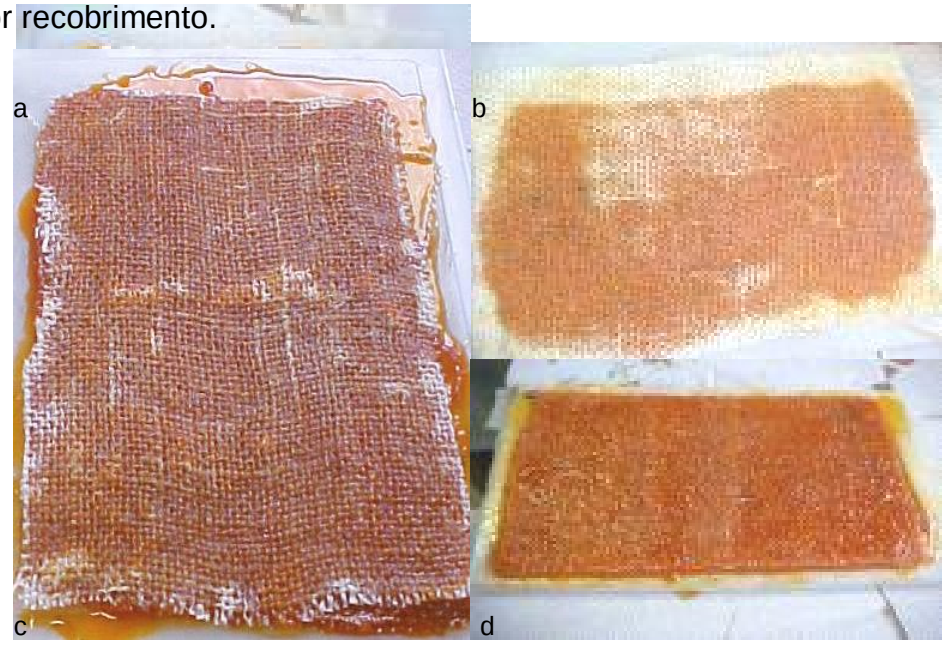


Figura 15. Processos utilizados durante a preparação dos compósitos de juta.

Por último, o material foi recoberto com uma segunda placa de teflon, colocado em mufla acoplado a um sistema de atmosfera inerte, a uma temperatura de 140 ^{0}C por um período de 12 horas, figura 16.

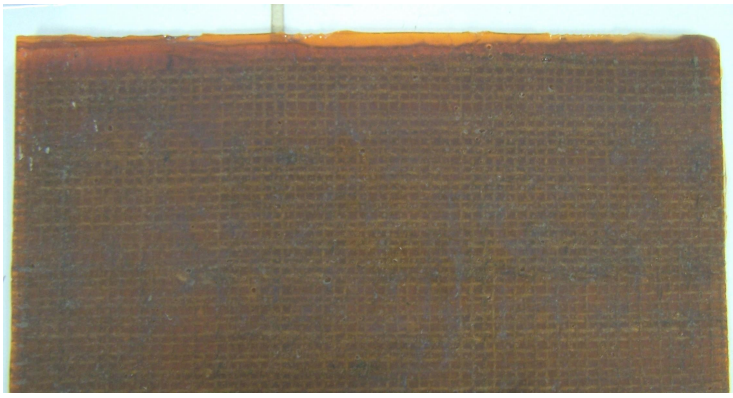


Figura 16. Compósito de juta após cura.

Os compósitos de coco foram preparados de forma análoga, considerando os mesmos percentuais de massa (20% Fibras). Entretanto, por se tratar de fibras curtas e não entrelaçadas, triturou-se parte das fibras (10%) e a outra metade (10%) passou-se em peneira analítica considerando uma seleção dos diâmetros de (50 - 80 µm) para conseguir desta forma, fibras mais uniformizadas na resina e conseqüentemente um material final mais homogêneo. A figura 17 ilustra o compósito de coco obtido.

Figura. 17. Compósitos de coco após cura.

4.5. Métodos Físicos

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias correspondentes às fibras foram obtidas através de um microscópio eletrônico marca DSM 960/Zeiss, modelo DSM 960, com um feixe de elétrons de 20 kV. Sobre as amostras foi depositada uma camada de prata *"sputter couter"* plasma de argônio marca BALZERS modelo 5CD50. Estas micrografias forma realizadas pela Embrapa – USP- São Carlos. As análises microscópicas para os compósitos, foram obtidas em microscópio eletrônico marca DSM 940A, modelo DSM 940, com voltagem de aceleração de 10 KV. Os compósitos foram inicialmente cortados 5 mm, área total de 25 mm^2 e posteriormente metalizados com cobertura de ouro (Emitech K550) Esse experimentos forma realizados em colaboração com a Embrapa – CNPAT- UFC Ceará.

4.5.2. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em equipamento SHIMADZU TGA-50, conduzidas sob atmosfera de nitrogênio e ar (fluxo de 60 cm^3 min^{-1}), na taxa de aquecimento de 10 ^{0}C /min. As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas em equipamento SHIMADZU DSC-50 sob atmosfera de N_2. Foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra em uma faixa de temperatura entre (30 - 800) ^{0}C a uma razão de aquecimento de 10 ^{0}C /min.

4.5.3 Análise de Difração de Raios-X

O equipamento utilizado foi o Siemens D5000, com um tubo de Cu-Ká em 40 kV e 25 mA. Foram utilizados 5s para cada passo de contagem de tempo e uma taxa de 1°/min na escala de 20° a 60° em 2θ. As medidas dielétricas foram obtidas da HP4291A "Material Impedance Analyser", utilizando um programa de aquisição de dados cobrindo uma faixa de 100 Hz a 40 MHz. As fibras de coco e juta foram pulverizadas e seus tamanhos selecionados com auxílio de uma peneira analítica (Ø = 250 μm). O material foi inicialmente compactado em um molde cilíndrico na forma de discos (Ø = 1.5 cm), figura 18, e submetidas a uma pressão de 111 MPa.

Figura 18. Amostras de fibras de juta e coco em forma de disco utilizadas nas medidas dielétricas e de Difração de Raios-X.

Os difratogramas foram determinados pela integração entre as regiões das áreas cristalina (celulose) e amorfa (lignina) sob os picos de difração de raios X, equação1:

$$C\% = \frac{\sum I_C}{\sum (I_C + I_A)} \qquad (1)$$

onde I_c e I_A representam a área total presente no difratograma, cristalina e amorfa respectivamente.

4.5.4. Espectroscopia no Infra-Vermelho

Os espectros no infravermelho foram registrados no espectrofotômetro Perkin Elmer 200. As de fibras amostras previamente secas, foram misturadas em KBr e, após maceração prensadas sob a forma de pastilhas. Para obtenção dos espectros do pré-polimero, preparou-se a amostra em dissolução (0,05%) em C_3H_6O utilizando o mesmo espectrofotômetro.

4.5.5 Ensaios Mecânicos – Compósitos

Os ensaios de tensão para os compósitos foram realizados a temperatura ambiente (25 ^{0}C) em uma máquina de ensaios Emic DL 10000, utilizando o programa Mtest 3.00 figura 19. As velocidades de ensaios foram de 8.0 mm/min, célula de carga de 100 Kgf. As normas ASTM 638 e D3039 descrevem o ensaio de tração [74,75].

(1)

(2)

Figura 19. Equipamento utilizado nos ensaios de tração dos compósitos (1) e corpos de prova padrão (2).

4.5.6 Ensaios Mecânicos – Fibras

Os ensaios de tração foram realizados em 5 corpos de prova para cada amostra em estudo utilizando uma máquina Instron-, Modelo 5569, Os ensaios foram realizados com velocidade de deslocamento das garras igual de 2,0 mm/min, célula de carga de 50N, e comprimento da fibra de aproximadamente 5,4 cm. Utilizou-se uma adaptação da norma D3039 [72]. As fibras foram posicionadas com adesivo epóxi em um retângulo de cartolina contendo uma janela central de 5,5 cm de comprimento e 2,0 cm de largura figura 20. As fibras passaram por um processo de desfibrilamento e seus fios (10 fios) de foram submetidas ao ensaio de tração.

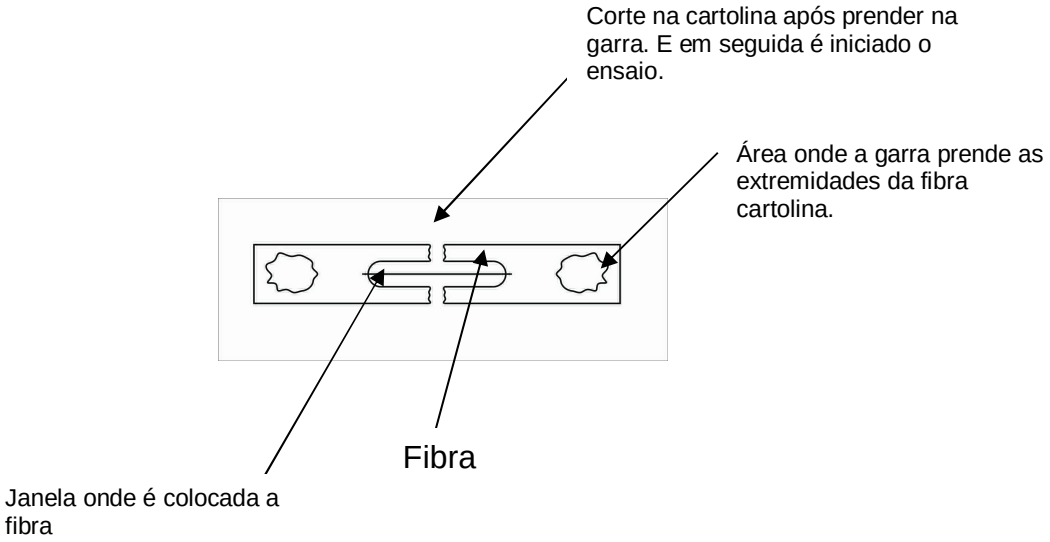


Figura 20. Esquema realizado para os ensaios de tração das fibras.

4.5.7 Estudo Reológico

A medida da viscosidade de materiais consiste de uma análise não destrutiva que mede a deformação do material em função de uma solicitação mecânica. O comportamento reológico utilizado nas medidas de viscosidade do LCC, pré-polímero e resina com epóxi foi avaliado em um reômetro Brookfield Modelo DV III a temperatura de 61 ^{0}C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito do tratamento alcalino nas fibras vegetais

A estrutura e natureza da interface fibra-matriz desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos, por que é através desta interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra [57]. O método da modificação superficial empregado neste trabalho foi o da mercerização [69-73]. Fibras vegetais como coco e juta apresentaram ótimos desempenhos mecânicos e físicos após terem sido submetidas a tratamento químico a partir de soluções básicas (NaOH), com intervalos de concentrações entre 2-10% m/V [69-73].

Desta maneira, manteve-se nos procedimentos experimentais, concentrações de 5 e 10% de NaOH e temperatura de 75 ^{0}C durante 6 horas, como os parâmetros pré–selecionados para tratamento, uma vez que a concentrações superiores de NaOH 15% e temperaturas acima 90 ^{0}C ocorreu desfibramento, principalmente nas fibras de coco, por apresentarem altos teores de lignina [26]. O tratamento alcalino e o alvejamento causaram modificações na superfície das fibras de juta e coco, permitindo a exposição da camada de lignina que protege a fibra ativando sua superfície.

De acordo com a literatura [46, 69-73], a modificação química acarreta a remoção parcial de hemicelulose, lignina, resíduos, graxas solúveis em meio alcalino. Observando os resultados de perda de massa após tratamento químico, tabela 6, pode-se verificar uma redução média significativa para as fibras de coco (52 %) em comparação as de juta (27 %). Estes resultados podem ser justificados levando-se em consideração a maior solubilidade das fibras de coco em meio alcalino devido a maior concentração de lignina [37-40] contida nestas fibras (41-45 %) [28] Em meio alcalino, a desprotonação da hidroxila fenólica ativa o ataque do eletrófilo [74-76] e os grupos hidroximetila são introduzidos na macromolécula de lignina, resultando no aumento da reatividade da mesma.

Tabela 6. Quantidade em massa de fibras de coco e juta antes a após tratamento químico.

Fibras	Massa antes do tratamento	Massa após tratamento NaOH 5% - NaOH 10%	
Coco natural	44,8 g	19,66 g	
	40,5 g		20,4 g
Juta natural	36,75	27,82 g	
	34,8		24,31 g

A importância de um pré-tratamento em fibras vegetais deve-se à maior estabilização das ligações matriz-fibra, proporcionando uma melhor adesão das fibras à resina [77,78]. As condições de tratamento como temperatura, tempo e concentração das soluções influenciam diretamente nas propriedades eficientes dos compósitos. São vários os exemplos na literatura [26,55,78] que reportam a intensificação da interface agente de reforço/matriz utilizando a mercerização como o tratamento químico mais adequado para materiais lignocelulósicos. As figuras 21 e 22 ilustram o comportamento das fibras de coco e juta, após mercerização.

Figura 21. Fibras de Coco após tratamento químico.

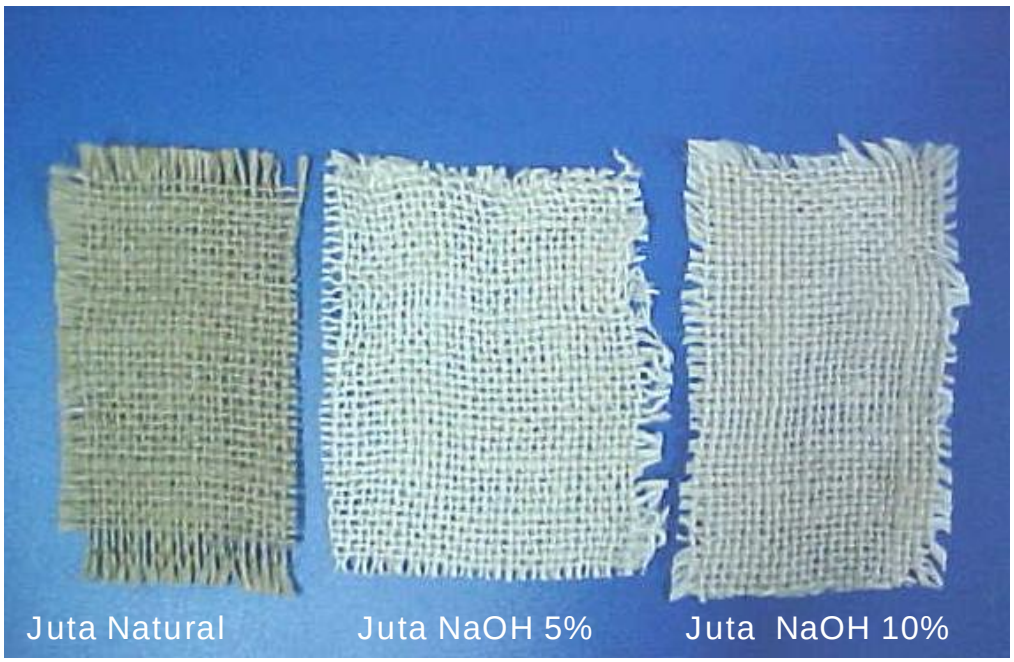


Figura 22. Fibras de Juta após tratamento químico.

5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de fibras de coco natural apresentam superfície com presença de poros e outros constituintes como resíduos vegetais e ceras (figura 23). As fibrilas estão encobertas por uma camada de material denominado de cutícula, identificado como cera de origem alifática [69], de natureza incompatível com a maioria dos polímeros no que se refere aos processos de adesão sendo responsável pelo recobrimento da fibra natural. A figura 24 apresenta a micrografia de fibras de coco após lavagem com água, com a remoção de parte das impurezas superficiais.

A micrografia da superfície das fibras submetidas a tratamento alcalino com NaOH 5%, figura 25, removeu parcialmente a camada de cutícula, deixando as fibrilas e as marcas globulares (cavidades) mais expostas. Percebeu-se também uma estrutura mais áspera e rugosa. A fibra de coco submetida ao tratamento alcalino com NaOH 10%, figura 26, mostrou um resultado mais efetivo no lixiviamento da camada de cutícula e remoção de material. Cavidades foram produzidas na superfície das fibras como resultado desta remoção, deixando-as mais rugosas, o que possivelmente facilitará a aderência com a matriz no compósito

a ser formado. Pode-se observar que sob estas condições, a camada mais externa das fibras foi eliminada, revelando a estrutura fibrilar interna. Este aspecto por si só mostrou que o tratamento foi mais efetivo, pois, conforme observado ao se comparar às micrografias 25 e 26, ocorreu um aumento da área superficial, o que pode contribuir para intensificar a resistência da interface dos seus compósitos. Comportamento similar foi observado por Geethmma [40] quando da investigação de compósitos de borracha natural suportados em fibras de coco após o efeito de tratamento químico em meio alcalino.

A perda da camada superficial ocorre pela quebra das ligações que unem as cadeias poliméricas presentes na estrutura da lignina e hemicelulose devido à sensibilidade ao tratamento alcalino, tornando desta forma a superfície da fibra mais rugosa [40,46,79]. Espera-se, portanto que com este resultado, ocorra uma maior interação destas fibras com a matriz na preparação dos compósitos.

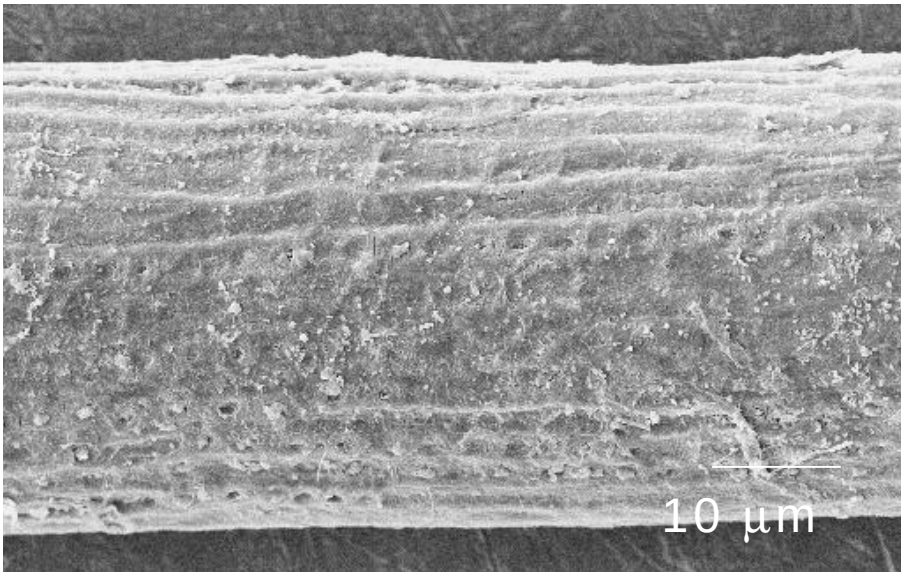


Figura 23. Micrografia de Coco Natural (500X).

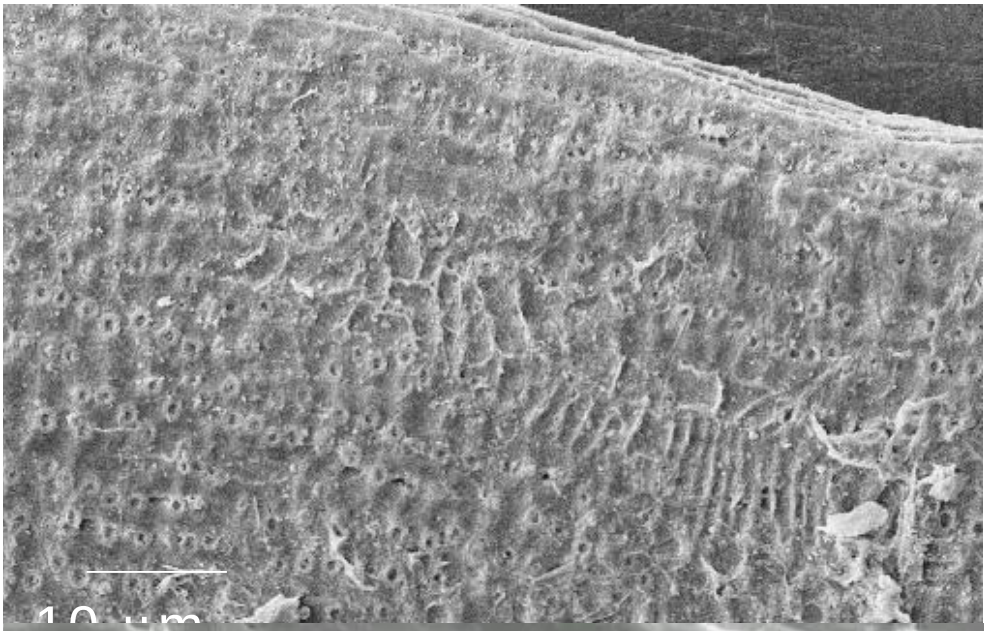


Figura 24. Micrografia da fibra de coco após lavagem com água (500X).

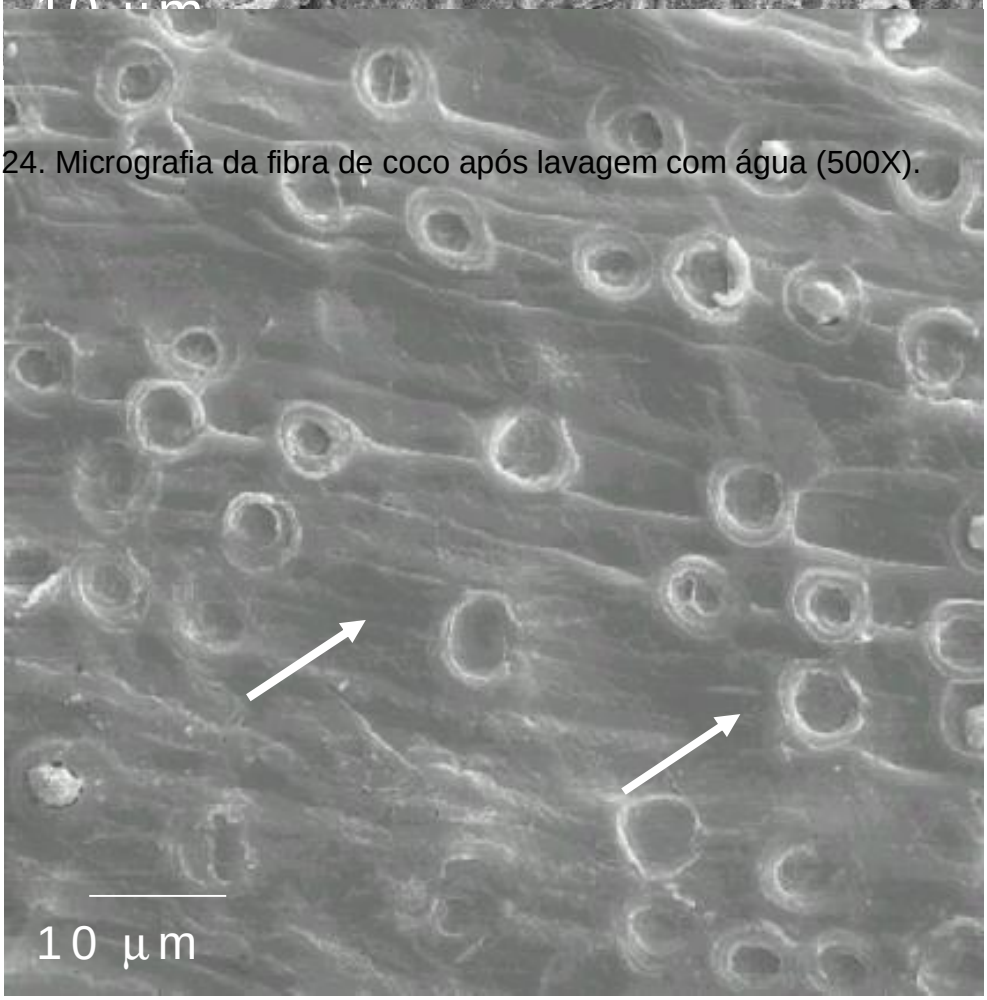


Figura 25. Micrografia da fibra de coco após tratamento com NaOH 5% (500X).

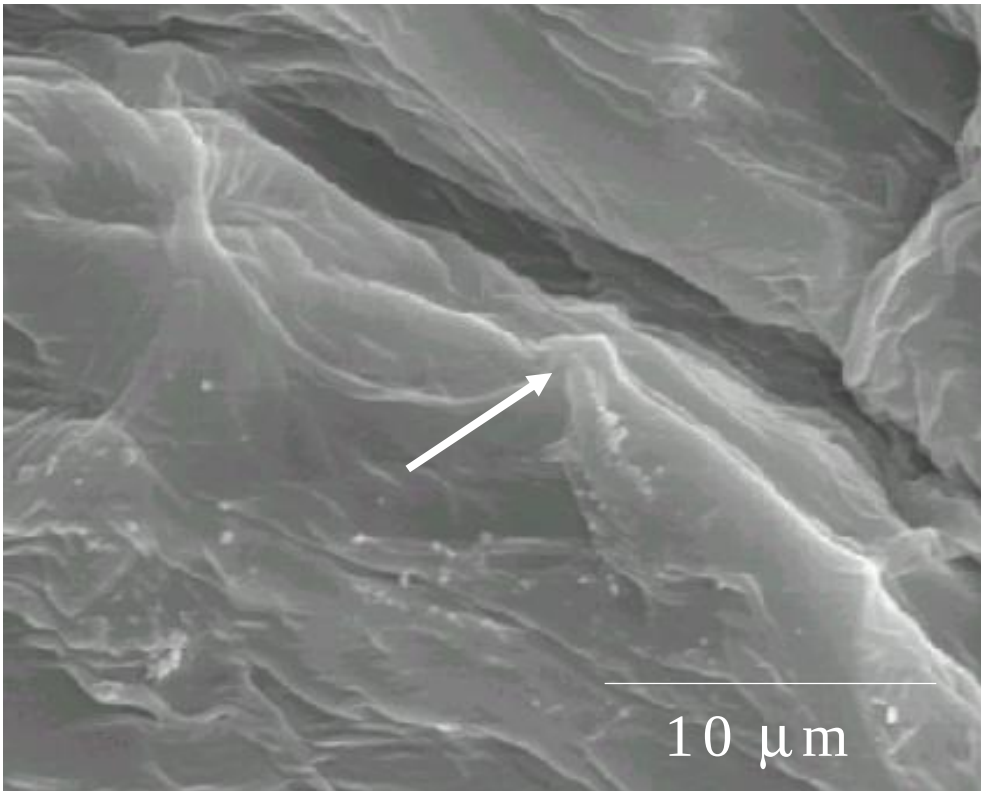


Figura 26. Micrografia da fibra de coco após tratamento com NaOH 10% (500X).

A análise da superfície das fibras de juta natural, figura 27, apresentou uma estrutura mais regular e homogênea. Após lavagem com água, figura 28, aparentemente não ocorreu modificações significativas com relação à remoção de impurezas superficiais. A figura 29 ilustra a região superficial após tratamento com NaOH 5%, onde foi possível perceber claramente uma intensa remoção dos componentes não celulósicos da fibra.

Em contrapartida, a micrografia das fibras tratadas com NaOH 10%, figura 30, exibiu uma considerável modificação superficial, com profundas separações interfibrilares, causadas pela redução de hemicelulose, lignina e outros constituintes. A diminuição da densidade linear tornou-as bem separadas e dispersas. Estes resultados também foram observados por Sarkar [73] e colaboradores avaliando os efeitos do tratamento químico (NaOH 1, 2 e 8 %) em fibras de juta na investigação das propriedades de compósitos com matriz de vinil éster.

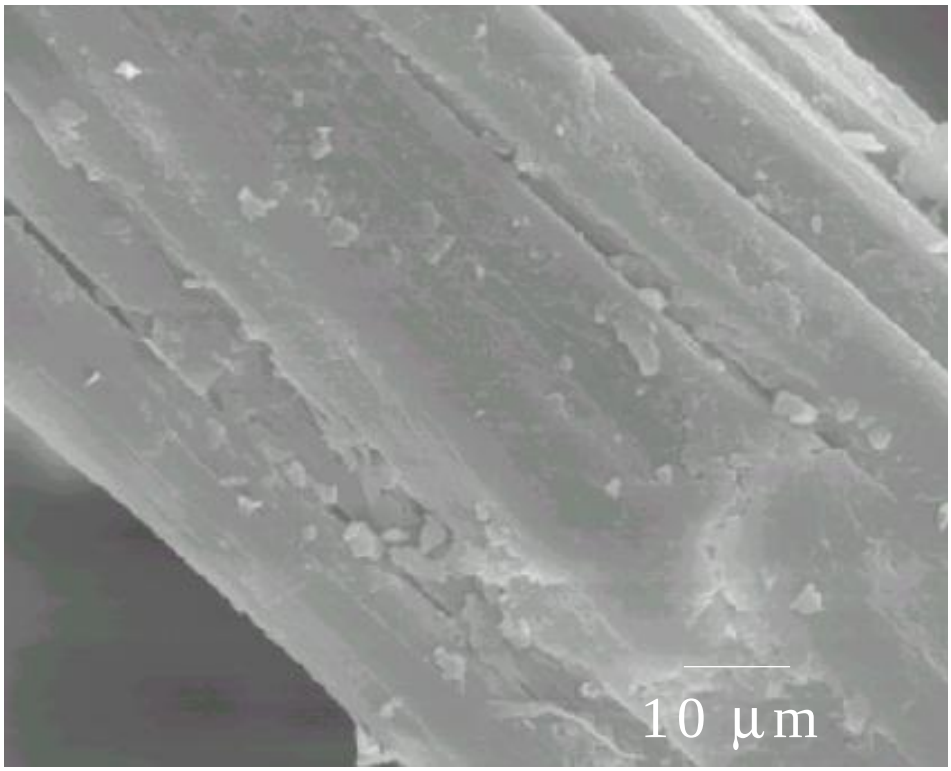


Figura 27. Micrografia da fibra de juta natural (1000X).

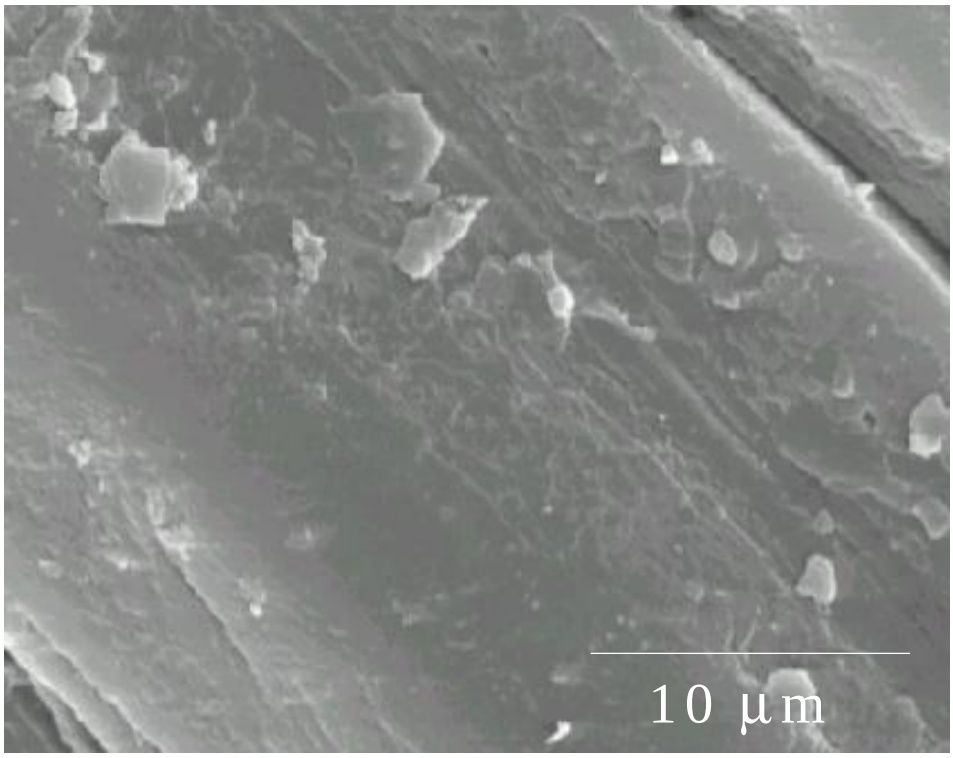


Figura 28. Micrografia da fibra de juta após lavagem com água (1000X).

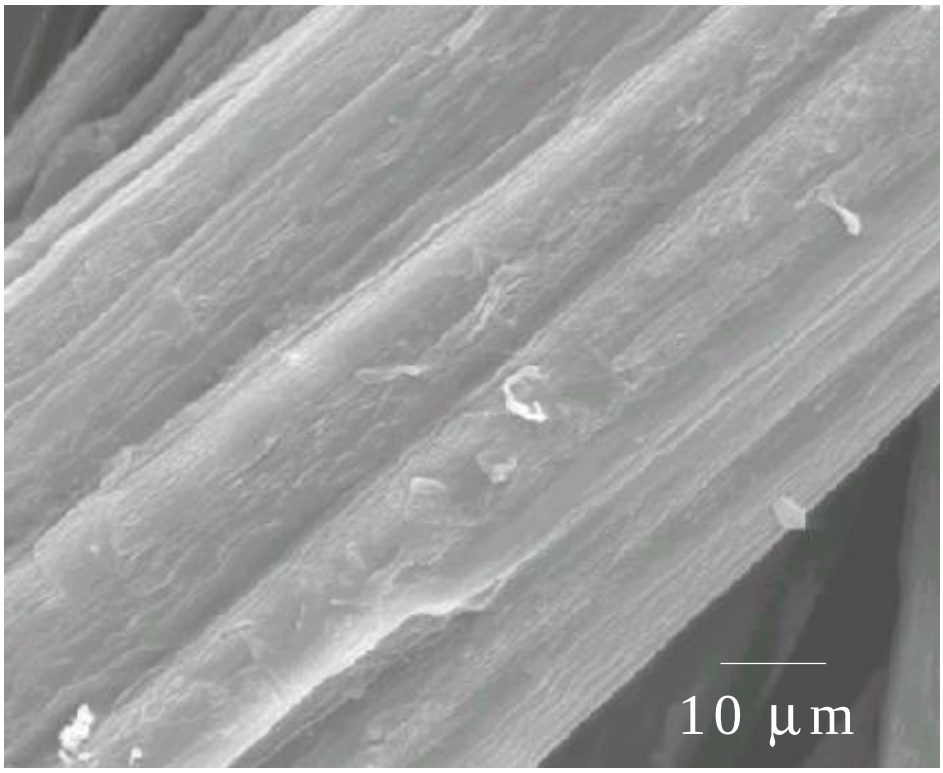


Figura 29. Micrografia de fibra de Juta NaOH 5% (1000X).

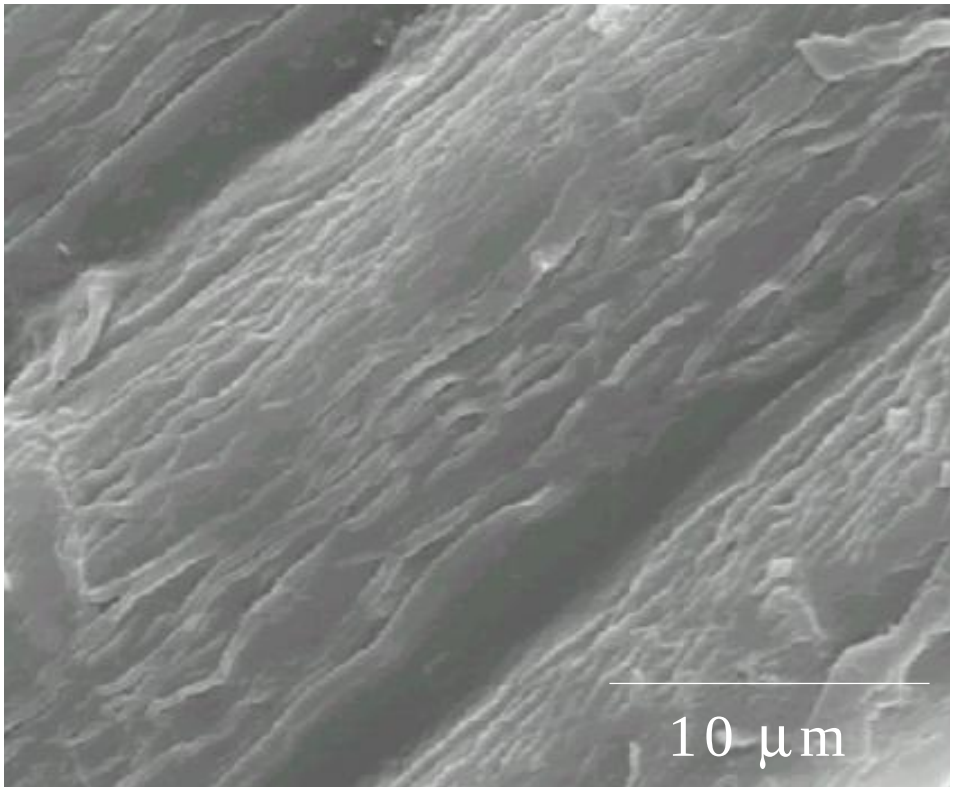


Figura 30. Micrografia de fibras de Juta NaOH 10% (1000X).

A tabela 7 apresenta a variação média nos diâmetros das fibras após tratamento, estimada a partir de um conjunto de aproximadamente 100 fibras medidas em suas extremidades.

Tabela 7. Resultado da análise do diâmetro das fibras.

Fibras	Diâmetro (μm)	Aumento
Coco Natural	136	500X
Coco lavada em água	128	500X
Coco NaOH 5%	106	500X
Coco NaOH 10%	109	500X
Juta Natural	81	1000X
Juta lavada em água	80	1000X
Juta NaOH 5%	52	1000X
Juta NaOH 10%	42	1000X

A menor redução do diâmetro mostrado para as fibras de coco (19 %) pode ser justificado pelo aumento da rugosidade após remoção de lignina pelo tratamento químico. Conforme constatado nos resultados micrográficos, os efeitos da rugosidade após tratamento, somado ao fato destas fibras possuírem cavidades globulares interfibrilares, fazem com que, mesmo ocorrendo uma redução no diâmetro das fibras após o tratamento, estas apresentaram uma menor redução comparada às fibras de juta.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas, figura 31, apresentaram alterações nas intensidades dos picos e foram determinados pela deconvolução entre as regiões cristalina e amorfa. Os principais planos de difração foram observados nas direções 002 e 101 (índices de Muller) com ângulos de 22,46 ^{0} e 16,7 ^{0} ,característicos da celulose [79,80].

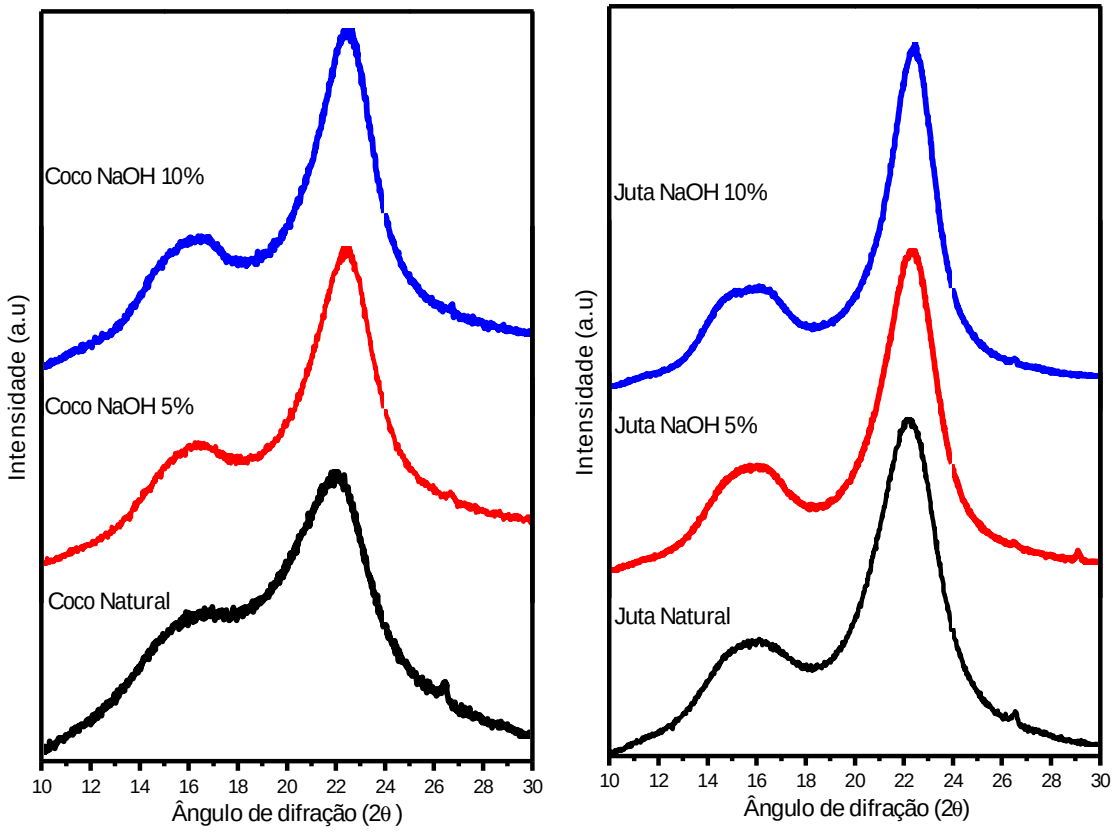


Figura 31. Difratogramas de raios X das fibras de coco e juta.

Em concordância com os resultados obtidos nas micrografias, o tratamento químico promoveu modificações na superfície das fibras pela remoção parcial de seus constituintes. A remoção de lignina (caracterizada por sua elevada solubilidade em soluções alcalinas), que se da por reações de desprotonação das hidroxilas presentes em sua estrutura (unidades de fenil propano) [77], juntamente com a celulose, tornam-se os principais constituintes na verificação da cristalinidade, diâmetro e densidade das fibras; uma vez que os índices de cristalinidade são fornecidos pela razão entre as áreas amorfas e cristalinas das fibras.

A tabela 8 apresenta os valores (%) dos índices de cristalinidade calculados para as fibras no estado natural e após tratamento químico.

Tabela 8. Resultados dos índices de cristalinidade para as fibras de coco e juta.

Amostras	Cristalinidade (%)
Coco Natural	33,74%
Coco NaOH 5%	40,94%
Coco NaOH 10%	41,41%
Juta Natural	55,31%
Juta NaOH 5%	54,19%
Juta NaOH 10%	56,38%

Observa-se através dos dados da tabela 8 que ocorreu um aumento do índice de cristalinidade para as fibras de coco e juta após o tratamento químico. As fibras de juta apresentaram índice de cristalinidade (Ic) maior em relação às de coco justificado pelo maior conteúdo de celulose. O grau de cristalinidade em fibras lignocelulósicas está relacionado às características da estrutura da celulose [81].

A variação global do Ic após tratamento químico das fibras de coco foi estimada em 7,7 % em relação à obtida pelas de juta 1,1 %. Os índices foram calculados através da separação e integração das áreas amorfas que correspondem à lignina e cristalina que corresponde à celulose. Esperava-se um maior aumento da variação do índice de cristalinidade para as fibras de juta, já que estas possuem um maior percentual de celulose.

Tenta-se explicar estes resultados em função dos conteúdos de lignina e celulose presentes na constituição destas fibras. A redução da lignina, após tratamento químico, favoreceu o aumento da ordem de cristalinidade, medido pela deconvolução das áreas dos picos nos espectros, ou seja, o tratamento acarretou na remoção da alta concentração de lignina nas fibras de coco, expondo mais efetivamente suas estruturas celulósicas e, portanto refletindo numa maior cristalinidade. Esses resultados podem ser comprovados na tabela 8, onde se

observou um acréscimo de cerca de 22 % no Ic das fibras de coco após tratamento químico comparada aquelas no estado natural.

Outro fator importante a ser considerado foi o preparo das amostras de coco. Devido à heterogeneidade do tamanho de suas fibras, a seleção destas permitiu um maior envolvimento durante o processo de compactação, favorecendo o empacotamento entre as superfícies das fibras e uma maior organização estrutural das cadeias lineares da celulose [26]. Quanto mais eficaz o empacotamento das cadeias de celulose maior será o índice de cristalinidade.

5.4 Medidas Dielétricas

As principais propriedades elétricas medidas para as fibras de coco e juta foram a Permissividade (K), Perda Dielétrica (D) e Condutividade Dielétrica (ó) na freqüência de 1 kHz. A tabela 9 resume os resultados obtidos destas constantes.

Tabela 9. Dados de Permissividade (K), Perda Dielétrica (D) e Condutividade Dielétrica (ó) dos discos obtidos das fibras.

		1 kHz		
Amostras	Espessura Total (µm)	K	D	ó ($Ù^{-1}.m^{-1}$).10^{-7}
Juta Natural	559	46,59	0,77	2,82
Juta NaOH 5%	694	6,89	0,111	1,54
Juta NaOH 10%	1094	23,76	0,110	1,49
Coco Natural	480	158,41	0,630	0,51
Coco NaOH 5%	640	45,35	0,568	1,64
Coco NaOH 10%	1095	25,03	0,429	2,66

A permissividade mede a capacidade de polarização da amostra quando submetida a um campo elétrico [20,84]. A quantidade de polarização depende da estrutura do material. A polarização constitui-se de sólidos polares, cristalinos e amorfos, nos quais encontramos a polarização dipolar, derivada da existência de grupos polares na molécula, que sofrem acentuada influência da ação de campos externos e que introduzem no sólido uma agitação térmica.

Um bom exemplo desses grupos é a celulose, devido à presença de hidroxilas em sua estrutura. Após o tratamento químico, as fibras mostraram uma diminuição dos valores de permissividade comparadas as do seu estado natural, o que pode ser explicado pela variação relativa dos constituintes das fibras, responsáveis pelos efeitos de polarização. A figura 32 mostra o perfil da Permissividade (K) para as fibras de juta e coco na faixa de freqüência investigada.

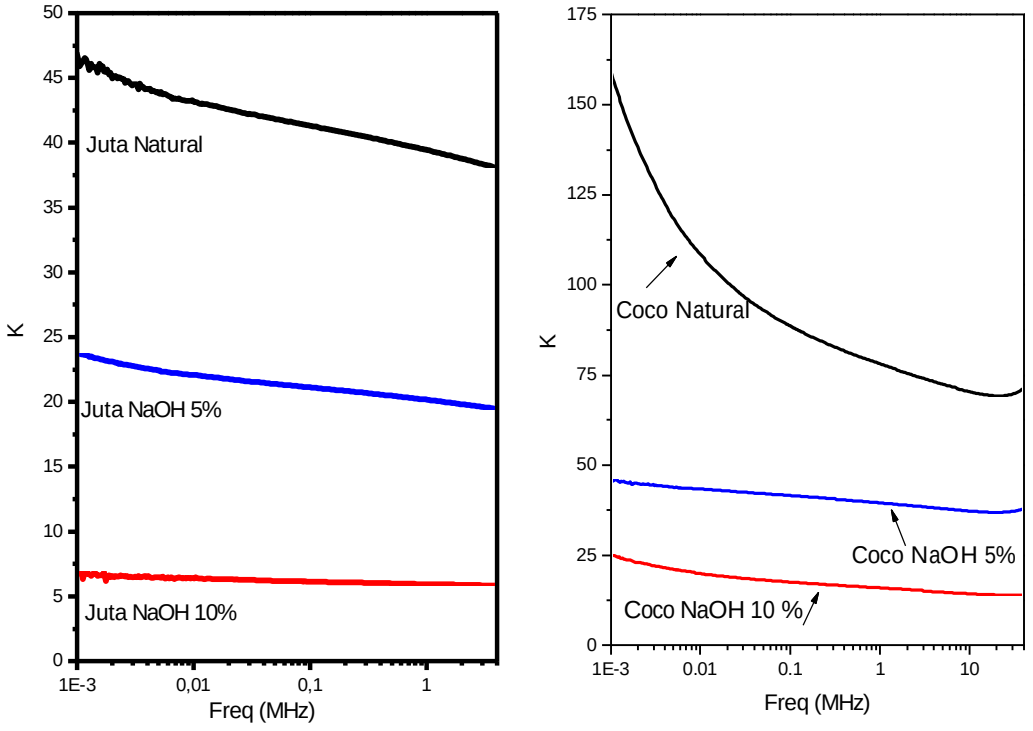


Figura 32. Permissividade das fibras de Juta e Coco.

A perda dielétrica (fator de perda) caracteriza-se pela perda de energia devido ao trabalho realizado por um campo externo com orientação específica, sobre a estrutura de um material com orientação diferente. Esse consumo de energia se apresenta sob a forma de calor. Então, as perdas dielétricas em isolantes sólidos são determinadas pelo tipo de polarização, de estrutura do sólido (cristalino, amorfo) e do material sob o ponto de vista químico (inorgânico, orgânico) [84].

Em substâncias sólidas orgânicas polares, como por exemplo, fibras naturais e sintéticas, fibras de celulose, seda natural, resinas sintéticas e outros, a variação nos valores de perda é conseqüência da variação no sistema cristalino e na composição da amostra. A figura 33 ilustra as modificações na perda dielétrica nas fibras após o tratamento químico.

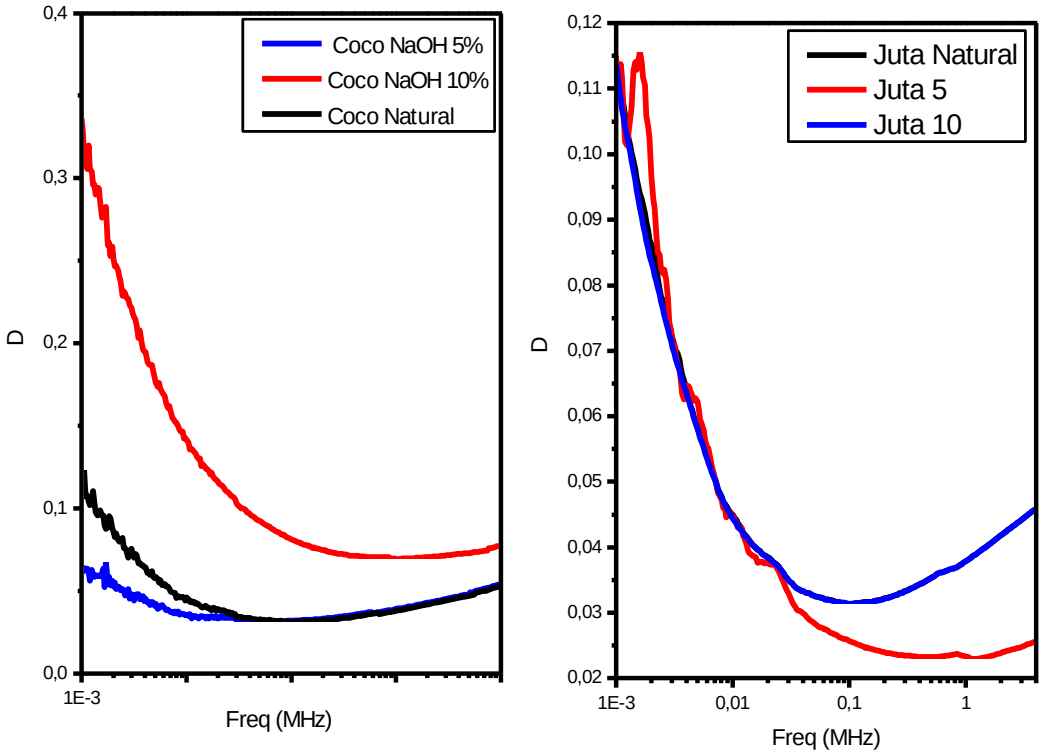


Figura 33. Perda dielétrica das fibras de Coco e Juta.

A condutividade elétrica é uma propriedade que certos materiais apresentam em conduzir corrente elétrica quando submetidos a um campo elétrico. A condutividade será menor quanto menos polar for o isolante [83]. Considerando a natureza dielétrica desses materiais, os valores de condutividade obtidos foram baixos (10^{-7} Ω^{-1} m^{-1}) e estão de acordo com a ordem de grandeza esperada para materiais isolantes [54], como por exemplo, o nylon (10^{-9} Ω^{-1} m^{-1}) e. polietileno (10^{-4} Ω^{-1} m^{-1}) [84].

Nas fibras vegetais, a predominância das ligações covalentes intramoleculares limita a condução elétrica aumentando o potencial dielétrico (isolante). A condutividade também depende da estrutura superficial que fica retida sobre o isolante e do acabamento da superfície, ou seja, quanto melhor e mais limpo for o acabamento na superfície da amostra, maior será sua condutividade [84]. Essas afirmações podem justificar o aumento da condutividade observada para as fibras de coco após tratamento químico. Nesse caso, em função da pré-seleção das fibras, obteve-se um melhor empacotamento, que pode ter facilitado a polarização quando submetidas ao campo elétrico.

O mesmo procedimento não pode ser realizado para as fibras de juta, pois nestes casos ocorreu a desfibração dos fios quando submetidos à maceração. Os resultados das condutividades dielétricas, figura 34, podem ser explicados pela melhor organização molecular dos constituintes (empacotamento) que pode ter facilitado a polarização quando estas amostras foram submetidas ao campo elétrico. Os resultados para as fibras de juta apresentaram um perfil semelhante com relação à variação de freqüência.

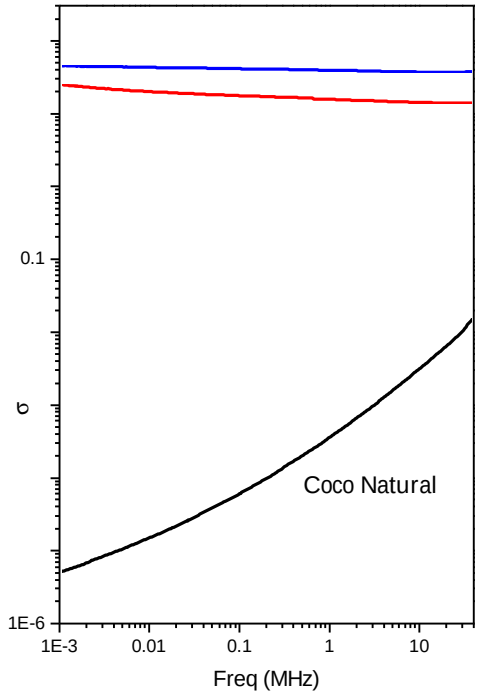

0.1
σ
1E-6
1E-3
0.01
0.1
1
10
Freq (MHz)
Coco Natural

Tabela 10. Propriedades mecânicas de fibras naturais e de fibras convencionais usadas como reforço.

Fibra	Elongamento a ruptura (%)	Resistência na ruptura (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Coco Natural	19,9 ± 7,8	0,11 ± 0,02	2,2 ± 0,98
Coco tratado com NaOH 5%	19,2 ± 6,5	0,15 ± 0,04	2,4 ± 0,6
Coco tratado com NaOH 10%	21,7 ± 5,8	0,14 ± 0,06	2,6 ± 2,4
Juta Natural	8,2 ± 0,8	0,3 ± 0,01	13,4 ± 2,5
Juta tratada com NaOH 5%	6,9 ± 1,4	0,3 ± 0,04	14,8 ± 3,4
Juta tratada com NaOH 10%	7,8 ± 1,5	0,2 ± 0,04	15,2 ± 1,4

A elongação corresponde ao aumento percentual do comprimento da amostra sob tração no momento de ruptura e cresce com o aumento do ângulo microfibrillar [40] (ângulos observados entre as fibrilas). De acordo com a tabela 10 foram observados valores maiores de elongamento à ruptura para as fibras de coco, justificado pelo menor percentual intrínseco de celulose [26] nestas fibras (valor médio de 40 %) e conseqüentemente maiores valores de ângulos microfibrilares. Dentre as fibras naturais, as de coco são as que possuem os maiores valores de ângulos microfibrilares (41-45 ^{0}) [40].

Observou-se também que com o aumento da basicidade no tratamento químico de fibras de coco ocorreu um ligeiro acréscimo no elongamento à ruptura, justificado pelo baixo percentual de lignina (43 %) [26] nesta fibra, que lhe confere características de dureza. Para as fibras de juta, cuja quantidade de celulose é cerca de 60% superior às de coco, observou-se valores de elongamento à ruptura inferiores, conseqüência dos baixos ângulos microfibrilares existentes (8 ^{0}).

Considerando os baixos percentuais de lignina que constituem esta fibra (12,5 %) [26] é de se esperar que o tratamento químico pouco interfira nos resultados de elongamento.

Com relação à resistência na ruptura, ou seja, a carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura, as fibras de juta apresentaram valores superiores que são justificados pelas características de resistência proporcionada pelo alto percentual de celulose que constitui esta fibra (66,7 %) [26]. Quanto ao módulo de elasticidade, razão entre tensão *versus* deformação, que mede a rigidez do material como resultado das forças intermoleculares destes, os valores médios obtidos, considerando o conjunto de 10 fios testados, mostraram que as fibras de juta possuem maior elasticidade, especialmente após tratamento com NaOH 5%, figura 35, enquanto que para as de coco, os melhores resultados indicaram as fibras tratadas com NaOH 10 %, figura 36.

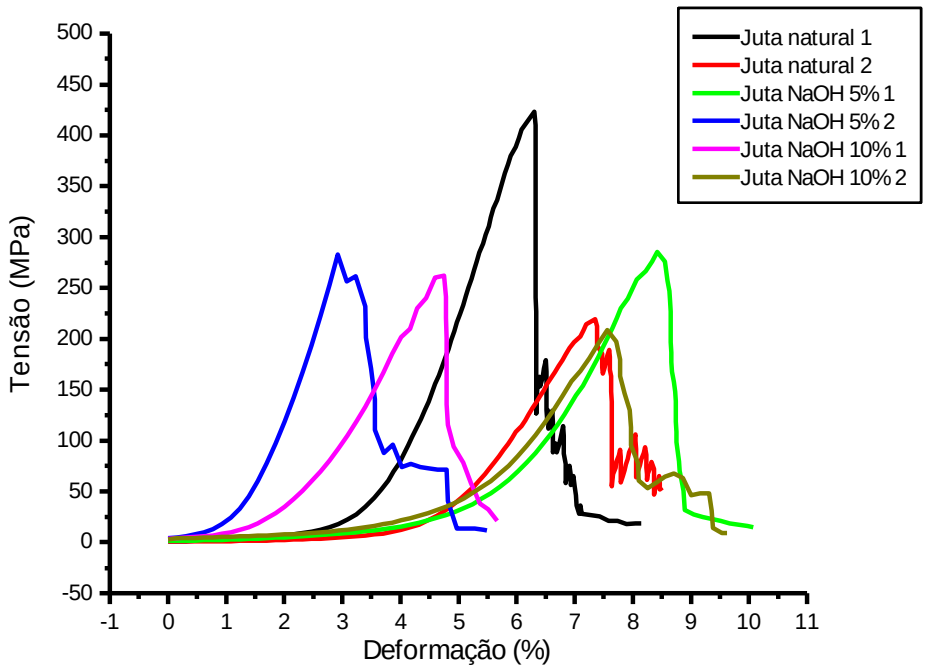


Figura 35. Curvas de tração *versus* deformação de fibras de juta natural e após tratamento químico.

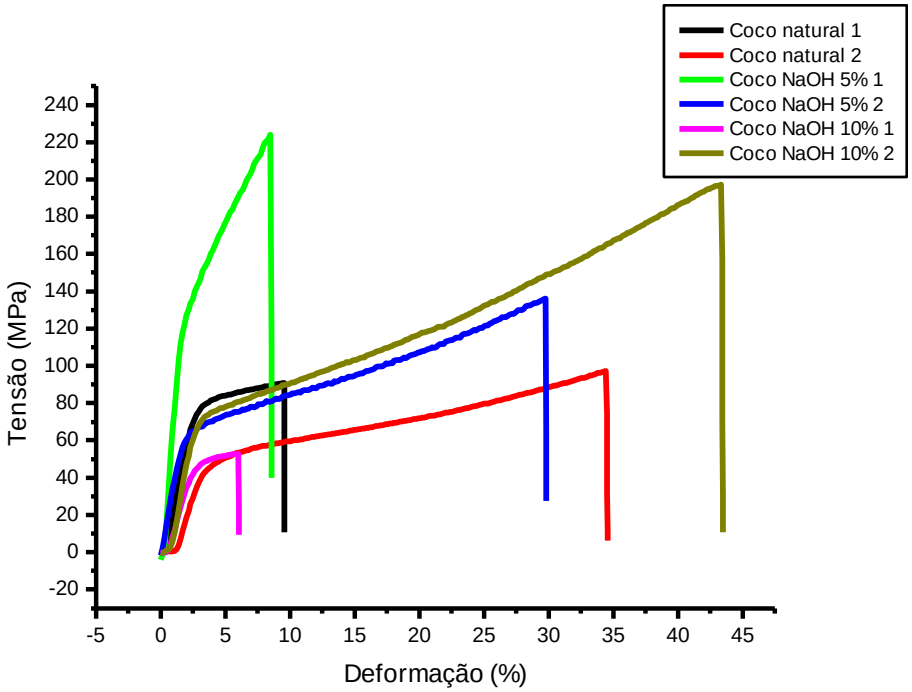


Figura 36. Curvas de tração *versus* deformação de fibras de coco natural e após tratamento químico.

Os resultados obtidos nestes ensaios mostraram-se concordantes com análogos na literatura [85], ou seja, após o tratamento, ocorreu uma modificação das propriedades mecânicas. Os resultados de DRX também reforçam o comportamento apresentado na tabela 10, onde foi observado um aumento na cristalinidade da fibra de juta após tratamento químico, gerando uma maior resistência no material em função do alto percentual de celulose [84]. Entende-se, portanto, que as propriedades mecânicas das fibras estão relacionadas não apenas a composição química, mas também à sua estrutura interna. Sua utilização em compósitos afeta diretamente a densidade do material, o potencial de alongamento, bem como a variação da performance da interação fibra-matriz.

5.6 Análise Termogravimétrica

Observando as curvas termogravimétricas para as fibras de juta, em atmosfera inerte-N_2 e oxidativa (figuras 37 e 38 respectivamente), verificou-se que, em ambas as condições experimentais, o tratamento químico melhorou a estabilidade térmica dos processos de perda de massa, ou seja, pode-se observar um aumento da temperatura inicial de degradação (226 ^{o}C e 228 ^{O}C) nas amostras tratadas com juta NaOH 5 % e 10% em relação à fibra no seu estado natural (218 ^{o}C). Para todos os termogramas da figura 37 verificou-se um primeiro processo (estágio) com perda de massa de 7 a 10 %, associado à umidade presente nas fibras.

Um segundo processo, com uma característica de decomposição mais lenta, ocorreu no intervalo entre 200 a 400 ^{o}C, com perda de massa de 33 % (juta natural), 34 % (juta tratada 5 %) e 38 % (juta tratada 10%), atribuída aos processos de despolimerização (quebra das ligações glicosídicas) e degradação da celulose [48]. Se compararmos os termogramas para a fibra tratada com 5 e 10 %, podemos verificar que muito embora o aumento na basicidade tenha gerado um pequeno acréscimo na temperatura inicial de pirólise (de 226 para 228 ^{o}C) também nestas condições houve uma maior perda de massa, o que nos leva a induzir que, sob as condições experimentais, o melhor tratamento químico foi aquele empregando NaOH 5%. Essa observação pode ser reforçada se associarmos a razão de degradação da celulose em função da cristalinidade [86], ou seja, como verificado anteriormente, as fibras de juta tratadas com NaOH 10 % apresentaram maior grau de cristalinidade, o que acarreta numa maior quantidade de resíduos no processo de degradação, o que justificaria a maior perda de massa observada para esse tratamento.

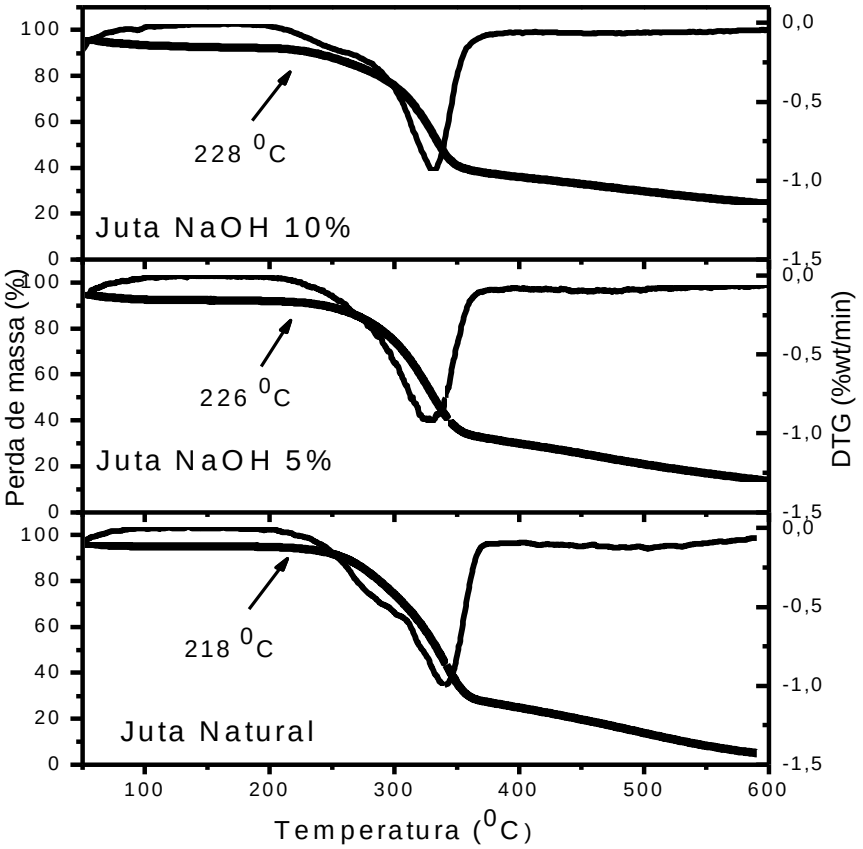


Figura 37. Análise Termogravimétrica TG/DTG de fibras de juta atmosfera inerte.

De maneira análoga ao processo em atmosfera inerte, a degradação térmica das fibras de juta em ar sintético apresentou perdas de massa a temperaturas mais altas (261 e 271 ^oC) comparadas a natural (256 ^oC) e em relação às observadas sob atmosfera inerte, o que ilustra um comportamento oxidativo mais efetivo nestas condições experimentais, figura 38. A presença de oxigênio permite a continuidade do processo de pirólise com aumento de rendimentos (juta natural 86 %; tratada com NaOH 5 % foi de 90 % e tratada com NaOH 10 % foi de 92 %).

Sob estas condições experimentais também foi observado o mesmo estágio de degradação que nos anteriores. Porém, um terceiro que não havia sido visto em atmosfera inerte (aparece a temperaturas superiores a 400 ^oC) foi relacionado à decomposição e pirólise final de produtos menores como anidroglucose, hemiceluloses dentre outros [87]. Esses processos de degradação se sobrepõem em atmosfera inerte mas se separam em atmosfera oxidativa. A

literatura [88] reporta que a proporção relativa dos produtos varia em função da temperatura, do processo e do tipo de equipamento empregado e ocorrem a intervalos de temperaturas entre 400 a 1000 ^{o}C.

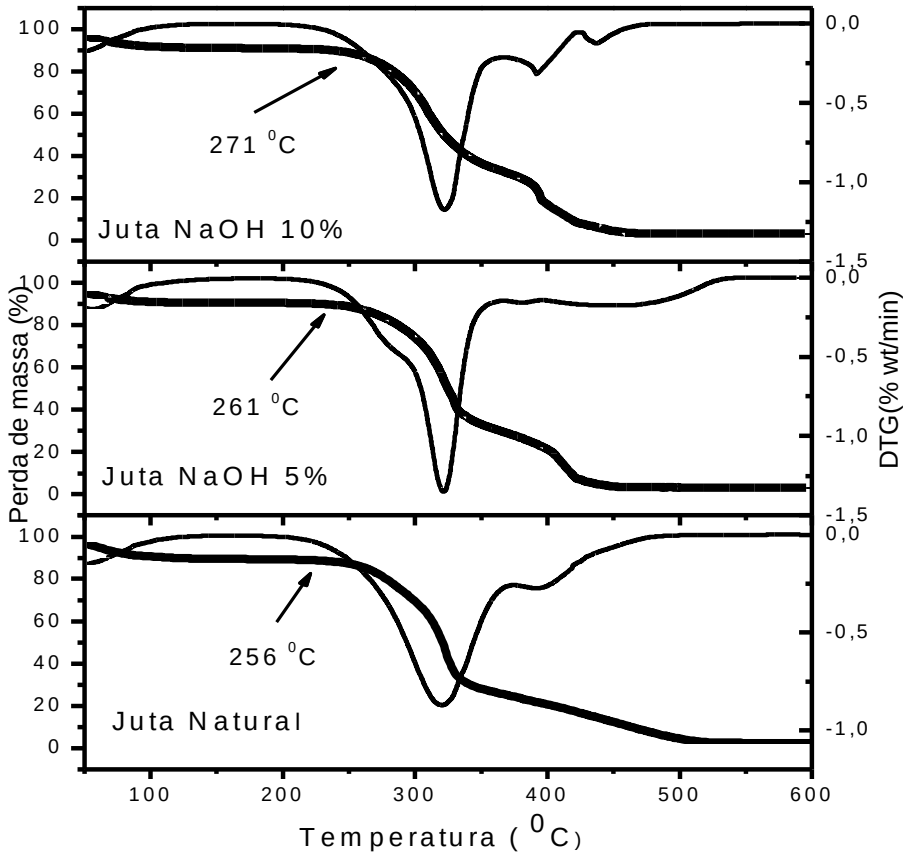


Figura 38- Análise Termogravimétrica TG/DTG de fibras de juta atmosfera em ar sintético.

As fibras de juta e coco apresentaram um ligeiro caráter hidrofílico (absorção de umidade) devido às pontes de hidrogênio dos grupamentos OH presentes na celulose com OH da umidade do ar [70]. Os materiais fibrosos são higroscópicos devido a grande porosidade presente em suas estruturas. Esta característica pode explicar o aumento da hidrofilicidade das fibras de coco e juta após o tratamento, o que também vem sendo observado por alguns pesquisadores [75-78].

As curvas termogravimétricas para as fibras de coco em atmosfera inerte e ar sintético estão ilustradas na figura 39 e figura 40 respectivamente. Também para essa fibra, o primeiro processo de perda de massa aconteceu no intervalo entre 50 - 55 ^{0}C, apresentando uma maior faixa de desidratação (14 a 16% de perda de massa), indicativo da forte interação entre a água e os componentes das fibras de coco após a remoção da camada cuticular [73] e de outras modificações químicas produzidas pelo tratamento.

Os intervalos de temperatura para os principais estágios de degradação da celulose nestas condições foram: coco natural (250 - 400 ^{0}C); coco NaOH 5 % (276 - 360 ^{0}C) e coco NaOH 10% (259 - 330 ^{0}C). Embora, após tratamento químico as temperaturas de inicio de degradação se apresentaram maiores comparadas às fibras no estado natural, o decréscimo na temperatura final de degradação foi atribuído (menor deles ocorrendo com coco tratado com NaOH 10 %) ao menor percentual de lignina [77] contido nestas fibras. A remoção deste constituinte (existente em maior quantidade na fibra de coco) somado ao intervalo de temperatura de degradação que se apresentam, faz com que ocorra um deslocamento da temperatura para valores mais baixos.

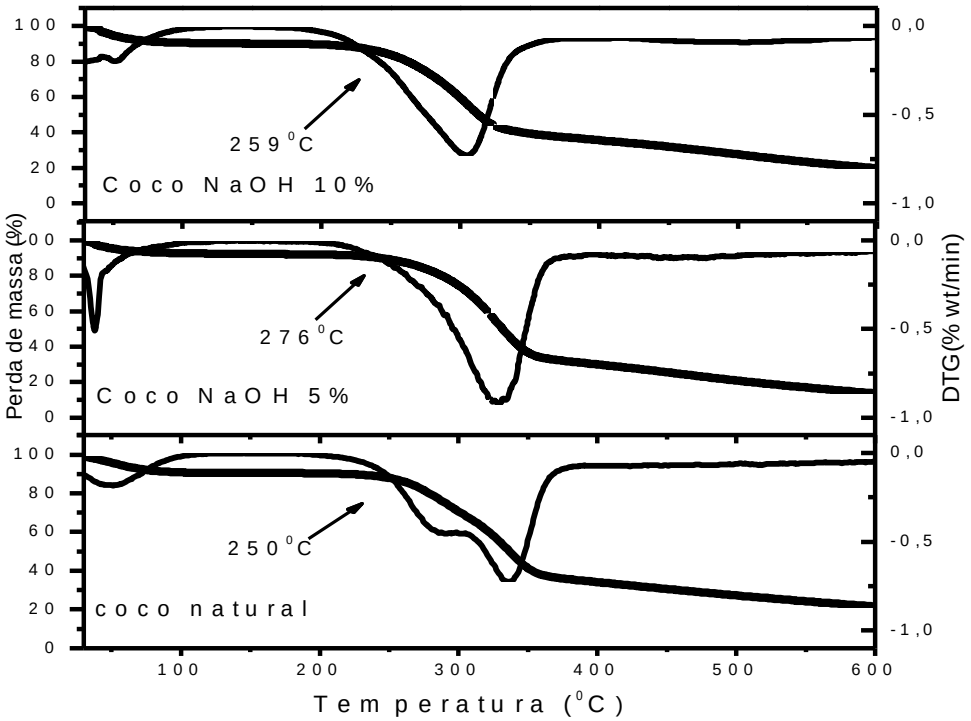


Figura 39. Análise Termogravimétrica TG/DTG de fibras de coco em atmosfera inerte (N_2).

Os resultados em atmosfera oxidativa, ou seja, coco natural (275 - 336 ^{0}C); coco NaOH 5% (248 - 305 ^{0}C) e coco NaOH 10% (251 - 305 ^{0}C), tiveram suas temperaturas no inicio e final da degradação mais baixas se comparadas as do coco natural. Essa diminuição na variação de temperatura para as fibras em atmosfera oxidativa (ΔT = 31 ^{o}C) em relação a inerte (ΔT = 70 ^{o}C), foi justificada pela presença de radicais livres [69] que proporcionaram uma degradação mais rápida sob essas condições. A degradação térmica em atmosfera inerte é caracterizada pela sobreposição de processos que eventualmente ocorrem no mesmo intervalo de temperatura, estando representado por apenas um pico na DTG. Em atmosfera oxidativa, esses processos se separam pela presença de dois picos, determinando com mais precisão a temperatura de decomposição final bem como os processos envolvidos.

Ocorreu ainda uma perda de massa global de 98,0 % com relação à fibra natural; 90,5 % naquelas tratadas com NaOH 5% e 88,6 % nas tratadas com NaOH 10%, justificadas pela remoção de substâncias solúveis durante o tratamento químico. Varma e colaboradores [89], investigando a degradação química das fibras de coco, também verificaram uma estabilidade térmica adicional após tratamento químico com NaOH no intervalo entre 2 % a 10 % em meio oxidativo.

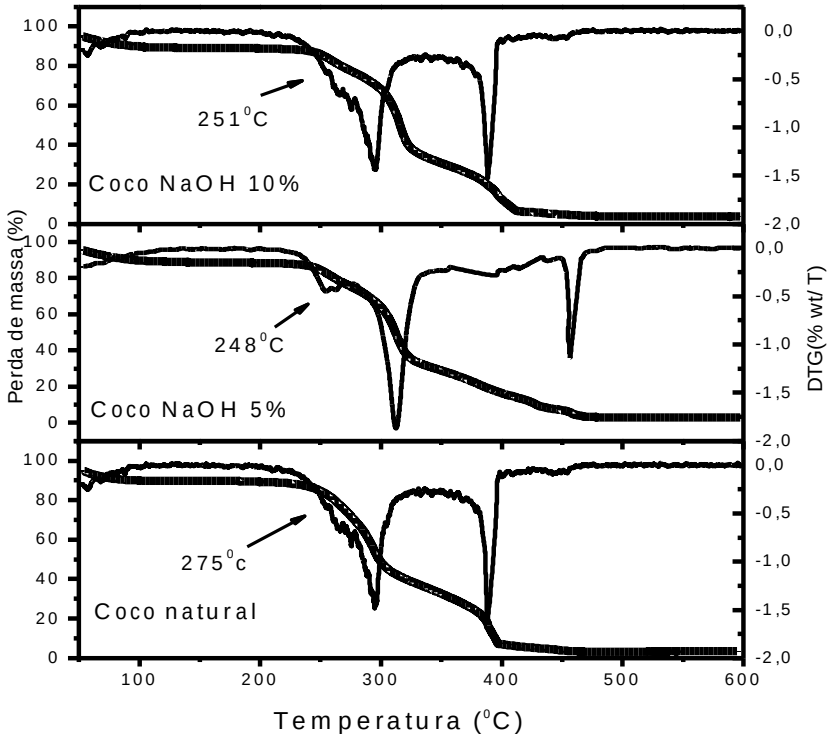


Figura 40. Análise Termogravimétrica TG/DTG de fibras de coco em ar sintético.

5.7 Espectroscopia do Infravermelho.

As figuras 41 e 42 ilustram o comportamento espectral para as fibras de coco e juta respectivamente.

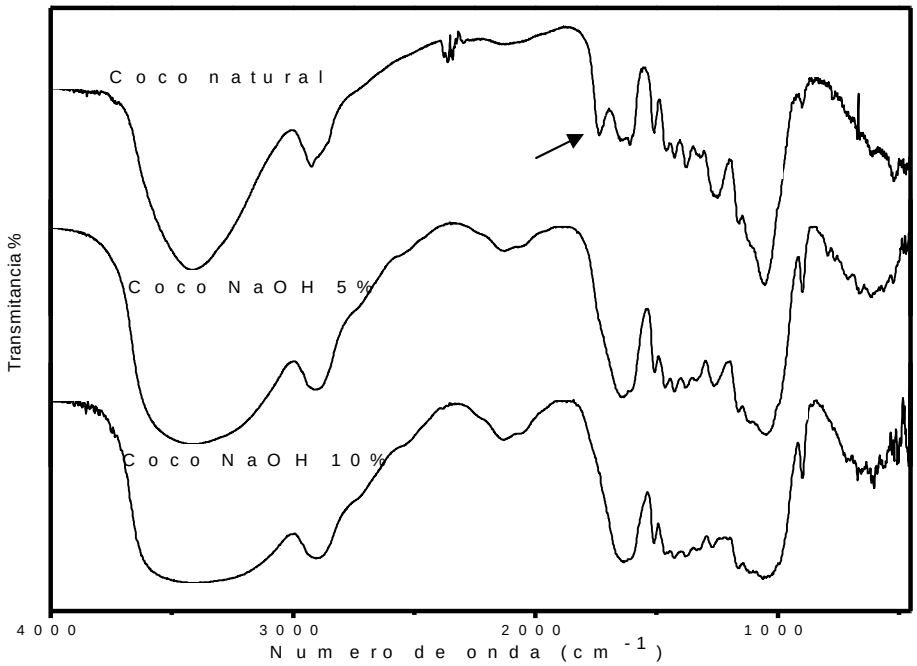


Figura 41. Espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de fibras de coco ,em forma de filme utilizando janelas de KBr.

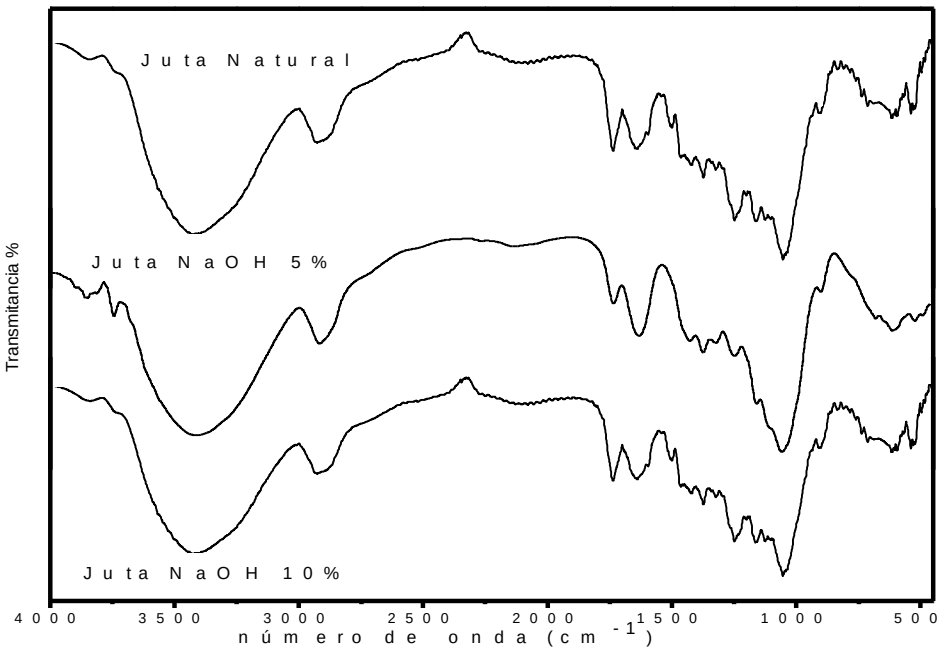


Figura 42. Espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de fibras de juta ,em forma de filme utilizando janelas de KBr.

As posições das bandas e suas correspondentes atribuições apresentaram-se concordantes com os valores literários [56-59]. Da mesma forma que observado por vários autores [56-59], os espectros contêm muitas bandas de absorção que não podem ser atribuídas inequivocamente; desta forma, a região de maior significância restringe-se entre 800 a 2000 cm^{-1}, mais especificamente para a lignina, com a caracterização (surgimento) de um pico entre 1660 a 1739 cm^{-1}, característico da frequência de estiramento de grupos C=O [56-59] .

No caso das fibras de coco, esta frequência ocorre em 1734 cm^{-1}, e diminui de intensidade com o aumento da basicidade no tratamento químico. Para as fibras de juta podemos observa-la em torno de 1735 cm^{-1}, todavia, não se percebe modificaçoes significativas após o tratamento, provavelmente devido ao fato destas apresentarem um menor percentual intrínseco de lignina.

De maneira análoga, a região de melhor caracterização para a celulose, cadeia formada por algumas milhares de moléculas de beta-glucose, caracteriza-se pela presença de um sinal em 3437 cm^{-1}, característico da vibração axial das hidroxilas da celulose [56] (hidroxilas dos carbonos 2,3 e 6 da glucose) e um sinal em torno de 1690 cm^{-1}, atribuído ao grupo acetal (C=O), correspondente a carbonila das aldoses.

Para as fibras de coco natural se observa esse sinal em torno de 3400 cm^{-1} e vai sofrendo modificações (alargamento) em função do tratamento alcalino; enquanto que para as fibras de juta, com percentuais intrínsecos mais altos de celulose, essas bandas surgem mais bem definidas em torno de 3440 cm^{-1} e não se observa grandes modificações em seu comportamento com a variação na basicidade do tratamento quimico. Espectros de infravermelho expandidos nos intervalos comentados para as fibras de juta e coco encontram-se ilustrados no apendice I.

5.8 Análise Reológica (Viscosidade)

O comportamento reológico pode ser caracterizado através da relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Os gráficos obtidos para as viscosidades em função da taxa de cisalhamento para o LCC, pré-polímero e resina final estão ilustrados nas figuras 43, 44 e 45 respectivamente. Se considerarmos um valor específico de velocidade para as três amostras, por exemplo, 4,223 s^{-1}, verificou-se um aumento significativo nos valores das viscosidades dos materiais, ou seja, 0,0471 MPas para o LCC; 4,647 MPas resina final e 15,635 MPas para o pré-polímero.

A viscosidade do LCC apresentou uma baixa variação durante o processo de variação de taxa, comparada a variação mostrada para o pré-polímero e resina final, o que corrobora com as suas características físicas no estado natural; material fluído, de fácil deformação e pouca resistência ao escoamento. Ainda em concordância com as características físicas das amostras, o pré-polímero foi o que apresentou o maior índice de viscosidade, o que pode ser justificado pela sua baixa fluidez no estado natural. Em contrapartida, a resina final mostrou um índice de viscosidade intermediário entre o pré-polímero e o LCC. Isto aconteceu devido à adição do agente termoendurente ao pré-polímero (resina epóxi – material com características bastante fluidas) que conferiu a amostra uma maior fluidez comparada ao pré-polímero sem o termoendurente.

A baixa viscosidade do LCC em relação às resinas pode ser explicada em função do seu baixo peso molecular. As resinas mostraram comportamento reológico de fluidos (não newtoniano) [78,82]. Diante dos resultados obtidos podemos tentativamente classificar essas resinas, segundo os critérios de Bingham [78], como fluidos dilatantes, cuja viscosidade varia de forma não linear e cresce com o aumento da taxa de cisalhamento.

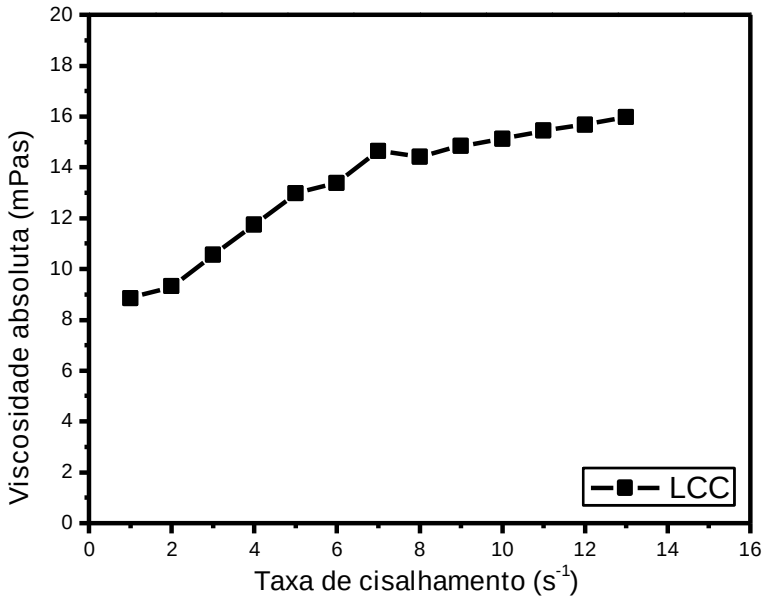


Figura 43. Curva da viscosidade do LCC em função da taxa de cisalhamento.

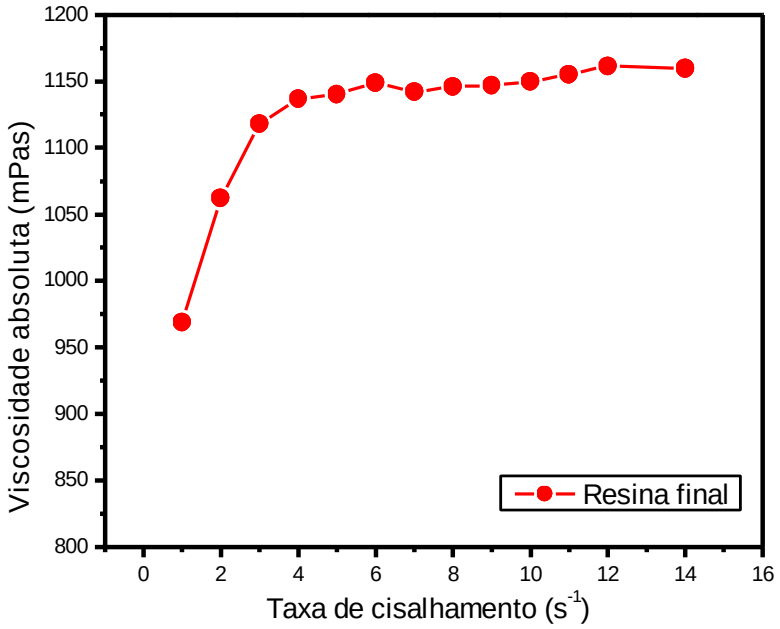


Figura 44. Curva da viscosidade resina final em função da taxa de cisalhamento

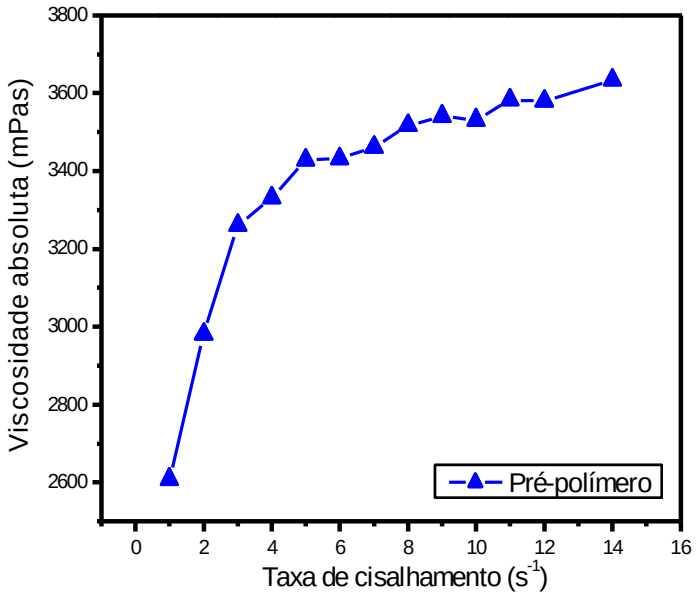


Figura 45. Curva da viscosidade pré-polimero em função da taxa de cisalhamento.

A figura 46 mostra o gráfico de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento. De maneira análoga à figura anterior, selecionand0-se uma velocidade constante, por exemplo, 4,987 s^{-1}, foi possível verificar um aumento nos valores de tensão, concordantes com os observados para as viscosidades, ou seja: 0,22 N/m^2 para o LCC; 5,95 N/m^2 para resina final e 19,03 N/m^2 para o pré-polimero.

Materiais viscosos como as resinas apresentam uma maior tensão de cisalhamento devido ao aumento da massa molar, o que acarreta no surgimento de novas interações intermoleculares, dificultando sobremaneira a movimentação livre das moléculas e os processos de deformação a elas associadas [78]. Isso pode ser observado nos valores de massas molares (aproximados) calculados para o LCC, 1,84 x 10^2 g/mol; resina final 3,35 x 10^2 g/mol e pré-polimero: 7,22 x 10^2 g/mol, mostrando que quanto maior a viscosidade de um determinado material, maior a tensão necessária para causar seu cisalhamento.

A diminuição observada na massa molar da resina final, após adição do termoendurente (resina epóxi) ao pré-polimero, foi justificada pela condensação de grupos OH presentes no pré-polimero que reagem com a resina epóxi (figura 13). Como relatado anteriormente, a reação do pré-polimero ocorre com a formação de água, que presente no sistema aumenta a porosidade da resina influenciando no baixo desempenho destas como matriz. Assim, a adição da resina epóxi permite não somente a cura do pré-polímero a baixas temperaturas, como também atua na reação de condensação de grupos OH com subseqüente eliminação de água, contribuindo dessa forma para uma diminuição da massa molar final da resina [83,84].

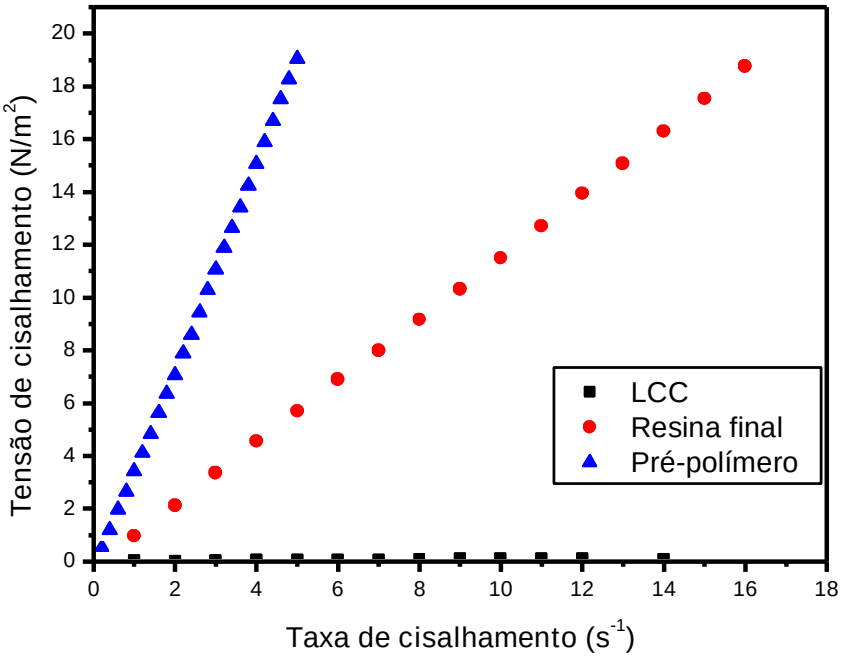


Figura 46. Gráfico da Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.

6. Compósitos

6.1 Caracterização Mecânica

A resistência e a rigidez dos compósitos estão muito ligadas aos agentes de reforço [48,90], enquanto que o comportamento mecânico é governado pela sinergia entre o agente de reforço e a matriz. A superfície de contato, a homogeneidade de distribuição e a orientação das fibras na matriz são fundamentais na definição das propriedades dos compósitos. Partindo dessas considerações e conhecendo o comportamento mecânico das fibras, é possível fazer uma previsão a respeito das propriedades mecânicas dos compósitos obtidos. No caso do compósito utilizando a fibra de juta, sabe-se que aquelas tratadas com NaOH 5% apresentaram o maior módulo de elasticidade; com baixos valores de elongamento (baixos percentuais de lignina) e altos valores de resistência à ruptura (altos percentuais de celulose).

Entende-se, portanto, que os compósitos provenientes destes materiais de partida sejam os que apresentam os melhores resultados em suas caracterizações mecânicas. Ao observar os resultados da tabela 10 verificou-se de fato que os compósitos preparados com as fibras de juta tratadas com NaOH 5 % revelaram os melhores resultados mecânicos, ou seja, maiores valores de tensão de escoamento, que mede a capacidade do material resistir à deformação plástica [90], maior carga de ruptura, carga total absorvida no momento da ruptura [90], e tensão de ruptura, que avalia a força por unidade de área necessária para romper o material [90].

O aumento em torno de 28% no valor de tensão de ruptura para os compósitos de juta tratados com NaOH 5% em relação aos análogos no estado natural é caracterizado por uma melhor interface entre o agente de reforço/matriz. Da mesma maneira, a diminuição de 39% para os compósitos tratados com NaOH 10%, pode ser explicado pelo efeito na camada superficial destas fibras, ou seja, o aumento da basicidade no tratamento químico pode ter contribuído para a obtenção de fibras com estruturas mais frágeis, o que influenciou na capacidade destas

poderem absorver uma carga mais efetiva antes da ruptura e, portanto, refletindo diretamente na interface reforço/matriz.

Esses aspectos podem ser vistos claramente ao se observar as micrografias de varredura obtidas para as fibras de juta, onde o tratamento com NaOH 10% refletiu numa fibra com características de maior rugosidade; o que a principio poderia favorecer a adesão; mas também poderia influenciar de forma contrária nos valores de tensão de ruptura devido a maior maleabilidade da fibra obtida após esse tratamento. Esse comportamento mecânico também foi observado por Sarkar [73] na obtenção de compósitos de vinil éster reforçados com fibras de juta após tratamento químico com NaOH 5%.

Tabela 11. Resultados obtidos nos ensaios de tensão para os compósitos de juta.

Fibras	Tensão Máxima (Mpa)	Tensão de escoamento (Mpa)	Carga de ruptura (N)	Deformação (%)	Tensão de ruptura (Mpa)
Juta Natural	18,31	13,45	580,23	1,60	18,31
Juta NaOH 5%	23,47	20,00	692,64	2,20	23,47
Juta NaoH 10%	11,16	7,15	308,19	3,91	11,08
Desvio Padrão:	6,56	5,69	199,82	1,20	6,64

Ainda com relação à tabela 11, é necessário mencionar os valores de deformação, ou seja, o comportamento deformado como uma porcentagem do comportamento original [85,89], e, no caso da deformação elástica, ela desaparece quando a tensão é removida. O valor observado de deformação para o tratamento químico com NaOH 5% refletiu numa maior tenacidade (área sobre a curva tensão

versus deformação) [85,89], e, portanto, uma maior resistência e absorção ao impacto. Os valores de rigidez (razão direta entre tensão e deformação) [85,89] comprovaram esse comportamento: juta natural 10,9 Kgf/mm^2, juta/NaOH 5 % 12,5 Kgf/mm^2 e juta/NaOH 10 % 2,5 Kgf/mm^2, e podem ser vistos pelas curvas tensão *versus* deformação nas figuras 47, 48 e 49 respectivamente.

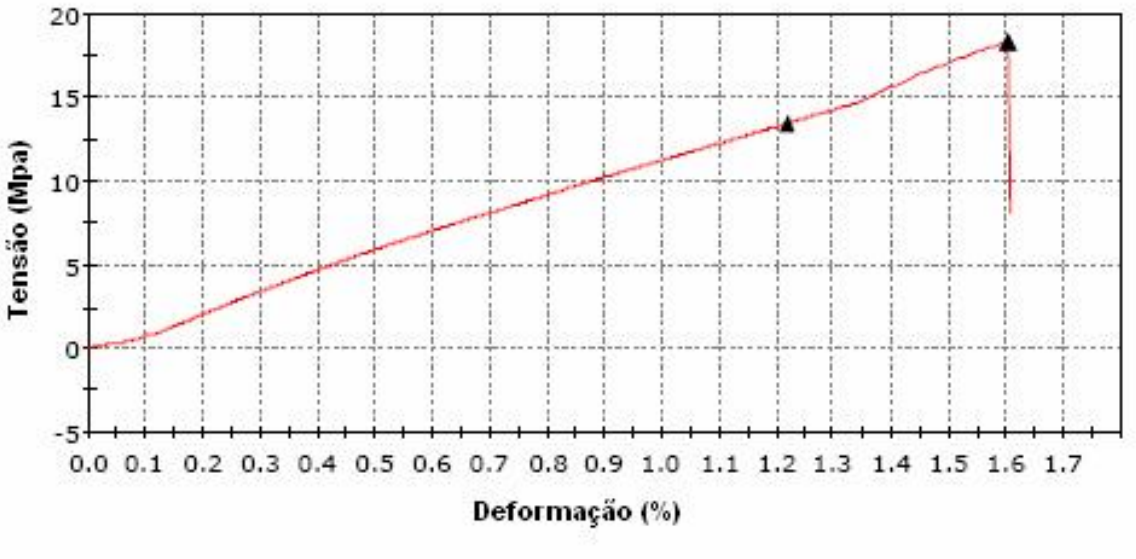


Figura 47. Gráfico de Tensão x Deformação do compósito de juta natural.

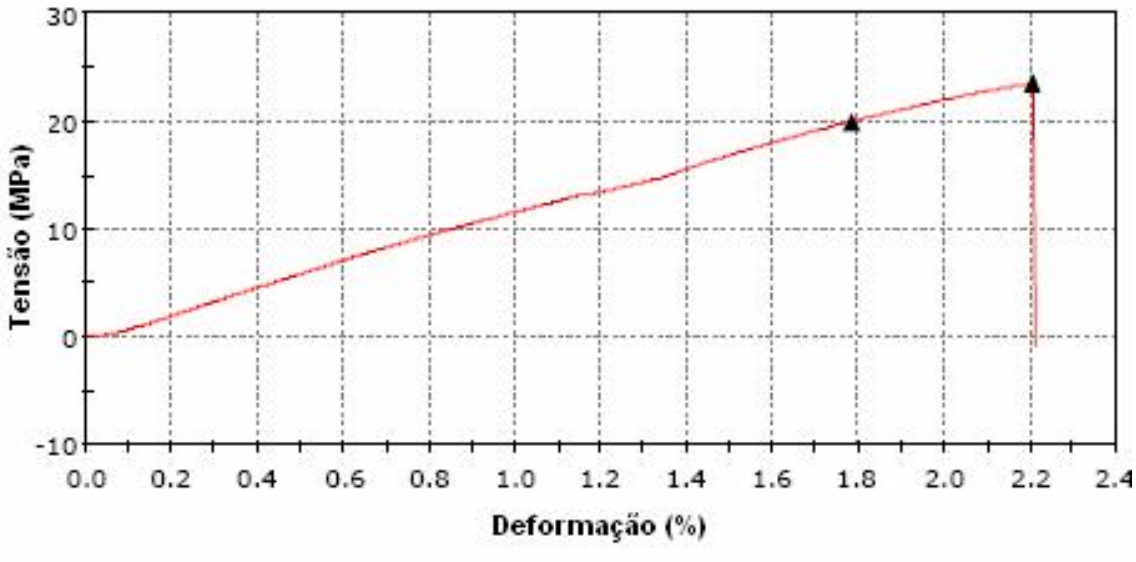


Figura 48. Gráfico de Tensão x Deformação do compósito de juta NaOH 5%.

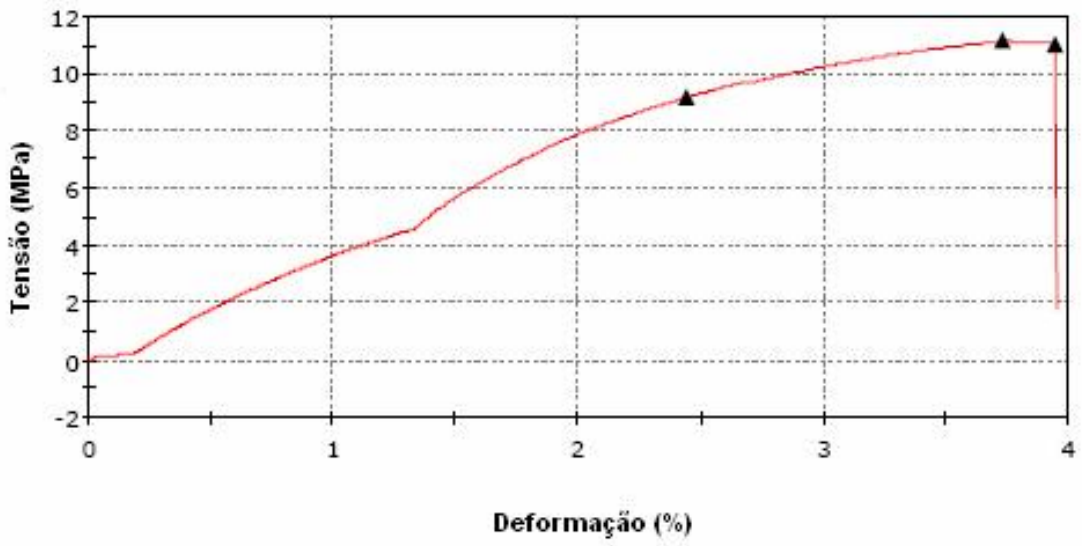


Figura 49. Gráfico de Tensão *versus* Deformação do compósito de juta NaOH 10%

De maneira similar, os compósitos utilizando fibras de coco apresentaram um melhor conjunto de resultados quando tratados com NaOH 10%. Então, é de se esperar que seus compósitos apresentem as melhores propriedades mecânicas após impregnação. Ao contrário das fibras de juta, o tratamento químico para as fibras de coco mostrou um acréscimo nos valores percentuais de tensão de ruptura à medida que se aumentou a concentração de NaOH, isto é, em comparação ao coco natural houve um aumento de 61 % após tratamento com NaOH 5 % e 94 % após tratamento com NaOH 10%. A justificativa pode ser baseada no fato da fibra de coco conter grande percentual de lignina, sendo necessário um tratamento básico mais efetivo para promover sua remoção da superfície na fibra, ativando-a mais efetivamente.

Comparando esses resultados com os de MEV para as fibras de coco, observamos que após tratamento com NaOH 10 %, além da maior rugosidade também pode se observar uma maior exposição das cavidades intrafibrilares, as quais contribuíram para uma maior adesão com a matriz. Os valores de rigidez reforçam os resultados obtidos: coco natural 1,2 Kgf/mm^2, coco/NaOH 5 % 2,5 Kgf/mm^2 e coco/NaOH 10 % 4,1 Kgf/mm^2, e a tabela 12 apresenta os valores das características mecânicas para os compósitos,constituídos de fibras de coco com e sem tratamento químico.

Tabela 12. Resultados obtidos nos ensaios de tensão para os compósitos de coco.

Fibras	Tensão Máxima (Mpa)	Tensão de escoamento (Mpa)	Carga de ruptura (N)	Deformação (%)	Tensão de ruptura (Mpa)
Coco Natural	10,5	6,42	403,2	8,8	10,5
Coco NaOH 5%	16,9	13,45	675	6,8	16,9
Coco NaOH 10%	20,2	18,21	676,3	5,1	20,4
Desvio padrão	9,52	350	350	4,14	9,56

Rout [72], contrariando as expectativas de que a mercerização acarreta no aumento do entrosamento entre agente de reforço e matriz, obteve uma diminuição nas propriedades mecânicas dos compósitos, o que foi justificado devido ao inchaço (engrossamento) das fibras, acarretando num baixo sinergismo entre a fibra de coco/resina poliéster. Nesse caso, o tratamento químico utilizado pelo autor, NaOH 10 %, 300 ^{o}C propiciou não somente a remoção das saliências globulares [72] na superfície da fibra, mas uma drástica modificação dos seus constituintes. Os resultados mostrados nas análises térmicas para as fibras de coco e juta revelaram uma perda de massa relativa à celulose, a temperaturas próximas a 300 ^{o}C.

Considerando os resultados mecânicos de tração obtidos, os compósitos contendo juta e coco, após tratamento com NaOH 5 % e NaOH 10 % , respectivamente, seriam os mais adequados para aplicação como material

estrutural. A figura 50 apresenta um gráfico com o resumo dos resultados de tração obtidos para os compósitos.

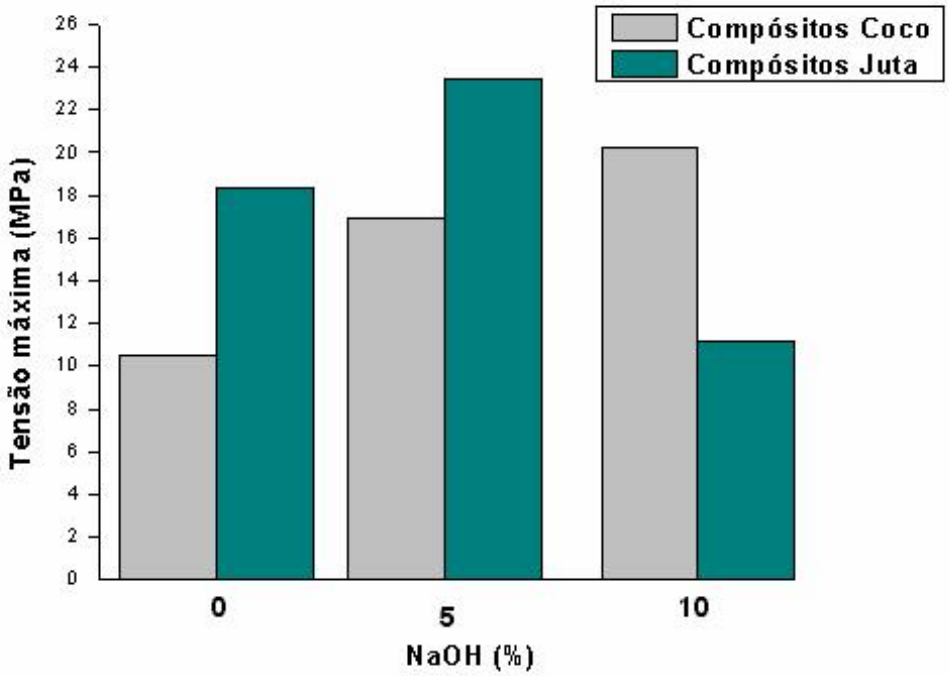


Figura 50. Efeito do tratamento alcalino na propriedade mecânica de tração para os compósitos de juta e coco/matriz fenólica.

Uma conclusão mais efetiva com relação a uma ampla variação de aplicabilidades destes materiais, seria adequado investigar as propriedades mecânicas explorando os ensaios de resistência a flexão, resistência a compressão, impacto e fadiga.

6.2 Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de varredura eletrônica para os compósitos de juta e coco foram obtidas com o intuito de se observar uma melhor visualização da interface matriz/agente de reforço [40-42]. Os compósitos preparados com fibras de juta natural, figuras 51a e 51b, apresentaram uma baixa interação com a matriz, evidenciada pela exposição aparente das fibras. Após tratamento com soluções de NaOH 5% e 10%, figuras 52 e 53 respectivamente, é possível observar uma redução na exposição dessas fibras e uma distribuição mais efetiva na matriz, reflexo da melhor adesão proporcionada pelo tratamento, que teve o intuito de reduzir grupos hidroxila

presentes nas fibras naturais, conferindo aos compósitos uma maior tenacidade diminuindo a polaridade da fibra, pois os grupos hidroxilas presentes na celulose, hemicelulose e lignina são os responsáveis pelo caráter polar das fibras lignocelulósicas [90]. Mattoso e colaboradores [93] obtiveram resultados de melhoramento da interface de compósitos contendo sisal/polietileno após tratamento superficial das fibras de sisal com plasma. Comportamento semelhante também foi mostrado por Dotan [50] no estudo da interface de compósitos juta/poliéster após tratamento químico com NaOH (2-10%).

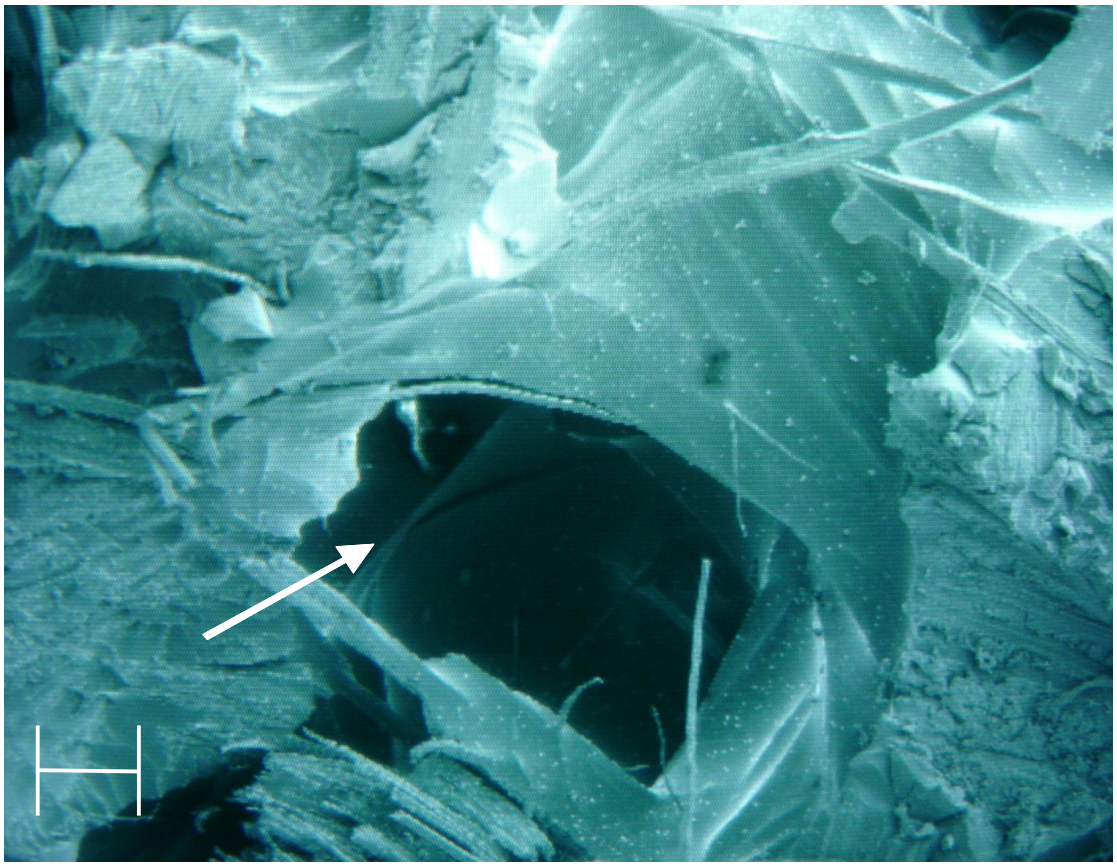


Figura 51a. Micrografias (MEV - 200 μm) para os compósitos de juta sem tratamento; análise interna.

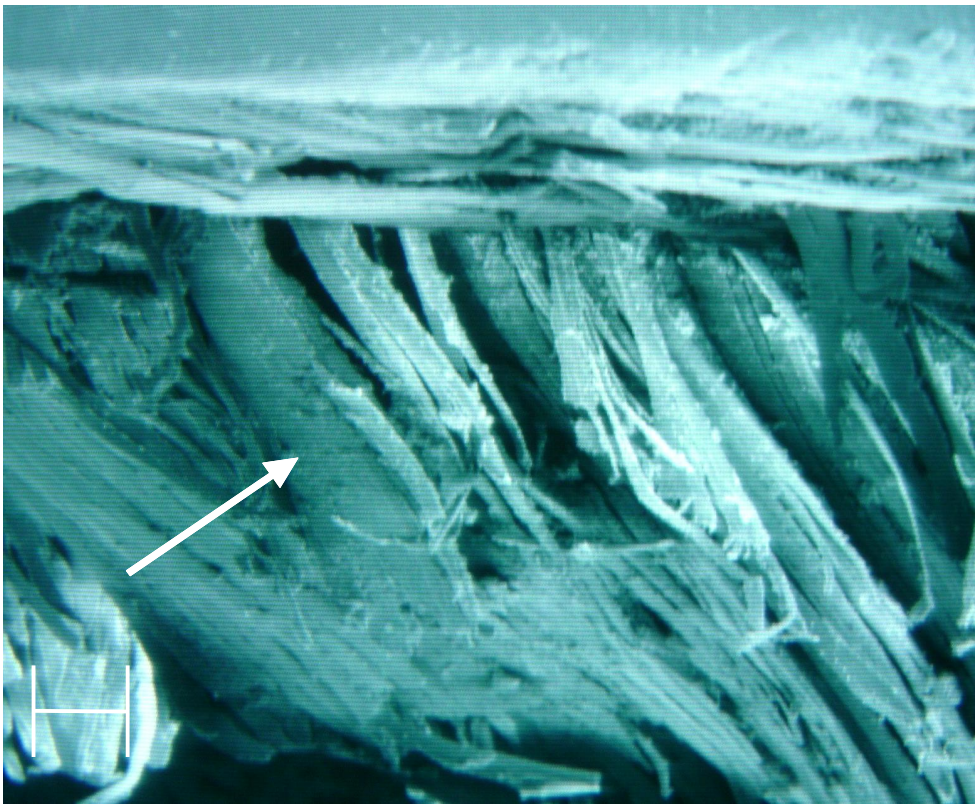


Figura 51b. Micrografias (MEV - 200 µm) para os compósitos de juta sem tratamento; análise superficial.

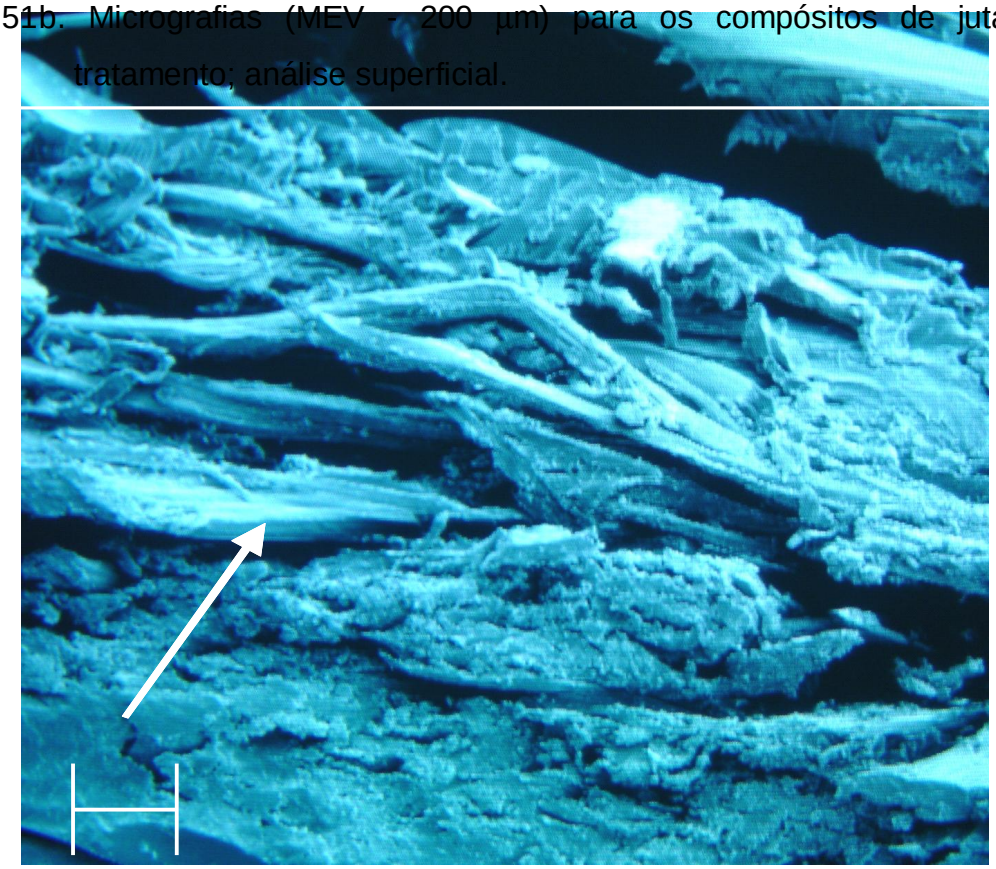


Figura 52. Micrografia (MEV - 200 µm) para os compósitos de juta; superfície após tratamento empregando NaOH 5%.

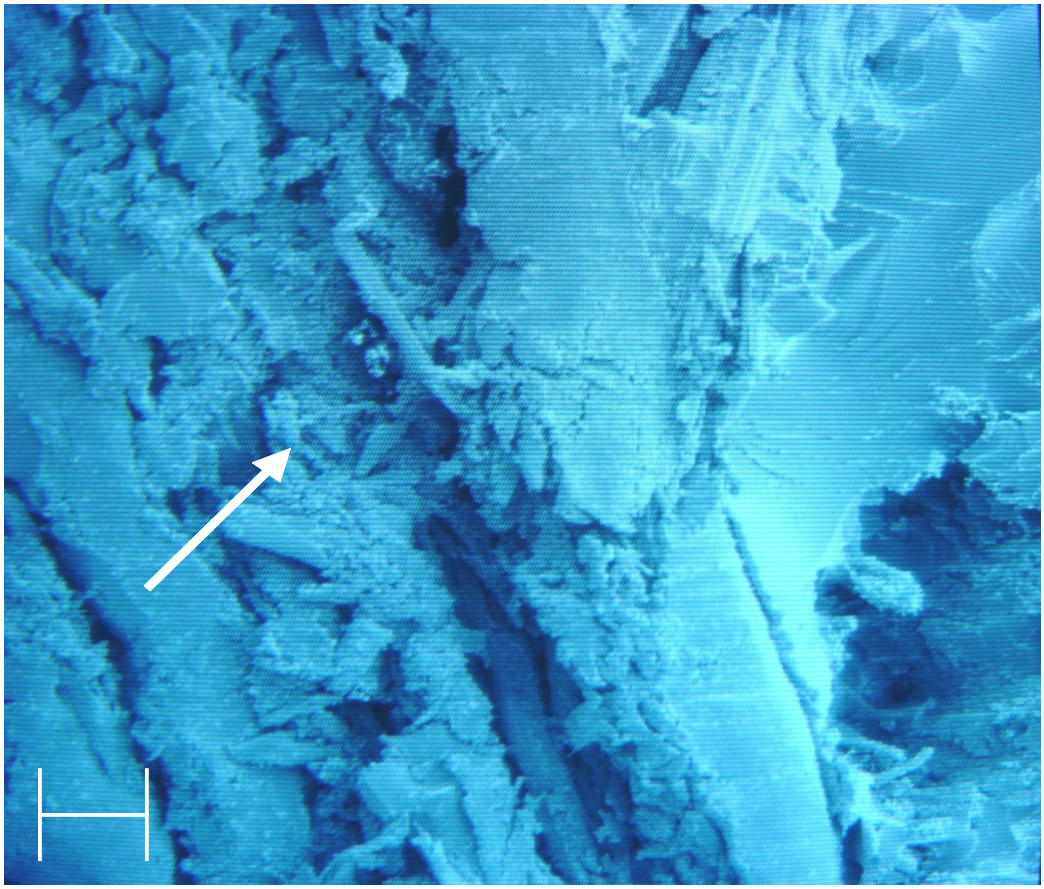


Figura 53. Micrografia (MEV - 200 μm) para os compósitos de juta; seção transversal após tratamento NaOH 10%

As micrografias obtidas para os compósitos de coco mostram, igualmente, um melhoramento da interface após o tratamento químico das fibras. A figura 54 ilustra a micrografia do compósito de coco no estado natural, onde se percebe também uma clara exposição destas fibras, característica da incompatibilidade com a matriz. Já as figuras 55 e 56, apresentam as micrografias dos compósitos após o tratamento químico com NaOH 5% e NaOH 10% respectivamente.

Percebe-se nestes compósitos a presença de lacunas (indicadas pelas setas), que podem ser conseqüências da presença de bolhas de ar durante a preparação, ou mesmo da irregularidade dos espaços entre as fibras, uma vez que estas se apresentam mais curtas e na forma de fios dispersos para as fibras de coco.

Desta forma, durante o processo de preparação do compósito, mantendo os mesmos percentuais de fibras, tentou-se minimizar estas distâncias buscando homogeneizar adequadamente a mistura. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram-se satisfatórios, ou seja, a presença dessas lacunas não influenciou de forma significativa no desempenho destes compósitos. Entretanto, procedimentos de impregnação por moldagem ainda estão sendo testados com o objetivo de se obter compósitos mais lineares e homogêneos.

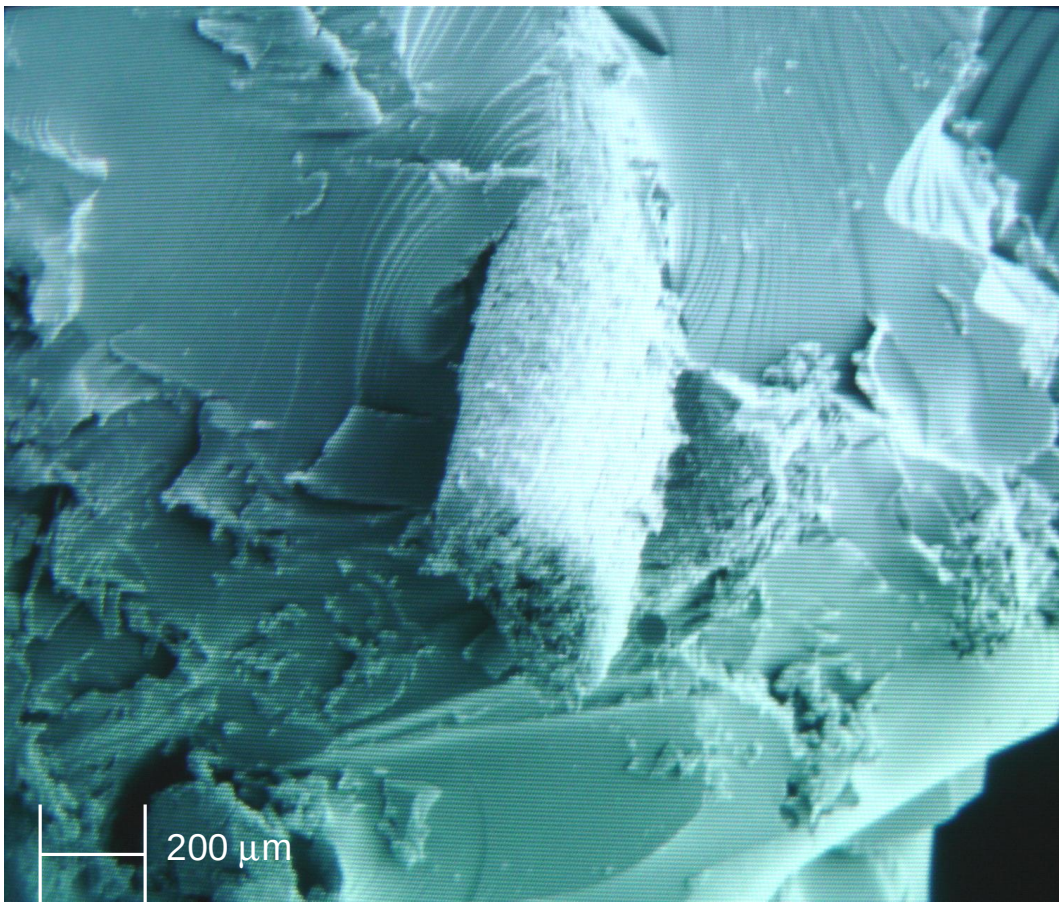


Figura 54. Micrografia de varredura eletrônica da superfície do compósito de coco sem tratamento.

(2)

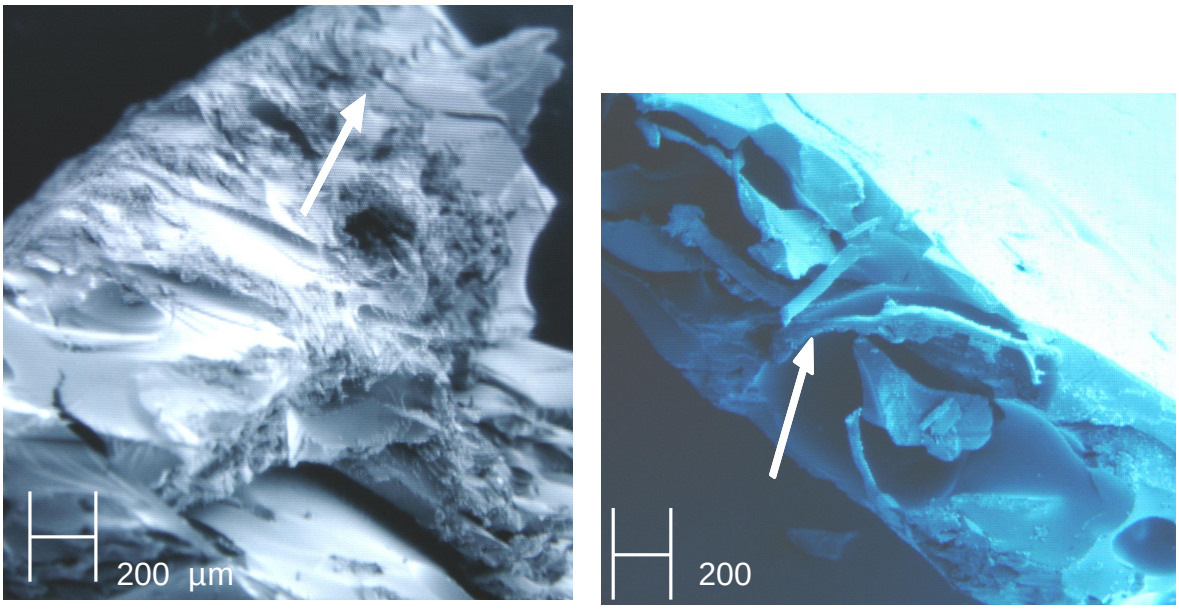


Figura 55. Micrografias (MEV) para os compósitos de coco após tratamento 5% (1) e após tratamento NaOH 10% (2).

A figura 56 revelou a existência de vazios ( ) Tφ / Φ1 12 Tφ 1 0 para os compósitos após o tratamento químico das fibras, que podem ser devido a presença de bolhas internas resultantes durante os processos de preparação. Mesmo assim, observou–se uma melhora da adesão após o tratamento químico em relação às fibras no estado natural. De acordo com Rout e colaboradores [72], o decréscimo da interação fibra/matriz para compósitos de coco após tratamento acima de NaOH (10%) é causado pelo inchaço da parede celular das fibras o que leva a uma pobre adesão com matrizes poliméricas. Esta observação confirma que os métodos usuais de modificação de superfície de fibras lignocelulósicas são de grande importância para a determinação das características físicas e mecânicas dos compósitos.

6.3 Análise Térmica dos Compósitos

As figuras 56 e 55 ilustram o comportamento termogravimétrico (TG e DTG) obtido para os compósitos reforçados com juta, em seu estado natural e após tratamento químico com NaOH 5% e NaOH 10 % respectivamente.

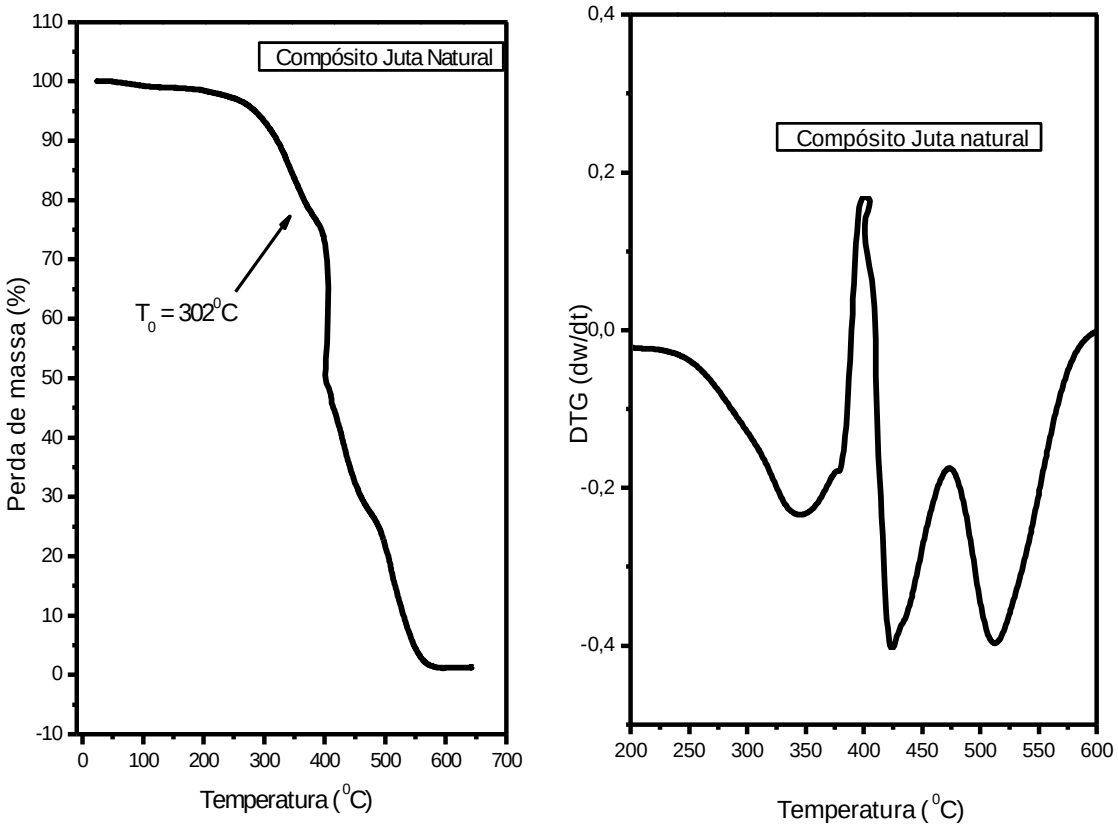


Figura 56. Análise Termogravimétrica / DTG para o compósito de juta natural.

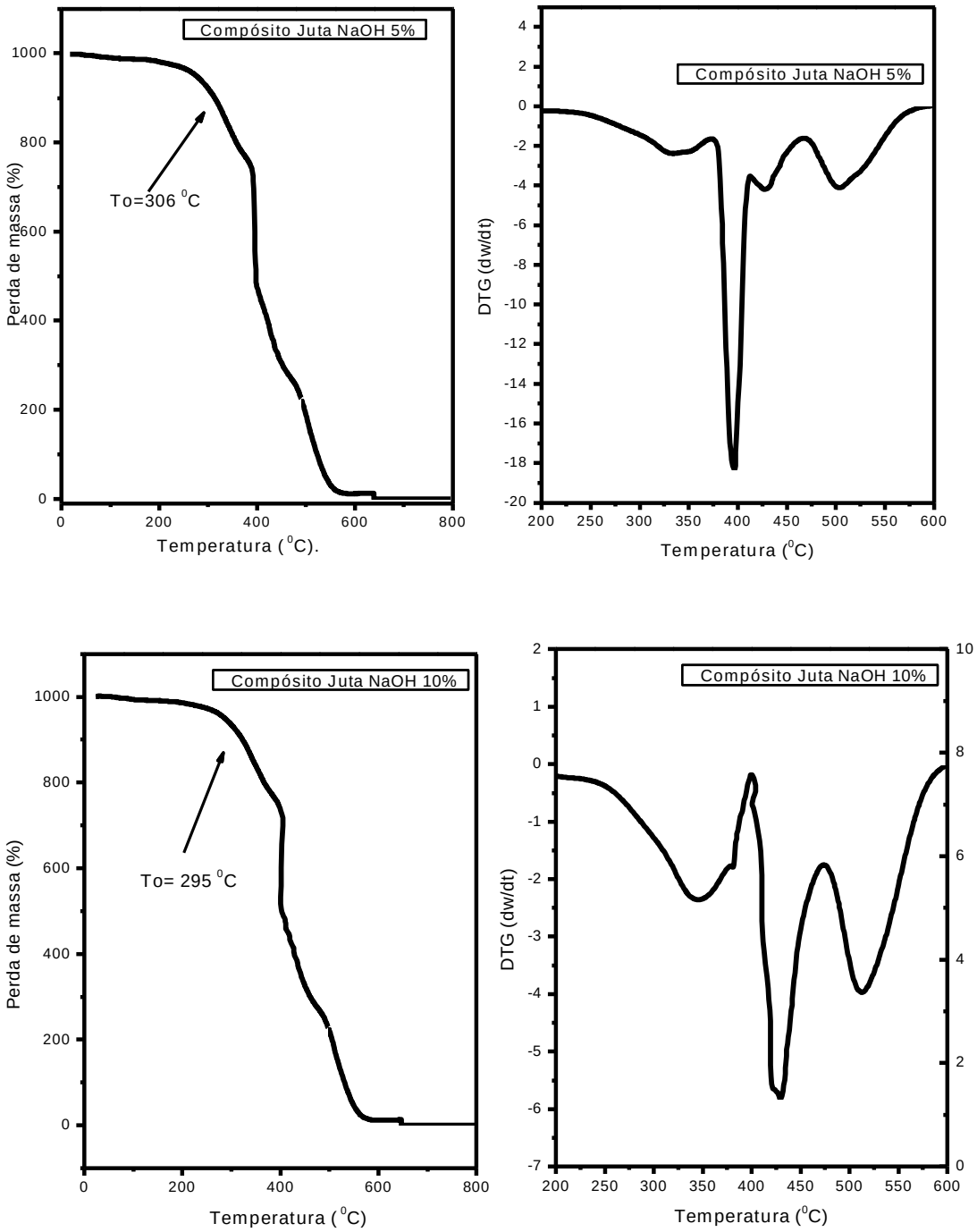


Figura 57. Análise Termogravimétrica / DTG para os compósitos de juta após tratamento.

De maneira análoga ao observado para as análises térmicas das fibras (natural e tratadas com NaOH 5 e 10 %) verificou-se que para os compósitos (natural e após tratamento químico) ocorreu um acréscimo médio de 77 ^{o}C da temperatura inicial de degradação e o surgimento de um novo estágio de decomposição, tabela 13, mostrando também, que sob estas condições, o tratamento químico favoreceu a estabilidade térmica dos compósitos.

Tabela 13. Estabilidade térmica dos compósitos de juta em relação às suas fibras.

	Temperatura Inicial (^{0}C)	
	Fibra	Compósitos
Juta natural	218	302
Juta 5 %	226	306
Juta 10 %	228	295

Entretanto, ao contrário do observado para as fibras de juta, os compósitos preparados após tratamento químico com NaOH 10% apresentaram um ligeiro decréscimo na temperatura inicial de degradação comparado ao compósito no seu estado natural (7 ^{o}C) e também após tratamento químico com base 5 % (9 ^{o}C). Neste caso, muito embora o tratamento químico tenha proporcionado uma maior estabilidade térmica inicial para as fibras tratadas, o mesmo não aconteceu com relação ao compósito após tratamento químico com NaOH 10 %, o que pode ser justificado pela menor adesão agente de reforço/matriz após esse tratamento em especifico.

As propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos refletem os processos de adesão matriz-fibra [84-85]. Os resultados mecânicos observados para as fibras de juta justificam o comportamento dos compósitos, uma vez que as fibras tratadas com NaOH 10 % apresentaram uma maior rugosidade (figura 30), porém uma menor resistência à tração mecânica (tabela 10), o que seria de se esperar que os compósitos de juta oriundos desse tratamento poderiam apresentar uma temperatura inicial de degradação inferior à tratada com base 5%.

Os compósitos preparados com as fibras de juta após o tratamento químico com NaOH 5% mostraram uma maior estabilidade térmica [72]; esses resultados refletiram que o tratamento sob estas condições foi mais eficaz no que se refere ao melhoramento da interface com a matriz. Arbelaiz [94] constatou comportamento similar quando investigou o efeito do tratamento químico (NaOH) da fibra de linho na estabilidade térmica do compósito fibra/polipropileno.

Por outro lado, o estudo da análise térmica é necessário para determinar a influência da estabilidade na superfície do reforço assim como observar os processos de degradação durante a produção dos compósitos [92-93]. A análise das curvas termogravimétricas dos compósitos de juta com as fibras no estado natural e após o tratamento químico apresentaram três estágios de decomposição semelhantes, correspondentes à degradação dos constituintes presentes nas fibras bem como dos processos relativos de degradação de segmentos rígidos da matriz [92-93].

Ao observar as TG's, verificou-se que para os compósitos de juta não houve nenhum percentual de perda de massa associado à umidade presente nas fibras, o que é justificável considerando a temperatura utilizada durante o processo de cura (140 ^{o}C). Além disso, associado aos resultados obtidos pelas DTG's foi possível visualizar com maior precisão as temperaturas referentes a esses estágios de decomposição, tabela 14.

Tabela 14. Temperatura dos principais estágios envolvidos na degradação dos compósitos de juta.

Fibras	Estágio ( ) Temperatura ^{0}C / perda de massa (%)		
	(1)	(2)	(3)
Juta natural	317 (12)	428 (32)	516 (80)
Juta 5%	336 (10)	504 (55)	644 (88)
Juta 10%	334 (8)	430 (34)	515 (78)

De acordo com a tabela 14, o primeiro estágio de degradação é justificado pela decomposição simultânea da celulose, hemicelulose e pectinas, cujo intervalo médio de degradação encontra-se na faixa entre 220 a 350 ^{o}C [92-94]. O segundo estágio ocorre em intervalos entre 400 a 460 ^{o}C, característico da degradação do segmento flexível da matriz; enquanto que o último estágio aparece como uma combinação de dois intervalos de temperatura: entre 450 a 650 ^{o}C onde ocorre à decomposição dos produtos finais das fibras e, entre 480 – 620 ^{o}C atribuído à degradação da matriz [88]. Em atmosfera inerte, os produtos finais de degradação da celulose (cinza) [92] são resíduos carbonáceos [92] que são justificados pela necessidade intrínseca de nutrientes que as fibras vegetais necessitam para seu crescimento e desenvolvimento.

As figuras 58 e 59 ilustram o comportamento termogravimétrico (TG e DTG) obtido para os compósitos reforçados com fibras de coco, em seu estado natural e após tratamento químico.

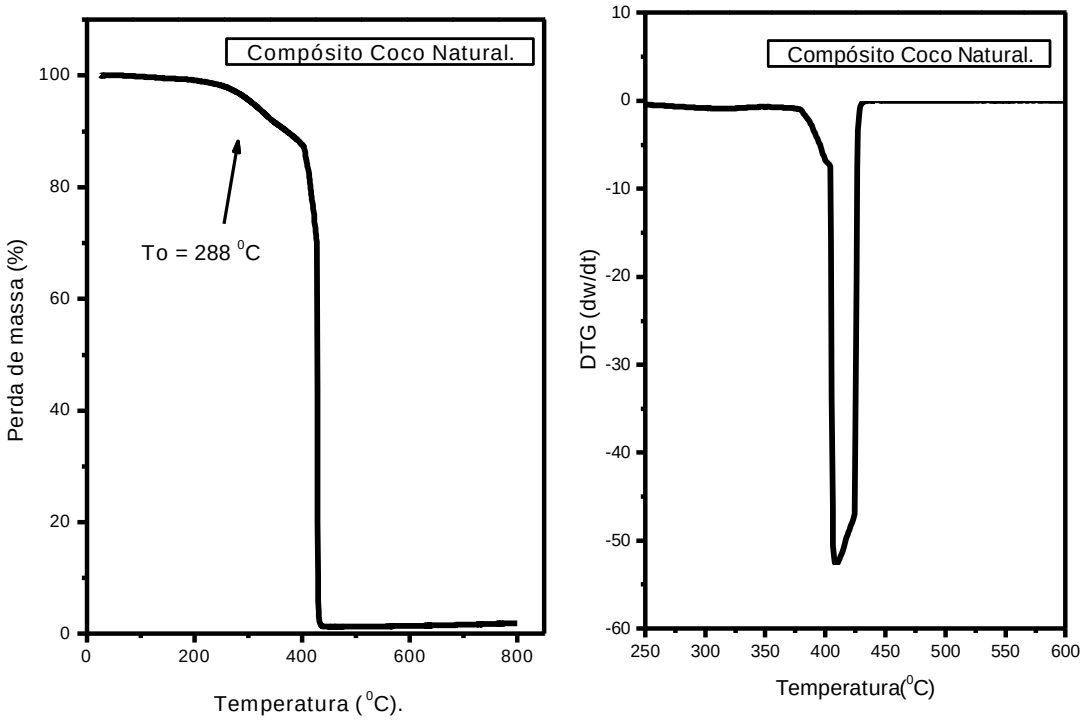


Figura 58. Análise Termogravimétrica / DTG compósitos de coco natural.

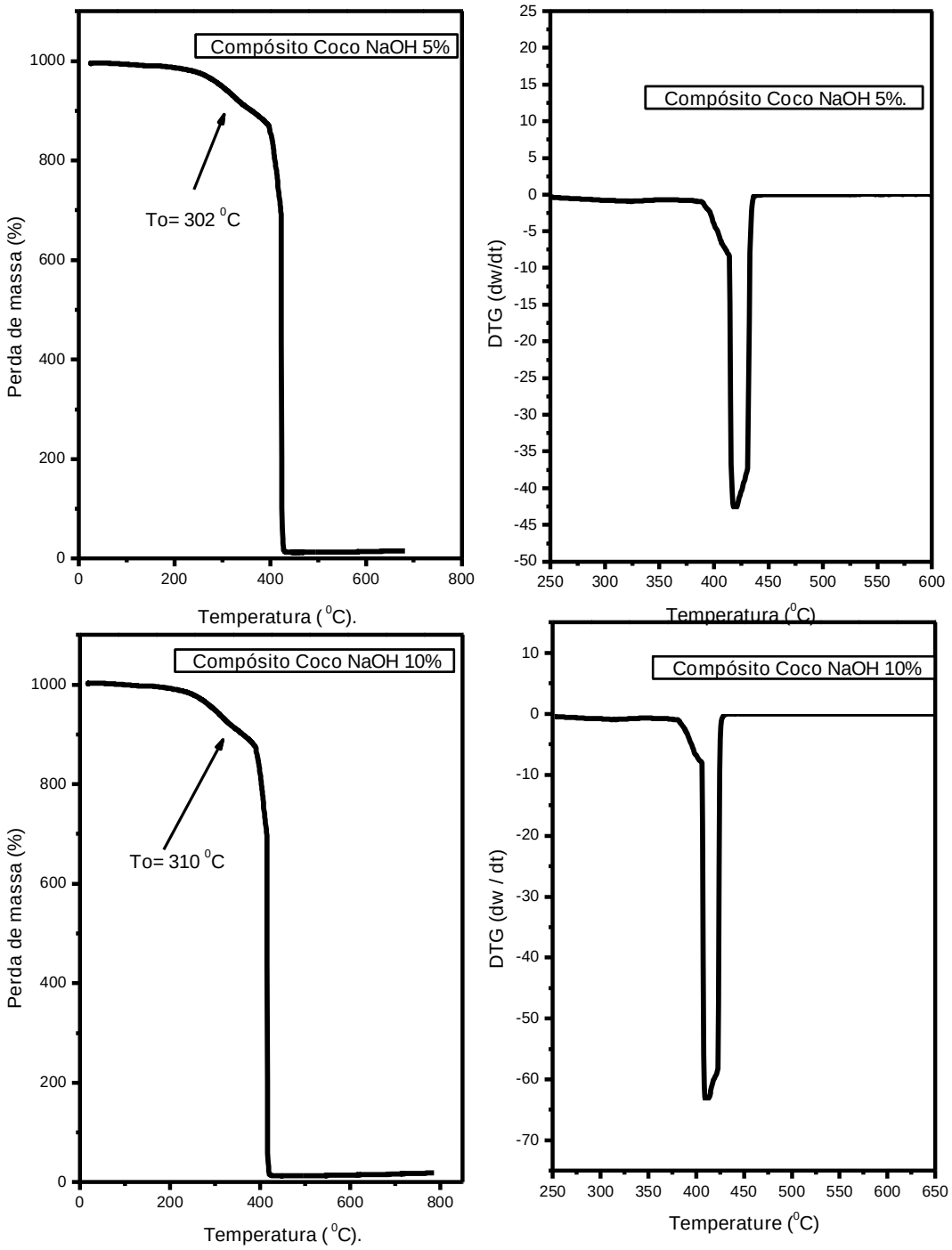


Figura 59. Análise Termogravimétrica / DTG compósitos de coco após tratamento.

Também para esse tipo de fibra, os resultados apresentados para seus compósitos mostraram temperaturas iniciais de degradação maiores (302 e 310 ^{o}C) em função do aumento da basicidade no tratamento químico (5 e 10 % respectivamente), comparadas aos seus análogos no estado natural (288 ^{o}C). De certa forma, esse resultado era esperado devido ao comportamento térmico apresentado por suas fibras, ou seja, entendemos que nas fibras de coco tratadas com NaOH 10 %, muito embora tenham mostrado uma temperatura inicial de degradação menor comparada ao tratamento com 5 % (17 ^{o}C), tem-se nestas condições que considerar os resultados experimentais obtidos no tocante a micrografia e aos ensaios de tração, além da composição intrínseca deste tipo de fibra, a qual concentra grande percentual de lignina.

Então, nas fibras de coco tratadas com 10% de base verificou-se um menor intervalo de degradação térmica (71 ^{o}C) que, juntamente a seus resultados prévios, forneceram indicativos de que, nestas condições, seus respectivos compósitos poderiam apresentar as melhores propriedades de interface. O efeito do tratamento alcalino na estabilidade das fibras também foi verificado por Mahato [98] após tratamento em fibras de coco, com soluções de NaOH em varias concentrações (5 a 30 %). O autor observou que o tratamento químico com concentrações alcalinas de 10 % foram as mais adequadas para a otimização e estabilidade térmica dos seus resultados, alem do aumento nas respectivas energias de ativação.

De fato esse comportamento foi verificado quando se observou a temperatura inicial de degradação do compósito sob estas condições (310 ^{o}C), associado a um menor conteúdo de resíduos nas amostras gerados neste estagio de decomposição: 7,2 % para o compósito com fibra de coco natural; 6,1 % para aquelas com tratamento básico 5 % e 4,0 % para as tratadas com 10%. Os resultados obtidos nas TG's revelaram, a principio, a ocorrência de um único estágio de decomposição para os compósitos preparados com fibras de coco natural e após o tratamento, muito embora seja possível observar um ligeiro declínio no comportamento inicial das curvas, a intervalos entre 350 a 410 ^{0}C, com perda de massa correspondente a 16, 9 e 5,5 % para o compósito com fibra de coco natural, e com tratamento alcalino de 5 e 10 % respectivamente. As DTG's confirmam que,

anterior ao maior processo de degradação foi possível observar o inicio de um pequeno evento, que praticamente se superpõem ao de maior intensidade. Não se observou qualquer evento na região que compreende a pirólise dos constituintes carbonaceos da fibra (220 a 250 ^{o}C) o que pode ser justificado pelo baixo teor de celulose que compõem essa fibra.

6.4 DSC compósitos.

As figuras 60 e 61 ilustram o comportamento térmico obtido por DSC para os compósitos de coco e juta em seus estados natural e após o tratamento químico.

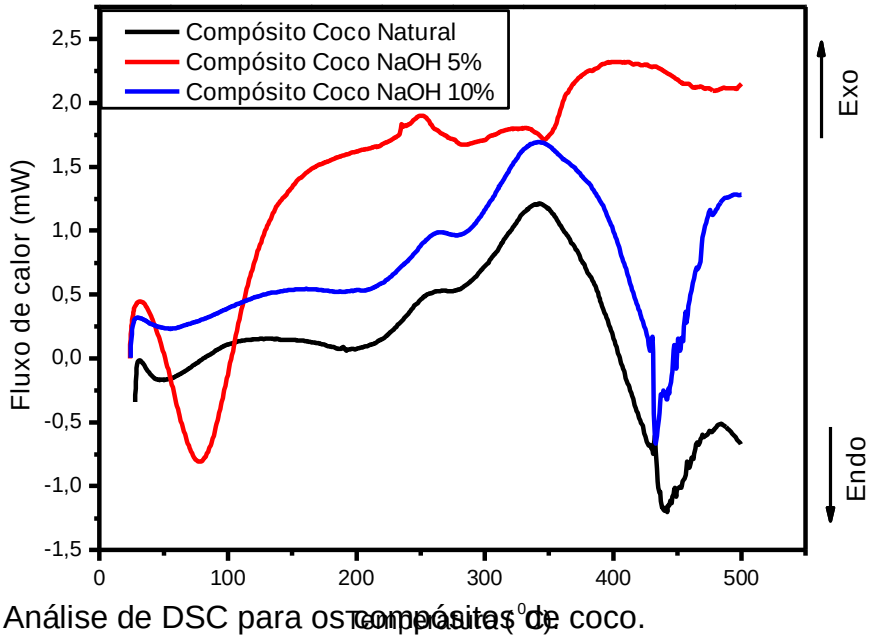


Figura 60. Análise de DSC para os compósitos de coco.

As curvas de DSC apresentaram processos endotérmicos e exotérmicos para os compósitos de coco estudados. O primeiro evento ocorreu no intervalo de temperatura de 50 a 80 ^{0}C e corresponde aos processos térmicos envolvidos na desidratação [88-91]. O processo exotérmico ocorreu na temperatura de 250 ^{0}C para os compósitos de coco no estado natural e 345-350 ^{0}C para os compósitos tratados com NaOH 5% e NaOH 10% respectivamente; associados aos processos de despolimerização da celulose [96]. O segundo evento endotérmico está associado às transições térmicas envolvidas nos processos de decomposição e degradação final dos componentes estruturais das fibras bem como aos processos de degradação final da estrutura rígida da matriz [91]. Comportamento semelhante foi mostrado para

os compósitos de juta que apresentaram processos endotérmicos e exotérmicos relativos à despolimerização e degradação dos principais constituintes. As temperaturas dos eventos associadas a esses processos estão sumarizadas na tabela 15.

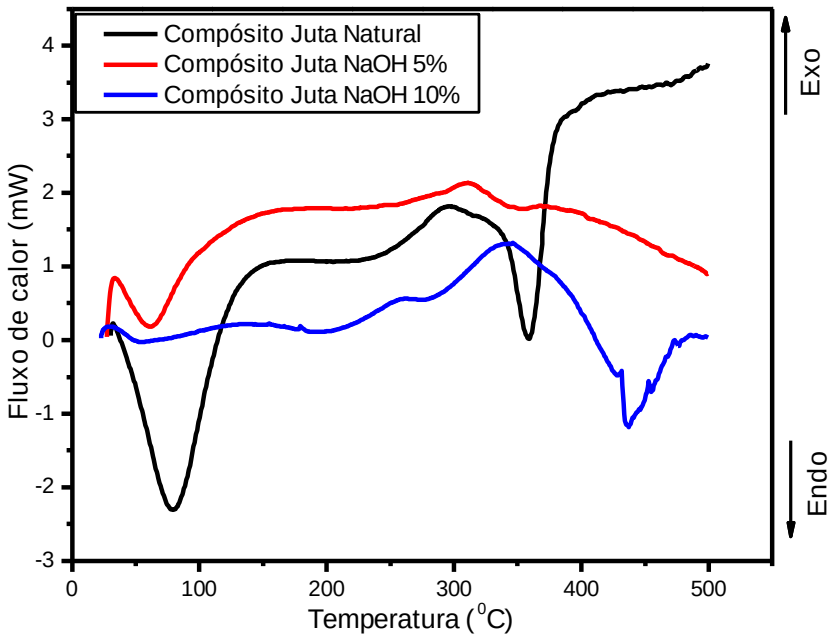


Figura 61. Análise DSC para os compósitos de juta.

Quando um polímero possui T_g é dito que o material apresenta região amorfa e pode ter alto grau de desordem na estrutura das cadeias moleculares [96-99]. As temperaturas de transição vítrea T_g ocorreram no intervalo entre 300 - 410 ^{0}C para os compósitos de coco e 275-300 ^{0}C observados para os de juta, como conseqüência das modificações na estrutura e transições de fase (fase mais cristalina – fase mais amorfa) desses materiais. Através da T_g percebe-se que os materiais apresentaram boa resistência térmica.

Tabela 15. Temperatura dos principais estágios envolvidos na degradação dos compósitos de juta e coco.

Compósitos (DSC)	Temperatura inicial (^{0}C)	Temperatura final (^{0}C)	T_g (^{0}C)
Juta Natural	78,54	361	300
Juta NaOH 5%	206	353	270
Juta NaOH 10%	198	439	275
Coco Natural	76,6	350	321
Coco NaOH 5%	202	438	406
Coco NaOH10%	208	434	410

Os polímeros de juta e coco mostraram eventos endotérmicos e exotérmicos no intervalo de temperatura de 320 a 450 ^{o}C, referentes à degradação química de produtos voláteis após degradação máxima de resíduos, coincidentes com o observado através das curvas de degradação térmica. Quanto maior foi à temperatura de transição vítrea mais estável termicamente se apresenta o material; pois nesses casos menor será a “desordem” no que se refere às estruturas celulares e maior caráter de rigidez terá o compósito.

7. CONCLUSÕES

A remoção de substâncias químicas insolúveis, após tratamento, resultou, numa variação significativa da superfície da fibra.

A perda da camada superficial pela quebra das ligações poliméricas tornou a superfície da fibra mais rugosa e como resultado, aumentou o crescimento da interação com matrizes.

Os resultados de micrografia de varredura eletrônica para as fibras de juta e coco mostraram claramente a diferença das superfícies após tratamento. Observou-se espaços vazios deixados como resultado da remoção de substâncias presentes na superfície.

Os dados das medidas dielétricas, no estudo dos principais constituintes das fibras, mostraram-se semelhantes, diferenciando-se em termos de empacotamento, distribuição dos grãos e valores de percentuais estruturais.

As análises termogravimétricas para as fibras de juta e coco no estado natural e tratadas apresentaram estágios de degradação térmica relativos à perda de massa devido à desidratação. O processo de degradação em ar sintético foi mais efetivo e é menor em relação à atmosfera inerte.

Os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho apresentaram bandas de absorção na região entre 800 a 2000 cm^{-1} atribuidas as ligações (C=O) entre 1660 a 1739 cm^{-1} relacionados à lignina. Para as fibras de coco, esta frequência ocorre em 1734 cm^{-1}, e diminui de intensidade com o aumento da basicidade no tratamento químico. Para as fibras de juta pode-se observa-la em torno de 1735 cm^{-1}, sem modificaçoes significativas, provavelmente devido ao fato destas apresentarem um menor percentual intrinsico de lignina.

A região de característica da celulose foi marcada pela presença de um sinal em 3437 cm^{-1} (vibração axial das hidroxilas da celulose) e um sinal em torno de 1690 cm^{-1}, atribuído ao grupo acetal (C=O), correspondente a carbonila das aldoses. Para as fibras de coco natural se observou esse sinal em torno de 3400 cm^{-1} enquanto que para as fibras de juta, com percentuais intríniscos mais altos de celulose, essas bandas surgiu mais bem definidas em torno de 3440 cm^{-1}.

O estudo do comportamento mecânico para os compósitos de juta e coco, mostrou um acréscimo da resistência à tração após o tratamento químico, sendo observado os melhores resultados após tratamento com NaOH 5% e NaOH 10% respectivamente.

O comportamento reológico das resinas mostrou uma relativa variação da viscosidade do LCC, um alto índice de viscosidade para o pré-polímero, justificado pela sua baixa fluidez no estado natural e uma viscosidade intermediária para a resina final, devido à adição do agente termoendurente ao pré-polímero. Essas resinas também mostraram uma tensão de cisalhamento compatível com o aumento da massa molar, o que acarretou no surgimento de novas interações intermoleculares.

O estudo do comportamento mecânico para os compósitos de juta e coco, mostrou um acréscimo da resistência à tração após o tratamento químico, sendo observados os melhores resultados após tratamento com NaOH 5% e NaOH 10% respectivamente.

Os compósitos preparados com as fibras de juta tratadas com NaOH 5 % revelaram os maiores valores de tensão de escoamento, maior carga de ruptura e tensão de ruptura. Já os compósitos de coco os melhores resultados de caracterização mecânica foram obtidos utilizando fibras de coco quando tratados com NaOH 10%, justificado pelo fato dessas fibras possuírem grande percentual de lignina, necessitando de um tratamento básico mais efetivo para promover sua remoção da superfície na fibra ativando-a mais efetivamente.

Considerando esses resultados mecânicos de tração obtidos, os compósitos contendo juta e coco, após tratamento com NaOH 5 % e NaOH 10 % respectivamente, seriam os mais adequados para aplicação como material estrutural.

As micrografias de varredura eletrônica para os compósitos de juta após tratamento com NaOH 5% apresentou uma maior interação e distribuição mais efetiva das fibras na matriz, reflexo da melhor adesão. Foi verificada uma maior tenacidade para essas fibras, diminuindo à polaridade devido aos grupos hidroxilas presentes na celulose, hemicelulose e lignina, responsáveis pelo caráter polar das fibras lignocelulósicas.

As micrografias obtidas para os compósitos de coco mostraram também um melhoramento da interface após o tratamento químico, principalmente os obtidos após o tratamento com NaOH 10%, onde foi possível verificar-se a melhor interação agente de reforço/matriz. Estes resultados comprovaram a importância da mercerização como método de modificação de superfície de fibras lignocelulósicas na determinação das características físicas e mecânicas dos compósitos.

Os resultados de análise térmica para os compósitos de fibras de coco e juta tratados com soluções de NaOH 10% e NaOH 5% respectivamente apresentaram estágios de degradação relativos à decomposição de constituintes bem como a degradação da estrutura rígida da matriz.

As curvas de DSC apresentaram processos endotérmicos e exotérmicos para os compósitos de coco e juta estudados no estado natural e após tratamento químico. Os processos endotérmicos foram característicos da desidratação e degradação dos constituintes das fibras. Já os processos exotérmicos foram relacionados à despolimerização e degradação da estrutura da matriz.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1- Oashi G.M. Agronegócio e Desenvolvimento da Cultura do Sisal: www.eps.ufsc.br/teses/oashi/cap6 html consultada em junho de 2004.

2- AGENDA 21 - Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, Senado Federal, 3ª edição, Brasília, 2003.

3- Coleção Ambiental - Volume III - Protocolo de Quioto, Senado Federal, Brasília, 2004.

4- França, F.M.C. Produção, Comercialização e Mercado, na Cultura do Cajueiro no Nordeste do Brasil, 405,1988.

5- Tassaro, H. Caju, in Frutas no Brasil, disponível na URL: http: www.bibvirt.futuro.usp.br/especiais/frutasnobrasil/caju.html consultada em maio de 2005.

6- Lima, V.P.M.S. Cultura do Cajueiro no Nordeste do Brasil, Fortaleza, Banco do Nordeste do Brasil, 1988.

7- http://www.cnpat.embrapa.br. consultada em maio de 2005.

8- AGRIANUAL – Anuário da Agricultura Brasileira. FNP Consultoria & Comércio; M&S Mendes & Scotoni. Editora Argos Comunicação, 244-248, 2000.

9- Kumar, P.P.; Paramashivappa, R.; Vithayathil, P.J.; Subba Rao, P.V. Journal of Agricultural and Food Chemistry; 50, 4705, 2002.

10- Attanasi, O. A.; Buratti, S.; Filippone, P. La Chimica e I'Industria, 78, 693, 1996.

11-Gedam, P.H.; Sampathkumaran, P.S. Progress in Organic Coatings, 14,115-157,1986.

12-Tyman, J. H. P.; Anal. Chem.48, 30,1976.

13-Attanasi, O. A.; Filippone, P. E. Mario, G, IT n. PI 1190278,1986.

14-Milfont J.R.; W.N.; Monteiro, E.; Dweck, J.; III Encontro Regional de Polímeros da ABPol Regional leste, 2000.

15-Avellar, I. G. J.; Godoy, K E.; Magalhães, G. C., J. Braz. Chem.Soc.11, 22, 2000.

16-Mananwar, P.A.; Kale, D.D.; J. Appl. Polym. Sci. 61, 2107, 1996.

17-Mothé, C.G. Tese (Doutorado). Instituto de Química. USP - Universidade Federal de São Paulo, 1992.

18-Odian, G. Principles of Polymerization; Ed. John Wiley & SONS, Inc; New York, 2001.

19-Mano, E. Introdução a Polímeros EDN - Estireno do Nordeste S.A & Editora Edgar Blucher Ltda,1985.

20-Martin, R.W. The Chemistry of Phenolic Resins, Josh Wiley and Sons, New York, 1996.

21-Whitehouse, A.A.K and Barnet G. Phenolic Resin. Iliffe Boks Ltd.London, 1967.

22-Clayton, M.R. Epoxy-resin-chemistry and techonology. New York: Mercel Dekker,1988.

23-Flower, H.M., Wood Handbook- Wood as engineering material. Madison, Wisconsin. http:/ www.fpl.fs.fed.us. consultada em agosto de 2005.

24-Reddy, N., Yang, Y. Biotechnology, 23, 22-27, 2005.

25-Guerreiro, A.R. Plástico Industrial, 23, 80-95, 2000.

26-Bledzki.;A .K; Gassan. J. Polymer Science Oxford, 24, 221-274,1999.

27-Fengel,D; Wegner, G. Wood Chemistry ultraestructure reactions. Berlin: Walter de Gruyter ,1989.

28-Coutts. R.S.P. High yeld woods pulps as reinforcement for cement products. Appita, 39, 1,1986.

29-Akers, S. A. S.; Studinka. J. B. l Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 11, (2), 93-97,1989.

30-Synnytsya, A.; Copikota, J.; Matejka P, Machovic V. Carbohydrate Polymers, 54, 97-106, 2003.

31-R. A Young. Vegetable Fibers, Chapter in: Kirk - Othmer Encyclpedia of Chemical Technology, 4rd, 10,1994.

32-Agarwal, R.; Saxena, N. S.; Sharma, K. B; Thomas, S. & Sreekala, M. S. – Materials Science & Engineering,82 , 77, 2000.

33-Canché-Escamilla, G.; Cauich-Cupul, J. I.; Mendizábal, E.Composites: Part A, 30, 349-359,1999.

34-Rowell, R. M.; Han, J. S. & Rowell, J. S. - USP/Unesp/Embrapa, p.115-34, São Carlos, 2000.

35-Gellersted, F. & Gatenholm, P. Cellulose,6, 103-21, 1999.

36-Han, J.S.; Rowell, J.S. Composites from Agro-based resources. Flórida, CRC Press, 12, 83-134,1997.

37-Biblioteca Virtual do Estudante Brasileiro (2004). Disponível em http:/ www.bibivirt.futuro.usp.br/acervo/paradidat/frutas/coco, consultada em outubro, 2004.

38-Van Dam, J. E. G. Industrial Crops and Products, 19 (3), 207-216, 2004.

39-Satyanarayana, K.G. Polymer Composites Cement Concrete,15,117-136,1990.

40-Geethman, V.G. Polymer Oxford vol.39. (6), p.1483-1491,1998.

41-Morassi, O.J Fibras Naturais, Aspectos gerais e Aplicação na Indústria Automobilística, in. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 1994.

42-Reddy, N.; Yang, Y. Biotechnology, 23 (1), p. 22-27, 2005.

43-Ranganathan, S.R. & Quayyum. Z. New horizons for jute. Stute - Art Keport *5.* National Information, 2000.

44-Pothan L. A , Thomas S.; Neelakantan N R. J. Reinforced Plastics. 16,744, 1997.

45-R.M. Rowell and R. A Young. Academic Press, NY, 1978.

46-Isantos, M. S.; Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros),Instituto de Macromoléculas. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2002.

47-Rong, M.Z.; Zhang, M.Q.; Liu, Y.; Yang, G.C. Composites Science and Techonology, 61, 1437-1447, 2001.

48-Yosomiya, R. Adhesion and bonding in composites, New York, Marcel Dekker, Inc.1989.

49-Joseph, K Polymer, Oxford, 37.(23), 5139-5149, 1996.

50-Dotan, A L. Congresso de Engenharia Mec6anica 8, Rio de Janeiro,1989.

51-Riedel; U.;Nickel; J. Ed. German Aerospace Center (DLR);German, 2001.

52-Dagher, H.J Hight-performance Wood Composites for Construction. VII Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira, São Carlos. 2000.

53-Paiva, J. M. F.; Trindade, W. G.; Frollini. Polímeros Ciência e Tecnologia, 4,170-176,1999.

54-Silva; R. V. (Tese de Doutorado) - São Carlos São Paulo. 2003.

55-Mano, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. São Paulo. Edgard Blucher,1991.

56-Hull, D. Composites materials. Cambridge University Press, 37-42, New York, 2002.

57-Sperling, L. H. Polymeric Multicomponent Materials: An Introduction, New York, John Wiley & Sons, 1997.

58-Tita, S.P. (Dissertação Mestrado). São Carlos, São Paulo Instituto de Química de São Carlos /IQSC/ USP. 2002.

59-Calister, W.D Materials Science and Engineering,1985.

60-Rowell, R. Lignocellulosic-plastics composites. São Paulo: USP, UNESP, 23-51, 2001.

61-Suchuh.T.; Gayer. V Lignocellulosic-plastics composites. São Paulo USP, UNESP, 181-195,1997.

62-Suddell.B.C. Anais do Symposium Internacional, on Natural Polymers and Composites. Águas de São Pedro, USP, São Carlos. São Paulo, 455-460, 2002.

63-Blass, Arno. Processamento de polímeros. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 1985.

64-Turi, E. A. Thermal Caracterization of Polymeric Materials, Academic Press Inc. 2nd ed. USA, 1997.

65-Humphreys, F.J e Goodhew, P.J, Electron Microscopy e Analysis, Taylor & Francis, London, 1988.

66-Anastras, P.T., Warner. J.; Green Chemistry: Theory and Practices; Oxoford University Press: Oxford, 1998.

67-Redfran, C. A. Tecnologia dos materiais plásticos, Ed. Polígono, São Paulo 1ª edição, 1962.

68-Attanazi,O.; IT *pat*. 1123981,1986

69-V. Ratta, Ph. D Thesis, Faculty of Virginia Polytechic Institute and State University, 1999.

70-Karmaker, A.C.; Youngquist. J.A. J. Appl Sci, 62,1147,1996.

71-Calo, E., Universitá Degli Studi di Lecce. Dipartimento di Ingegneria De'l Innovazationne, Lécce Itália. 2001.

72-Rout, J. Composite Science and Techonology,61, 1303-1310. 2001.

73-Savastano, J.H. Livre docência Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

74-American Society for Testing and Materials - ASTM D 638-96 Standart Test Method for Tensile properties of plastics Philadelphia. (CD-.ROM) 1996.

75-American Society for Testing and Materials - ASTM D 3039-75 Standart Test for Tensile properties of Polymer matrix Comnposite materials. (CD- ROM). Philadelphia, 1975.

76-Sarkar, B.K. Bull Mater. Science. 24 (2),129 –135, 2001.

77-Váquez,G.; González. S; Freire S.; Antorrera G. Bioresour Technol. 60,191-198,1997.

78-Kharade, A. y.; Kale,D.D. Eur Polymer.J.,34 (2),201-205,1998.

79-Maldas, D.;Shiaishi, N.; Harada,Y. J.Adhes. Sci. Techonol.11 (3), 305-316.1997.

80-Campana, F.;Frollini,E.;Curvelo, A. A.S. Lignocellulosic- Plastic Composites,163-178. 2001.

81-Tager, A.; Physical Chemistry of Polymer.2ª edição. Cap.7,175-206,1980.

82-Krassing, H. Procesing of the Eight Cellulose Conference.New York Syracuse, 777-790,1995.

83-Silva, L.R.D. Dissertação de Doutoramento - Campinas- UNICAMP. São Paulo,1996.

84-Padilha, F. A Materiais de Engenharia e Microestrutura - São Paulo, 1997.

85-Severs, E.T.Newtonian Liquids in: Rheology of Polymers Reinhold, 1999.

86-Megson, N.J.L. Phenolic Resin Chemistry, Butterworks Sci Publications, 1962.

87- Wombua,P. I. Composite Science and Techonology,63,1259-1264, 2003.

88-Goulart, G.S.;Souza, D.A.; Machado, J.C. Polymer Science,76,1197-1206, 2000.

89-Kilzer, J.F.; Broido, A. Pyrodinamics,2,151,1965.

90-Van Kreveler, D.W.; Properties of Polymer, 3rd ed, Elsevier, 88, Amsterdam, 2000.

91-Shunkla, S.R.; Athayl,A.R.J.Polymer Sci,57,983-988,1995.

92-Chand,N and Hashmi, S.A.R. Journal of Materials Science,28,6724-6728,1993.

93-Mattoso, L.H.C.; Martin, A.R.; Ferencz, S.D. Polymer Composites,24 (3),464-474, 2003.

94-Arbelaiz, A.; Fernández, B.; Ramos, J.A.; Mondragon, I. Thermochimic Acta 440,111-121, 2006.

95-Ramiach , M.V. Journal of Applied Polymer Science,14,1323-1337,1970.

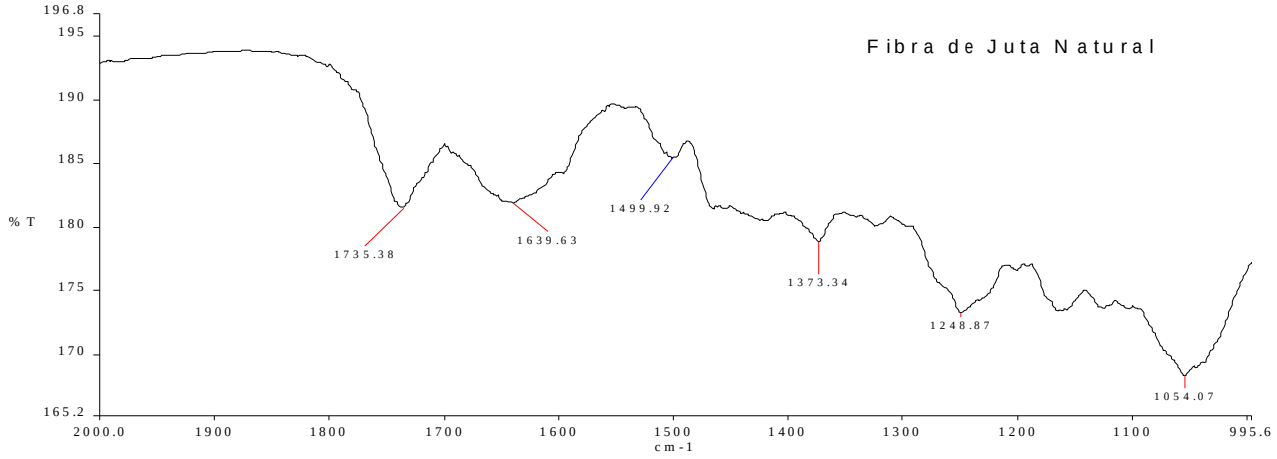
96-Albano,C.; González,J.; Ichazo,M.; Kaiser,D. Polym Degrad. Stability, 66,179-185,1999.

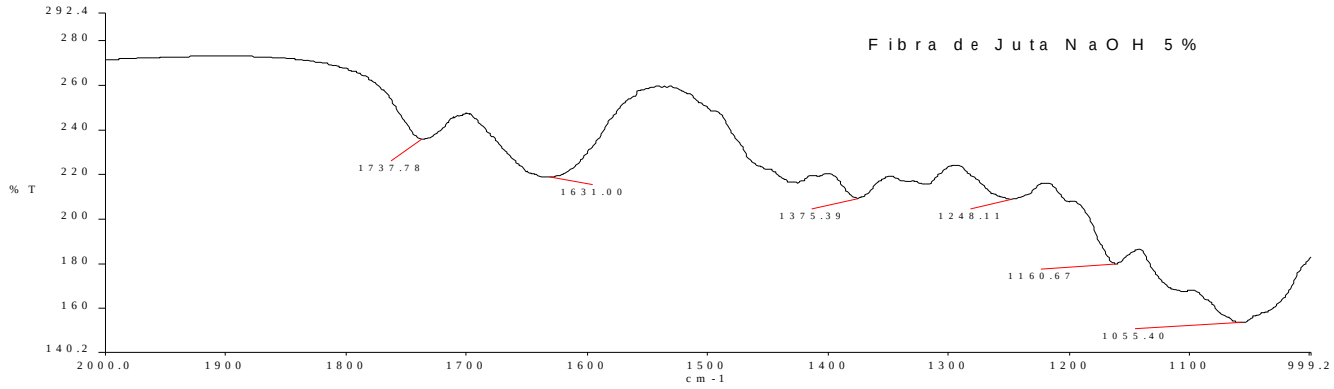
97-Kiekens,P.;Van de Velder,K. J.Appl.Polym. Sci, 83, 2634 – 2645, 2002.

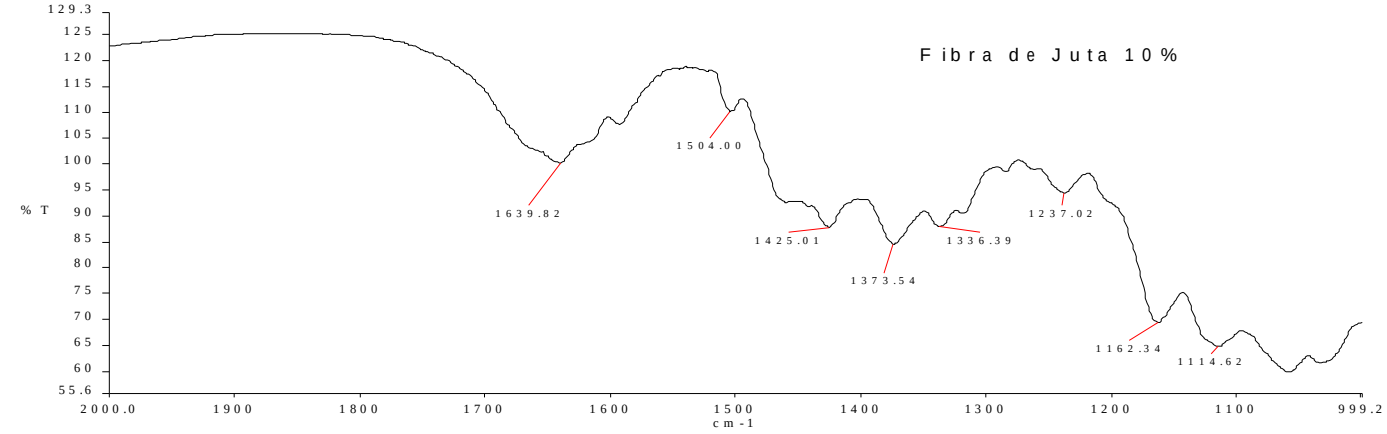
98-Mahato, D.N.; Mathur B.K.; Bhattacherjee,S. Indian Journal of Fibre & Textile Research,20 (4),202-205,1995.

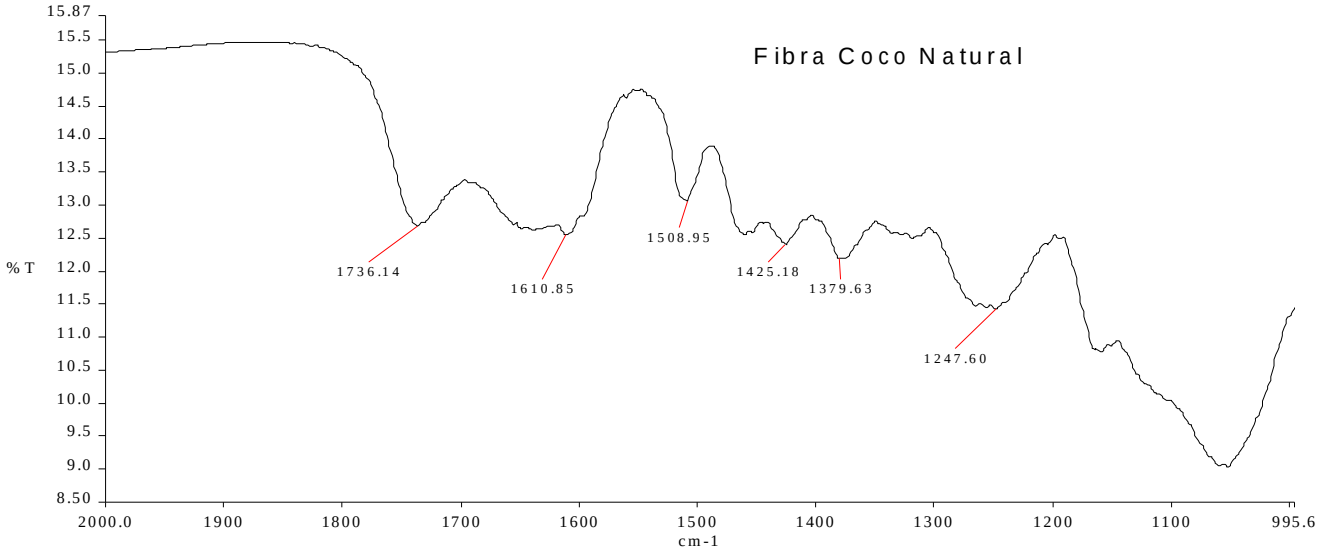
99-Mothé, C.G.; Araújo, C.R. Polímeros, 14 (4), 1-12, 2004.

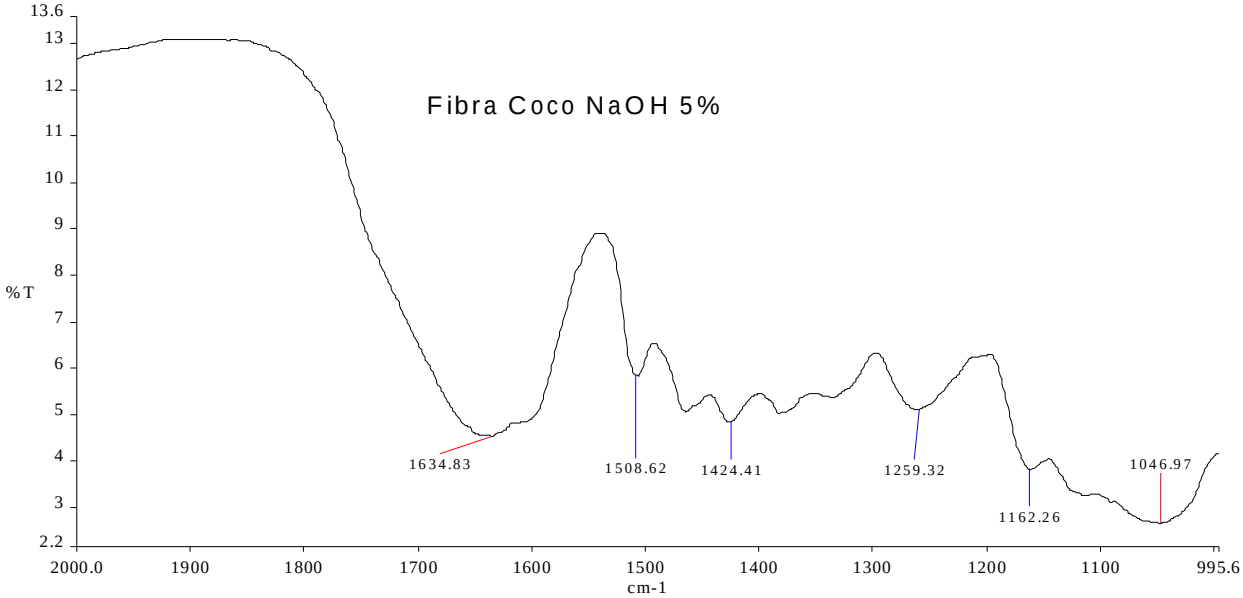
APÊNDICE - INFRAVERMELHO (IV)

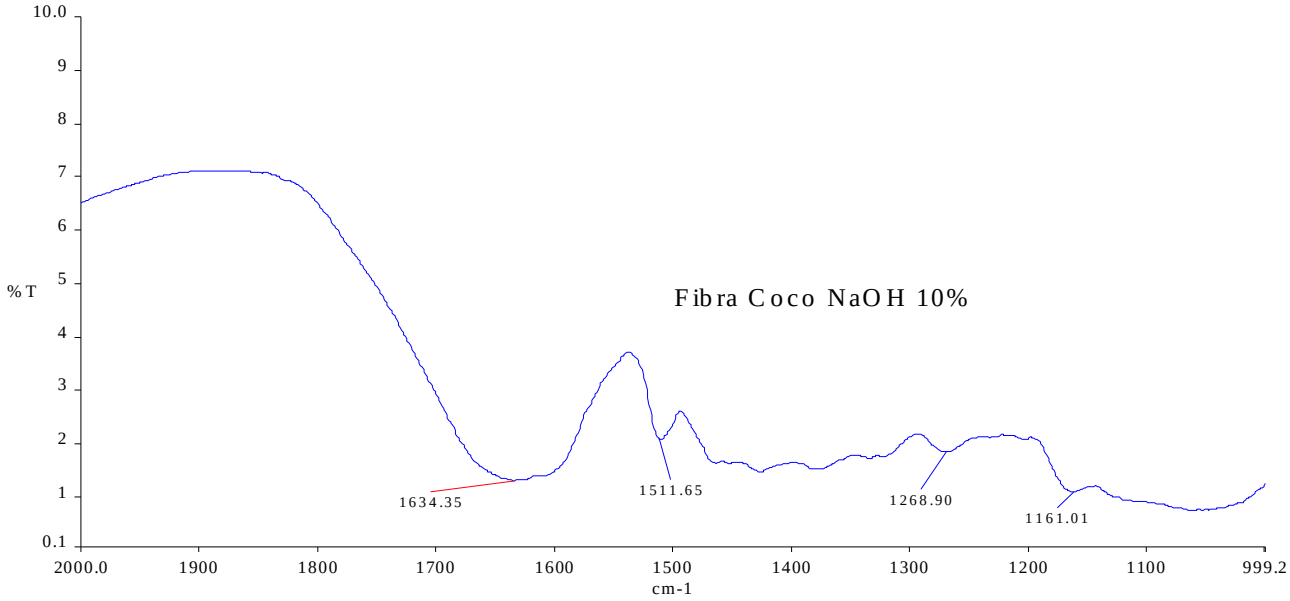







Fibra Coco Natural
%T
cm-1
1736.14
1610.85
1508.95
1425.18
1379.63
1247.60


Fibra Coco NaOH 5%
%T
cm-1
1634.83
1508.62
1424.41
1259.32
1162.26
1046.97


Fibra Coco NaOH 10%
%T
cm-1
1634.35
1511.65
1268.90
1161.01

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo