

Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos

**Fibras celulósicas têxteis em compósitos de
matriz fenólica**

Cristina Gomes da Silva

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, com parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador (a): Profa. Dra. Elisabete Frollini

São Carlos

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELA	XI
SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	XIII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	1
1. 1. DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO	2
1. 1. 1. COMPÓSITOS	2
1. 1. 2. CLASSIFICAÇÃO	4
1. 2. RESINAS FENÓLICAS	6
1. 2. 1. RESINA FENÓLICA DO TIPO RESOL	6
1. 2. 2. REAÇÃO DE ENTRECruzAMENTO DE RESÓIS (CURA)	9
1. 3. COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA	11
1. 3. 1. ASPECTOS GERAIS.	11
1. 3. 1. 1. Comprimento e Volume Crítico da fibra	13
1. 3. 1. 2. Interface fibra matriz	14
1. 3. 3. RESINAS FENÓLICAS EM COMPÓSITOS	16
1. 3. 2. FIBRAS COMO AGENTES DE REFORÇO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA	18
1. 3. 2. 1. Fibras naturais	20
1. 3. 2. 2. Fibras de sisal	22
1. 3. 2. 3. Fibras de algodão	24
1. 3. 2. 4. Fibra de Lyocel	26
1. 3. 3. BORRACHA NATURAL	29
2. OBJETIVOS	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	34
3. 1. MATERIAIS	34
3. 2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	34
3. 2. 1. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE SISAL, ALGODÃO E LYOCCEL	34
3. 2. 1. 1. Determinação do teor de lignina residual (Método Klason)	34
(A) Determinação do teor de lignina Klason insolúvel em meio ácido	34
(B) Determinação do teor de lignina Klason solúvel	35

3. 2. 1. 2. Determinação do teor de umidade	35
3. 2. 1. 3. Determinação do teor de cinzas	36
3. 2. 1. 4. Determinação do teor de holocelulose (hemicelulose + celulose)	36
3. 2. 1. 5. Determinação do teor de celulose	37
3. 2. 1. 6. Determinação do grau de cristalinidade por difração de raio-X	38
3. 2. 1. 7. Ensaio de Tração	39
3. 2. 1. 8. Determinação da massa molar média do pré-polímero	39
3. 3. PREPARAÇÃO DE TERMORRÍGIDOS E COMPÓSITOS	40
3. 3. 1. SÍNTESE DO PRÉ-POLÍMERO FENÓLICO	40
3. 3. 2. PREPARAÇÃO DAS FIBRAS	41
3. 3. 3. PREPARAÇÃO DO PRÉ-POLÍMERO PARA MOLDAGEM	41
3. 3. 4. PROCEDIMENTOS PARA MOLDAGEM DE TERMORRÍGIDOS	42
3. 3. 5. PROCEDIMENTOS PARA MOLDAGEM DE COMPÓSITOS	42
(A) PROCEDIMENTO 1 DE MOLDAGEM PARA OS COMPÓSITOS - IMPREGNAÇÃO DAS FIBRAS COM AUXÍLIO DO MISTURADOR MECÂNICO	43
3. 3. 5. 1. Programação de moldagem para compósitos e termorrígidos	45
(B) PROCEDIMENTO 2 DE MOLDAGEM PARA OS COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CELULOSE	46
(C) PROCEDIMENTO 3 DE MOLDAGEM PARA OS COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CELULOSE	46
3. 3. 6. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E COMPÓSITOS	46
3. 3. 6. 1. Espectroscopia na região do infravermelho	46
3. 3. 6. 2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
3. 3. 6. 3. Termogravimetria (TG)	49
3. 3. 6. 4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	49
3. 3. 7. Caracterização dos compósitos	50
3.3.7.1. Ensaio de Impacto Izod (amostras não entalhadas) –Instrumentado com Pêndulo a Martelo	50
3. 3. 7. 2. Ensaio de absorção de água	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
<u>CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS</u>	<u>55</u>
4. 1. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS	55
4. 2. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DAS FIBRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	57
4. 3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO	58
4. 4. ANÁLISE TÉRMICA DAS FIBRAS	61
4. 4. 1. TERMOGRAVIMETRIA (TG)	61
4. 4. 2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) DAS FIBRAS NATURAIS	64
4. 5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DAS FIBRAS	69
4. 6. ANÁLISE TÉRMICA DA BORRACHA NATURAL	71
<u>CARACTERIZAÇÃO DO PRÉ-POLÍMERO, TERMORRÍGIDOS E COMPÓSITOS</u>	<u>73</u>
4. 7. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA DO PRÉ-POLÍMERO (PP) FENÓLICO	73

4. 8. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (IV)	74
4. 9. ANÁLISE TÉRMICA DO PRÉ-POLÍMERO E COMPÓSITOS	77
4. 9. 1. TERMOGRAVIMETRIA (TG)	77
4. 9. 2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	81
4. 10. RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD	86
4. 11. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	95
4. 11. 1. TERMORRÍGIDO FENÓLICO	95
4. 11. 2. BLENDA DE TERMORRÍGIDO FENÓLICO/BORRACHA NATURAL	97
4. 11. 3. COMPÓSITOS FENÓLICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE SISAL	100
4. 11. 4. COMPÓSITOS FENÓLICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE ALGODÃO	106
4. 11. 4. 1. Compósitos fenólicos reforçados com fibras de Algodão fio A	106
4. 11. 4. 2. Compósitos fenólicos reforçados com fibras de algodão fio B	115
4. 11. 4. 3. Compósitos fenólicos reforçados com fibras de algodão fio C	116
4. 11. 5. COMPÓSITOS FENÓLICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE LYOCEL	119
4. 12. ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	126
5. CONCLUSÕES	142
<hr/>	
6. BIBLIOGRAFIAS	144
<hr/>	
7. ANEXO I	154
<hr/>	
ANEXO II	156
<hr/>	
ÍNDIX	159
<hr/>	

Índice de Figuras

<i>Figura 1: Classificação para compósitos.</i>	4
<i>Figura 2: Classificação das matrizes utilizadas em compósitos.</i>	5
<i>Figura 3: Diagrama representativo dos mecanismos de ligação interfacial; (a) adesão mecânica, (b) interação eletrostática, (c) ligação química, (d) interação envolvendo um agente de acoplamento, (e) interface polimérica.</i>	15
<i>Figura 4: Representação das estruturas de unidades de monossacarídeos presentes nas polioses.</i>	19
<i>Figura 5: Unidades presentes na lignina: (1) guaicila; (2) siringila e (3) p-hidroxifenila.</i>	20
<i>Figura 6: Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular de fibra vegetal em vista (a) transversal; (b) longitudinal.</i>	22
<i>Figura 7: Planta de sisal.</i>	23
<i>Figura 8: Fluxograma da obtenção de algodão</i>	24
<i>Figura 9: Fibra de algodão .</i>	25
<i>Figura 10: Fluxograma representativo do processo para obtenção do fio de Lyocel.</i>	28
<i>Figura 11: (a) monômero da borracha natural (isopreno), (b) estrutura molecular do poli(isopreno), (c) Configurações cis e trans de 1,4 poli-isopreno.</i>	29
<i>Figura 12: Extração de látex de uma seringueira.</i>	31
<i>Figura 13: Esquema representativo do sistema utilizado para a síntese do pré-polímero fenólico.</i>	41

- Figura 14: Misturador mecânico para mistura de fibras/matriz polimérica. 1- a)recipiente termostaticado para transporte de resina, b)tubulação condutora de resina, c)painel de controle (temperatura e rotação do tambor); 2- a) motor, b) tambor rotativo, c) duto para condução de vapores.* 43
- Figura 15: Representação esquemática do sistema de moldagem.* 44
- Figura 16: Representação esquemática dos mecanismos de falha dos materiais ou de dissipação de energia. (a) arracamento da fibra(“pull-out”), (b) deslizamento da fibra(“bridging”), 1-falha na fibra, 2-falha na matriz (c) 1- descolamento da fibra (“interface debonding”) e 2-falha na interface fibra/matriz, (d) desvio na propagação de trincas, (e) desvio da propagação contornando as fibras.* 48
- Figura 17: Representação esquemática do equipamento de ensaio de impacto Izod.* 50
- Figura 18: Difratoograma de raios-X das fibras de sisal, algodão (fio **B**) e Lyocel. Índice máximo e mínimo indicados para a fibra de algodão.* 57
- Figura 19: Espectro na região de infravermelho da fibra de Lyocel, sisal e algodão (7/1).* 59
- Figura 20: Espectro na região de infravermelho da borracha natural utilizada no presente trabalho.* 61
- Figura 21: Curva TG em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min para fibra de sisal e a derivada primeira da curva TG.* 63
- Figura 22: Curva TG em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/ min para fibra de algodão (fio 7/1) e a derivada primeira da curva TG.* 63
- Figura 23: Curvas TG em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min para fibra de Lyocel e a derivada primeira da curva TG.* 64
- Figura 24: Curva DSC para a fibra de sisal em atmosfera de ar sintético (20 mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min.* 65

- Figura 25: Curva DSC para a fibra de algodão (7/1) em atmosfera de ar sintético (20 mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min.* 66
- Figura 26: Curva DSC para a fibra de Lyocel em atmosfera de ar sintético (20 mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min.* 66
- Figura 27: Micrografia da fibra de sisal, (a)500X, (b) 1000X.* 70
- Figura 28: Micrografia da fibra de algodão fio **A, B, C**: (a) 100X e (b) 500X.* 70
- Figura 29: Micrografia da fibra de Lyocel, (a) 100X, (b) 500X.* 71
- Figura 30: Curvas TG em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min para a borracha natural (BN) e a derivada primeira da curva TG.* 72
- Figura 31: Curva DSC para da borracha natural em atmosfera de ar sintético (20 mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min.* 73
- Figura 32: Cromatograma do pré-polímero (PP) fenólico.* 73
- Figura 33: Espectro na região de infravermelho do pré-polímero (PP) e termorrígido fenólico (TF).* 76
- Figura 34: Espectro na região de infravermelho do compósito de matriz fenólica reforçada com fibra de sisal.* 77
- Figura 35: Curva TG e derivada primeira em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min para pré-polímero fenólico (PP).* 78
- Figura 36: Curva TG e derivada primeira em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min para (a) termorrígido fenólico (TF), (b) compósito de resina fenólica com fibra de sisal (30% em massa), (c) fibra de algodão (fio **B** 30% em massa) e (d) fibra de Lyocel (30% em massa).* 79
- Figura 37: Curvas DSC do pré-polímero fenólico (PP) em atmosfera de ar sintético, 20 mL/min e 10 °C/min.* 81

- Figura 38: Curvas DSC do termorrígido fenólico (TF) em atmosfera de ar sintético, 20 mL/min e 10 °C/min. 82*
- Figura 39: Curvas DSC dos compósitos fenólicos com (a) fibra de sisal (30% em massa), (b) fibra de algodão (fio **B** 30% em massa) e (c) fibra de Lyocel (30% em massa) em atmosfera de ar sintético, 20 mL/min e 10 °C/min. 83*
- Figura 40: Curvas TG do termorrígido fenólico (TF) com borracha natural (BN, 3% em massa) em atmosfera de ar (20 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min. 84*
- Figura 41: Curvas DSC do termorrígido fenólico com borracha natural (TF/BN (3%), TF e BN em atmosfera de ar (20 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min. 85*
- Figura 42: Resultado do ensaio de Impacto Izod, amostras não entalhadas, para o termorrígido fenólico (TF) e compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras de sisal e diferentes fios de algodão (**A**, **B**, **C**), processo 1 (veja experimental). 86*
- Figura 43: Resistência ao impacto Izod para compósitos fenólicos (CF) reforçados com 30% de fibras de algodão (**A**) de comprimento 1, 3, e 5cm usando diferentes processo de impregnação (veja parte experimental). 89*
- Figura 44: Resistência ao Impacto Izod para compósitos fenólicos (CF) reforçados com 30% de fibras de algodão (Fio Ne **B**) de comprimento 1, 3, e 5cm, processo de impregnação 3. 91*
- Figura 45: Resistência ao Impacto Izod para compósitos fenólicos reforçados com 30% de fibras de Algodão (Fio Ne C) de comprimento 1, 3, e 5cm, processo de impregnação 3. 92*
- Figura 46: Resistência ao impacto Izod para termorrígido (TF) e compósitos fenólicos reforçados com fibras de Lyocel de comprimento 1 cm para diferentes porcentagens de fibras como reforço, (a) procedimento 1, (b) procedimento 3 (veja parte experimental). 93*

<i>Figura 47: Resultados dos ensaios de Impacto Izod para termorrígido fenólico (TF) sem e com borracha natural (BN) (1 e 3% em massa).</i>	94
<i>Figura 48: Termorrígido fenólico sem borracha natural.</i>	96
<i>Figura 49: Micrografias do termorrígido fenólico com 1% borracha natural</i>	98
<i>Figura 50: Micrografia do termorrígido fenólico com 3% borracha natural</i>	99
<i>Figura 51: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de sisal 3cm (1000x).</i>	100
<i>Figura 52: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibra de sisal 4cm.</i>	101
<i>Figura 53: Foto das amostras após impacto de compósitos reforçados com fibras de sisal de comprimento a) 5cm, b) 1cm.</i>	102
<i>Figura 54: Foto das amostras após de compósitos reforçados com fibras de sisal de comprimento 3cm.</i>	102
<i>Figura 55: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de sisal 5cm.</i>	103
<i>Figura 56: Micrografia do compósito fenólico com 1% BN reforçado com fibras de sisal de comprimento 3cm.</i>	104
<i>Figura 57: Micrografia do compósito fenólico com 3% BN reforçada com 30% de fibras de sisal.</i>	105
<i>Figura 58: Micrografia do compósito fenólico reforçado com 30% de fibras de algodão (fio A) 1cm, processo 1.</i>	106
<i>Figura 59: Micrografia do compósito Fenólico reforçado com 30% de fibras de algodão (fio A) 1cm, processo 2.</i>	107
<i>Figura 60: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio A) 1cm, processo 1.</i>	110

- Figura 61: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio A) 3cm, processo 3. 112*
- Figura 62: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio A) 5cm. 114*
- Figura 63: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio B) 1cm, processo 2. 116*
- Figura 64: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio C) 1cm, processo 2. 117*
- Figura 65: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio C) 1cm, processo 3. 119*
- Figura 66: Micrografias do compósito fenólico reforçado com 30%, em massa, de fibras de Lyocel 1cm. 121*
- Figura 67: Micrografia do compósito fenólico reforçado com 40%, em massa, de fibras de Lyocel 1cm. 122*
- Figura 68: Micrografia do compósito fenólico reforçado com 50%, em massa de fibras de Lyocel (1cm). 123*
- Figura 69: Micrografia do compósito fenólico reforçado com 60% em massa de fibras de Lyocel (1cm). 124*
- Figura 70: Micrografia do compósito fenólico reforçado com 70%, em massa, de fibras de Lyocel 1cm. 125*
- Figura 71: Absorção de água para compósitos fenólicos reforçados de fibras de algodão (Fio **A**, **B**, **C**) e de Lyocel, 30% em massa e comprimento de **1cm**. (a) 0-350h, (b) 0-2000h. 127*
- Figura 72: Ensaio de absorção de água para compósitos fenólicos reforçados com 30% de fibra de algodão (Fio A, B e C) de comprimento de 3cm. 129*

*Figura 73: Absorção de água para compósitos fenólicos reforçados com fibras de algodão (Fio **A**, **B** e **C**) e de sisal, 30% em massa e comprimento de 5cm.*

130

*Figura 74: Absorção de água para compósitos fenólicos reforçados com 30% de fibra de algodão com variação de comprimento de 1, 3 e 5cm. (a) CF/Algodão **A**, (b) CF/Algodão **B**, (c) CF/Algodão **C**.*

131

Figura 75: Absorção de água para compósitos fenólicos reforçados com 30% de fibra de sisal com variação de comprimento de 1, 3 e 5cm.

132

Figura 76: Absorção de água para compósitos fenólicos reforçados com 30% de fibra de Lyocel (1cm) com variação em massa de fibra (30, 40, 50, 60 e 70%).

133

Figura 77: Absorção de água para termorrígidos fenólicos com variação em massa de borracha natural (BN) (1 e 3% em massa).

134

Figura 78: Absorção de água para compósitos fenólicos reforçados com sisal (3cm) com variação em massa de borracha natural (BN) (1 e 3% em massa).

135

Índice de Tabela

<i>Tabela 1: Programação de temperatura e compressão para o ciclo de cura dos polímeros fenólicos moldados.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 2: Variação do intervalo de tempo entre as pesagens das amostras... </i>	<i>54</i>
<i>Tabela 3: Resultado da análise das fibras.</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 4: Índice de Cristalinidade das fibras</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 5: Principais atribuições para as bandas de absorção no IV para celulose, hemicelulose e lignina.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 6: Principais atribuições para bandas de absorção no IV da borracha natural (1,3 metil-butadieno, C₅H₈).....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 7: Perdas de massa (%) das fibras naturais.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 8: Resultado do ensaio de tração das fibras naturais.</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 9: Diâmetro das fibras naturais.</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 10: Perdas de massa em (%), das fibras naturais.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 11: Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n) e polidisperssividade (M_w/M_n) do PP fenólico.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 12: Principais atribuições de absorção na região do IV do pré-polímero e termorrígido fenólico..</i>	<i>75</i>
<i>Tabela 13: Perdas de massa em (%) do pré-polímero (PP), termorrígido (TF) e compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras naturais.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 14: Perdas de massa em (%) do termorrígido fenólico (TF) e do TF com borracha natural(BN).....</i>	<i>84</i>

<i>Tabela 15: Parâmetros n, k e D para termorrígido fenólico(TF) com e sem borracha natural (BN), 25 °C.....</i>	<i>136</i>
<i>Tabela 16: Parâmetros n, k e D para compósitos fenólicos (CF) reforçados com sisal, 25 °C.....</i>	<i>137</i>
<i>Tabela 17: Parâmetros n, k e D para compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras de algodão, 25 °C.....</i>	<i>139</i>
<i>Tabela 18: Parâmetros n, k e D para compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras de algodão (B), 25 °C.....</i>	<i>140</i>
<i>Tabela 19: Parâmetros n, k e D para compósitos de algodão, considerando comportamento fickiano.....</i>	<i>140</i>
<i>Tabela 20: Parâmetros n, k e D para compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras de Lyocel (1cm).....</i>	<i>141</i>

Símbolos, Siglas e Abreviaturas

BN	=	Borracha natural
CF	=	Compósito fenólico
D	=	Coeficiente de difusão
DSC	=	Calorimetria Exploratória Diferencial
I_c	=	Índice de cristalinidade
L	=	Espessura do corpo-de-prova do teste de absorção de água
M_∞	=	Massa de água absorvida no ponto de saturação
M_t	=	Massa de água absorvida no instante t
MEV	=	Microscopia Eletrônica de Varredura
n e k	=	Constantes da Lei de difusão de Fick
T	=	Temperatura
TF	=	Termorrígido fenólico
TG	=	Termogravimetria
THF	=	Tetraidrofurano
t	=	Tempo
ton	=	Toneladas

Resumo

Considerando as inúmeras vantagens de resinas fenólicas, como baixa geração de fumaça, superior resistência ao fogo, buscou-se no presente trabalho a melhora de propriedades deste material pela introdução de fibras vegetais como reforços, originando compósitos. Fibras celulósicas provenientes da indústria têxtil foram utilizadas (fios de algodão, com comprimentos diversificados, e Lyocel, em proporções variadas), a fim de avaliar a capacidade como reforço de matriz fenólica destas fibras, que apresentam vantagens sobre outras, por terem disponibilidade praticamente garantida e pela possibilidade de aquisição continuada de material com propriedades reprodutíveis, devido à demanda e exigências do setor têxtil, respectivamente. Fibras lignocelulósicas, como a de sisal usada no presente trabalho para fins comparativos, ainda não estão disponíveis com tais propriedades, o que pode dificultar a utilização em larga escala para obtenção de compósitos. Adicionalmente, foi avaliada a possibilidade de adição de borracha natural à matriz fenólica, visando melhorar a propriedade de resistência ao impacto deste material, mas os resultados mostraram pouca compatibilidade entre os dois tipos de materiais. As fibras foram caracterizadas quanto à composição química e analisadas via termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raio-X, espectroscopia na região de infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e resistência a tração. Os termorrígidos (não reforçados) e compósitos (matriz fenólica reforçada por fibras com distribuição aleatória) foram caracterizados por TG, DSC, IV, MEV, resistência ao impacto Izod e quanto à capacidade de absorção de água. Do conjunto de resultados obtidos, destaca-se que aqueles referentes à resistência ao impacto de compósitos mostraram que, utilizando-se processos adequados para impregnação dos fios de celulose e buscando-se diâmetro médio de fibras e comprimento apropriados, pode-se obter compósitos com resistência ao impacto no mesmo patamar (em torno de 400 J m^{-1}) daqueles reforçados por sisal, uma fibra considerada como excelente reforço para matriz fenólica. No que se refere à fibra de Lyocel, embora os compósitos reforçados com este material tenham apresentado resistência ao impacto menor (valor máximo encontrado em torno de 240 J m^{-1}), quando comparados com aqueles reforçados por algodão ou sisal, a maior porosidade desta fibra quando comparada as outras, permitiu uma difusão mais eficiente da resina fenólica para o interior do reforço, exercendo então uma ação impermeabilizante, conforme demonstrado pela menor absorção de água de compósitos reforçados por Lyocel. Os resultados obtidos são promissores e mostram que fibras têxteis podem ser utilizadas com êxito na preparação de compósitos de matriz fenólica, o que pode representar um avanço para a produção destes materiais em larga escala.

Abstract

Due to the large number of advantages of the phenolic thermosets, as low emission of smoke, high resistance to fire, the improvement of other properties of this material was researched by the incorporation of natural fibres (reinforcing agents), resulting in composites. Cellulosic fibres derived from industry were used (cotton fibres, with different length, and Lyocell, with different proportions), with the purpose of evaluating the ability as reinforcing agent of the phenolic matrices. These fibres presents some advantages over the synthetic ones, as accessibility and possibility of continuous acquisition of material with reproducible properties, due to the demand and requirements of textile sector, respectively. Lignocellulosic fibres, like the sisal ones used in the present work for comparative reasons, are not available yet with such properties, what can difficult its utilization in large scale for composites processing. Moreover, it was evaluated the possibility of incorporating natural rubber to the phenolic matrix, aiming to improve the property of impact resistance of this material, but the results showed little compatibility between the two components. The fibres were characterized in terms of chemical composition and analysed by thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (IV), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction and tensile strength. The thermosets (not reinforced) and composites (phenolic matrix reinforced with fibres randomly dispersed) were characterized by TG, DSC, IV, MEV, Izod impact strength and also the water absorption capacity was evaluated. Overall results, those referred to the impact resistance of composites showed that, with the appropriate processes of impregnation of cellulosic fibres and adjusted length and average diameter values, it can be obtained composites with impact resistance (around 400 J m^{-1}) comparable to those obtained for sisal-reinforced composites, which is considered an excellent reinforcing agent for phenolic matrices. Related to the Lyocell fibre, although the composites reinforced with this material have presented low values of impact strength (around 240 J m^{-1}), when compared to those reinforced with cotton or sisal, the larger porosity of this fibre allowed a better diffusion of the phenolic resin into its inner, which in turn led to a better waterproof property, as observed by the lower water absorption of Lyocell-reinforced composites. The results are promising and show that fibres can be successfully used in the preparation of phenolic matrix composites, what might represent an advance for their wide production.

1. Introdução

Os polímeros e as fibras naturais têm suscitado um interesse crescente nos últimos anos, em nível mundial, devido à busca por produtos que provoquem menor impacto ambiental [Kim, 2006], assim como devido as propriedades intrínsecas destes materiais.

Assim, cientistas e engenheiros empenharam-se no desenvolvimento de novos materiais, usando critérios específicos para materiais que são freqüentemente utilizados, tais como: baixa densidade, mais resistentes à intempéries, maior resistência mecânica [Eraki, 2006; Gröning, 2006] e de melhor custo. **Compósitos** correspondem um exemplo desta categoria [Matthews, 1994; Chawla, 1998].

Compósitos constituem-se por dois ou mais componentes ou fases distintas, assim como foram os tijolos feitos desde as civilizações mais antigas, tendo como base a lama reforçada com palha, entre outros exemplos [Matthews, 1994].

Como conseqüência da crescente demanda por materiais biodegradáveis, assim como pelo desejo de reduzir o custo dos materiais que utilizam fibras sintéticas (carbono, vidro, entre outros), novos compósitos reforçados com fibras naturais são desenvolvidos [O'Donnell, 2003; Demir, 2006; Weyenberg, 2006; Li, 2006]. Pesquisadores começam também a focalizar a atenção em biocompósitos, isto é, compósitos de resinas sintéticas reforçadas com fibras naturais ou de resinas preparadas a partir de macromoléculas naturais reforçadas com fibras naturais [Paiva, 2006; Hoareau, 2006; Razera, 2004; Pothan, 2006; Tserki, 2006].

Quando comparada as fibras de vidro convencionais ou as fibras de carbono, as fibras naturais [Mathur, 2006] têm muitas vantagens, como o menor custo, serem obtidos a partir de fontes renováveis, baixa densidade e bom desempenho mecânico [Zhang, 2005; Agopyan, 2005].

Bledzki e Gassan (1999) descrevem que as fibras naturais são usadas desde 1908 para ampla produção de placas, em que o papel [Umer, 2006] ou o algodão [Wu, 2006] foram usados como reforço em resinas fenólicas.

Atualmente, o Brasil é sem dúvida um país que possui um dos maiores potenciais em biomassa do mundo, além da maior extensão territorial com possibilidade de cultivo. A exploração sistemática destes recursos, visando um desenvolvimento sustentado e aplicações diversificadas daquelas que já são consideradas atualmente, pode representar inclusive uma fonte alternativa de emprego no setor agrícola [Agopyan, 2005; Digabel, 2006].

Na área de compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas [Greil, 2000; Lee, 2006; Cao, 2006; Manfredi, 2006] e celulósicas [Carvalho, 2002; Janhom, 2005], pode-se considerar que a maior parte dos trabalhos aborda a preparação e caracterização de compósitos de matriz termoplástica [Brahmakumar, 2004; Zhang, 2005; Weyenberg, 2006; Khondker, 2006; Antich, 2006]. Comparativamente, poucos trabalhos são desenvolvidos considerando matrizes termorrígidas e, dentre estes, um número menor se refere à matriz termorrígida fenólica [Frollini, 2004; Trindade, 2005; Myalski, 2005; Paiva, 2006; Kaddami, 2006; Su, 2006; Nair, 2001].

No presente trabalho, fibras lignocelulósicas e celulósicas foram utilizadas como agentes de reforço de matriz fenólica, visando dar continuidade ao estudo de compósitos fenólicos reforçados com fibras vegetais.

1. 1. Definição e Classificação

1. 1. 1. Compósitos

A idéia de *materiais compostos (ou compósitos)* não é nova ou recente. A natureza é repleta de exemplos em que estes materiais estão presentes. Por exemplo, a madeira é um compósito: fibras de celulose em uma matriz de lignina. As fibras de celulose [Umer, 2006; Wu, 2006] possuem alta resistência, mas são muito flexíveis (baixa rigidez), enquanto a matriz de lignina [Mathur, 2006; Ochi, 2006; Avérous, 2006] une estas fibras e proporciona rigidez. O

osso é um outro exemplo de compósito natural que suporta o peso de vários membros do corpo, consistindo de pequenas fibras de colágeno embebidas em uma matriz mineral, chamada apatita. Vários materiais de engenharia correspondem a compósitos e de uma maneira geral são usados por longos períodos de tempo. Fibras de carbono e fibras de vidro em resinas são exemplos comuns [Chawla, 1998; Myalski, 2005].

Na década de 1950, houve um rápido aumento na produção de compósitos sintéticos e a incorporação de fibras em vários polímeros dominou o mercado. Logo em seguida, foi iniciada a produção de compósitos tendo como base o metal e a cerâmica [Matthews, 1994; Pilato, 1994; Coatanlem, 2006].

Os incentivos para a rápida expansão das décadas seguintes correspondem ao desenvolvimento das fibras de carbono e boro nos anos de 1960 [Matthews, 1994; Kaynak, 2005]. Assim, incorpora-se novas fibras com alta elasticidade e que proporcionam maior rigidez e estabilidade aos materiais, possibilitando um avanço no desenvolvimento dos compósitos. Desenvolvimentos similares ocorreram nos compósitos de matriz cerâmicas e metais com fibras de carbeto de silício (SiC) e alumina (Al_2O_3), que mantêm suas propriedades a elevadas temperaturas.

Desde a década de 1960, é crescente a demanda por materiais que são rígidos e resistentes nos diversos campos das indústrias de aeronaves, construção civil, automobilística, eletrônica, esportiva, marinha e médica. A demanda fez com que a performance dos materiais melhorasse globalmente, de forma satisfatória [Chawla, 1998].

O sucesso das fibras em compósitos de matriz termorrígida e termoplástica, em grande parte como substituto dos metais, é resultado da melhora das propriedades mecânicas dos compósitos com relação a matriz polimérica, em parte devido ao uso de fibras com propriedades especiais, como as fibras de carbono, vidro e aramida [Kaynak, 2005; Myalski, 2005].

Materiais provenientes da agricultura foram inseridos como reforço nos materiais plásticos, cerâmicos e metálicos. Daí o interesse em tecnologias que estão relacionadas a produtos biodegradáveis e recicláveis [Rowell, 1996].

Fibras naturais de diferentes plantas são interessantes reforços para termoplásticos e termorrígidos. O uso de fibras naturais em compósitos termoplásticos é normalmente feito com o auxílio de extrusoras ou aplicando-se a técnica de camadas de fibras [Weyenberg, 2006]. Compósitos de matriz termorrígida podem ser obtidos por moldagem com compressão ou transferência de resina para o molde (“resin transfer moulding”- RTM) [Frollini, 2000].

1. 1. 2. Classificação

As figuras 1 e 2 mostram uma classificação para compósitos e para tipo de matriz.

A figura 1 ilustra a classificação dos materiais compósitos em função da distribuição do reforço na matriz.



Figura 1: Classificação para compósitos [Matthew, 1994].

A matriz, como já descrito anteriormente, pode corresponder a materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos. Os materiais poliméricos dividem-se em duas grandes classes: termoplásticos e termorrígidos (Figura 2), já mencionados.

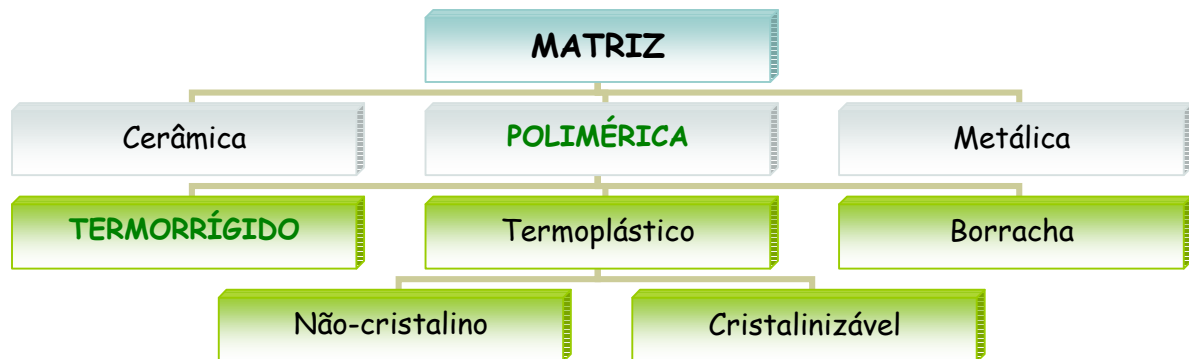


Figura 2: Classificação das matrizes utilizadas em compósitos [Matthew, 1994].

Reforços particulados possuem dimensões que são aproximadamente a mesma em todas as direções e reforçam compósitos com diferentes geometrias, regulares ou irregulares. O tipo de arranjo destas partículas na matriz, pode ser do tipo *aleatória* ou *orientada*. Na maioria dos compósitos reforçados com partículas, estas estão dispostas de forma aleatória.

Reforços fibrosos são caracterizados pelo *comprimento* e muitas vezes pelo *diâmetro* da secção transversal da fibra, sendo que a razão entre estas grandezas (comprimento/diâmetro) é muitas vezes considerada para a classificação do compósito, chamada de razão de aspecto como será mencionado posteriormente. Materiais de *camada única* e reforçados por fibras longas com altos valores de razão podem ser chamados de *compósitos de fibras contínuas* [Khondker, 2006; Weyenberg, 2006] e para fibras curtas têm-se baixos valores de razão, levando a *compósitos de fibras descontínuas*.

A disposição das fibras descontínuas na matriz pode ser *aleatória* ou *orientada*. No caso de compósitos com fibras contínuas, estas são encontradas freqüentemente forma orientada, sendo classificadas como *unidirecionais*, e quando as fibras estão distribuídas de forma aleatória são classificadas como *bidirecionais*.

Em outra categoria estão os compósitos de *multicamadas*, *laminares* ou *híbridos*. Os laminares são constituídos por camadas unidirecionais e com uma

seqüência específica. Um laminar típico pode conter de 4 a 40 camadas, com fibras orientadas e também a direção das camadas no empilhamento pode variar de 0 a 90°, levando a um compósito chamado de “*cross ply*” (*entrecruzamento de fios*). Os híbridos são normalmente compósitos com multicamadas [Pothen, 2006] com fibras. As fibras podem ser adicionadas à matriz através de um alimentador ou camada por camada, e as propriedades destes compósitos variam de acordo com o tipo de fibra empregada [Bellmann, 2005].

No presente trabalho, os compósitos preparados podem ser classificados como compósitos de fibras curtas (celulósicas e lignocelulósicas) com distribuição aleatória em matriz termorrígida (fenólica).

1. 2. Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas prepara-se pela reação de fenol, ou de um fenol substituído no anel aromático, com um aldeído, principalmente o formaldeído, na presença de um catalisador (ácido ou base). Estas resinas são produtos de reação de polimerização do tipo policondensação [Knop, 1985; Frollini, 2002].

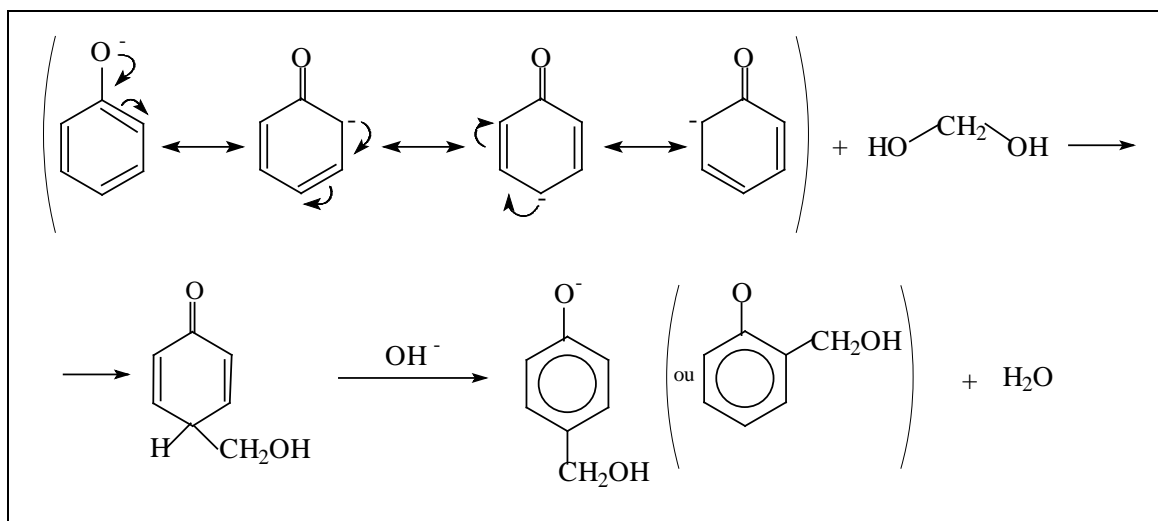
Devem ser consideradas três seqüências de reação na obtenção de resinas fenólicas: adição do formaldeído ao fenol, crescimento da cadeia ou formação do pré-polímero e, finalmente, o entrecruzamento ou reação de cura [Knop, 1985; Frollini, 2002].

1. 2. 1. Resina Fenólica do tipo Resol

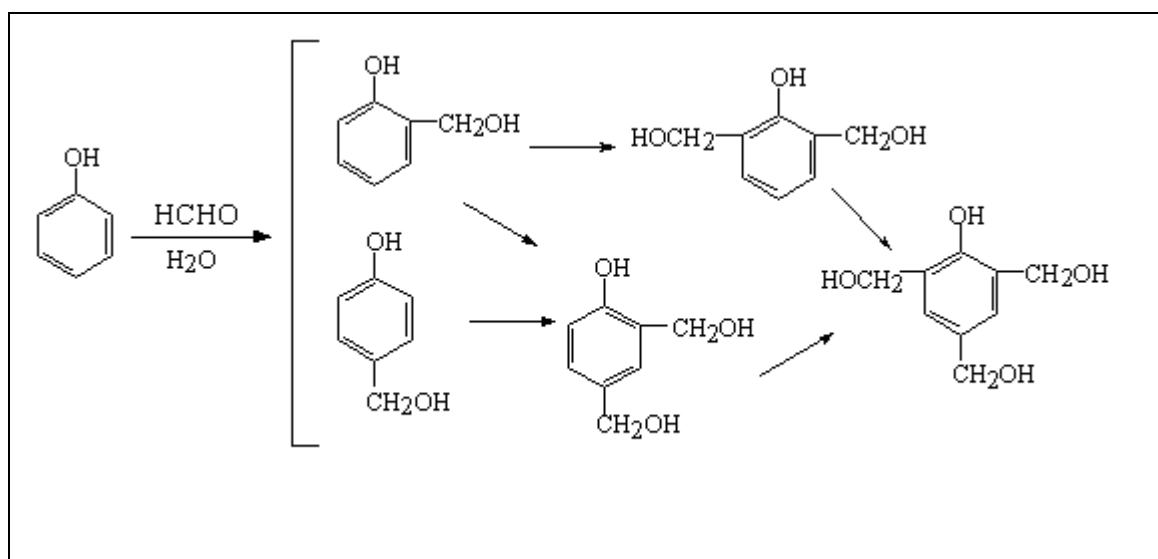
As resinas fenólicas do tipo resol são produzidas, por exemplo, utilizando razão molar de formaldeído e fenol de 1,2:1 a 3,0:1 e catalisador alcalino como, NaOH e KOH [Knop, 1985].

Os resóis podem ser sólidos ou líquidos, solúveis ou insolúveis em água, de cura lenta ou rápida. Na etapa inicial forma-se o ânion fenolato, o qual reage, por exemplo, com formaldeído (que reage na forma de metileno glicol, já

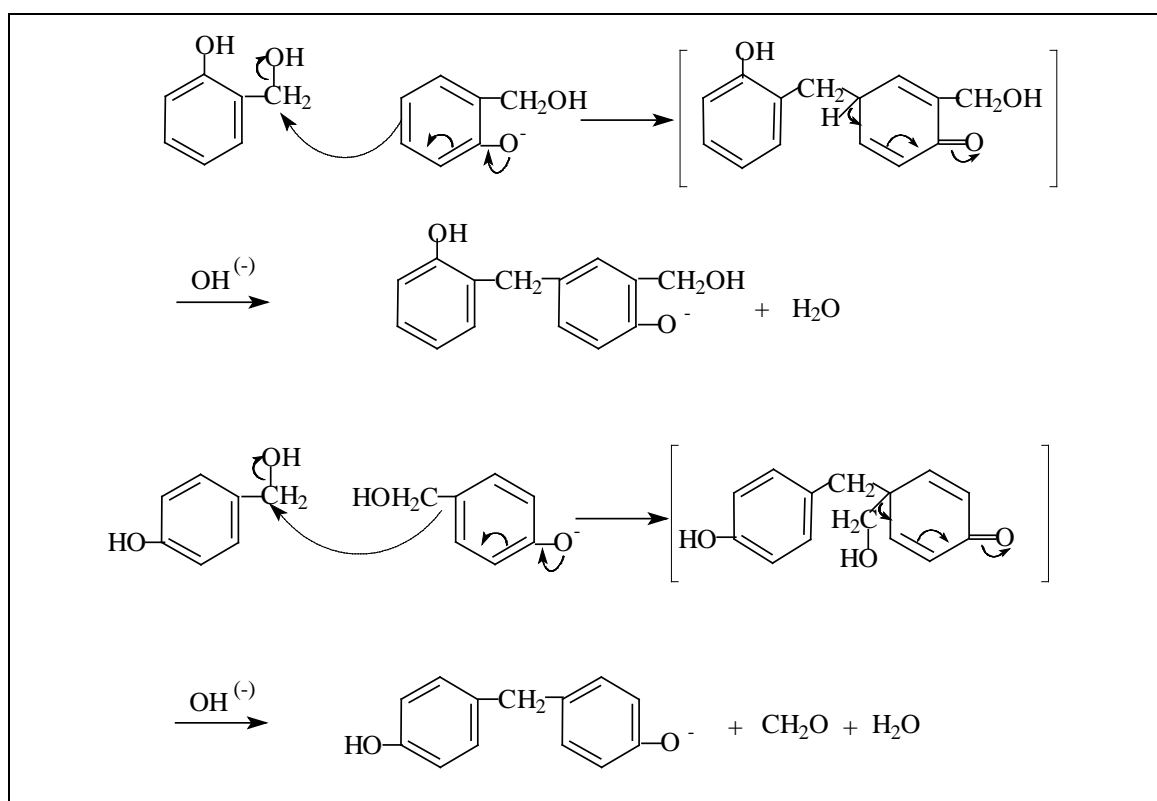
que uma solução aquosa do aldeído é usada), ocorrendo a introdução de grupos *o*-hidroximetila e *p*-hidroximetila, ou seja nas posições ativadas para o ataque eletrofílico devido à “deslocalização” de elétrons:



Os *orto*- e *para*- “metilóis” (ou hidroximetil) fenóis resultantes são mais reativos com o formaldeído que o fenol original, devido a ativação do anel frente a um ataque eletrofílico, em decorrência do efeito eletrônico doador de elétrons do grupo hidroximetila para o anel aromático (-CH₂- ligado ao anel doa elétrons por efeito indutivo e por hiperconjugação). Assim, rapidamente ocorre outra substituição com a formação de derivados *dimetilol* e *trimetilol* :

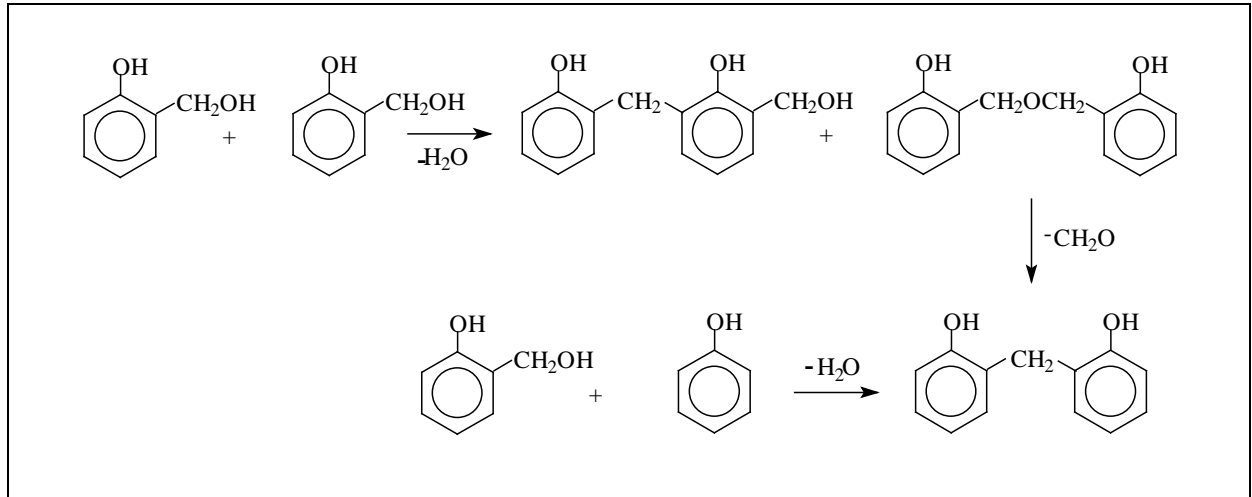


Os hidroximetil-fenóis assim obtidos são relativamente estáveis na presença de álcali, mas pode ocorrer autocondensação, com liberação de água ou de formaldeído, formando fenóis dinucleares e polinucleares, nos quais os núcleos fenólicos estão normalmente ligados através de grupos metilênicos:



As reações anteriores mostram como a formação de fenóis dinucleares podem ser repetidas, formando fenóis trinucleares e assim por diante. Assim, o produto obtido pela reação de fenol e formaldeído, sob condições alcalinas, é uma mistura complexa de fenóis mono- e polinucleares, como os núcleos fenólicos ligados por grupos metilênicos [Frollini, 2002].

A formação de pontes fenil-metilênicas é favorecida acima de 150°C e sob condições fortemente alcalinas. A formação de dibenzil-éter, originando as chamadas *pontes etéreas*, é favorecida a temperaturas mais baixas e meio neutro [Knop, 1985], sendo que podem ocorrer rearranjos, originando *pontes metilênicas*:

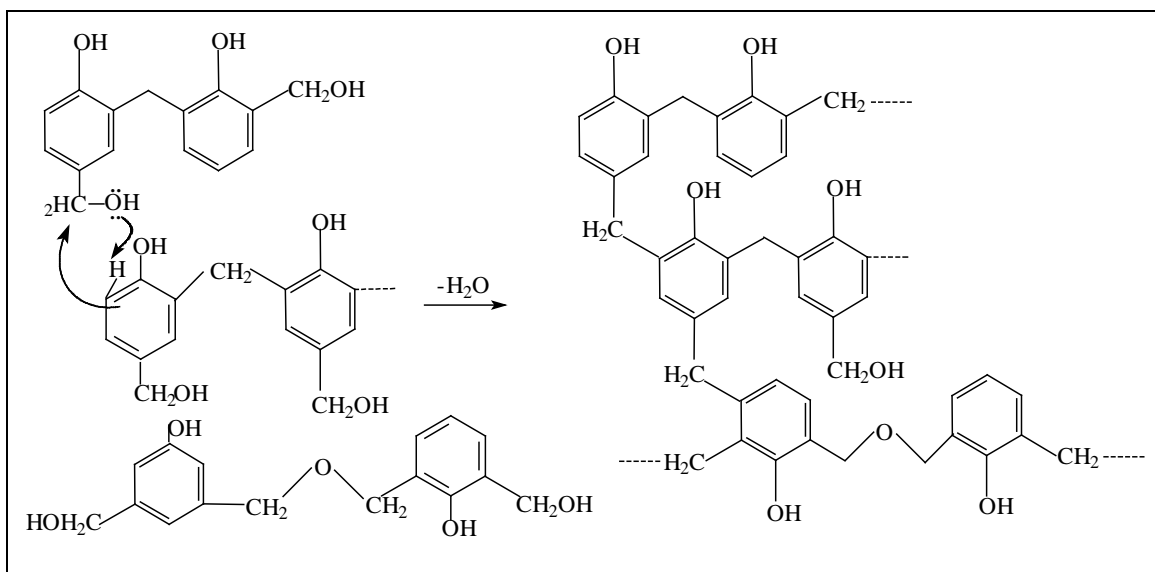


No presente trabalho, as resinas preparadas foram fenólicas do tipo resol.

1. 2. 2. Reação de entrecruzamento de Resóis (Cura)

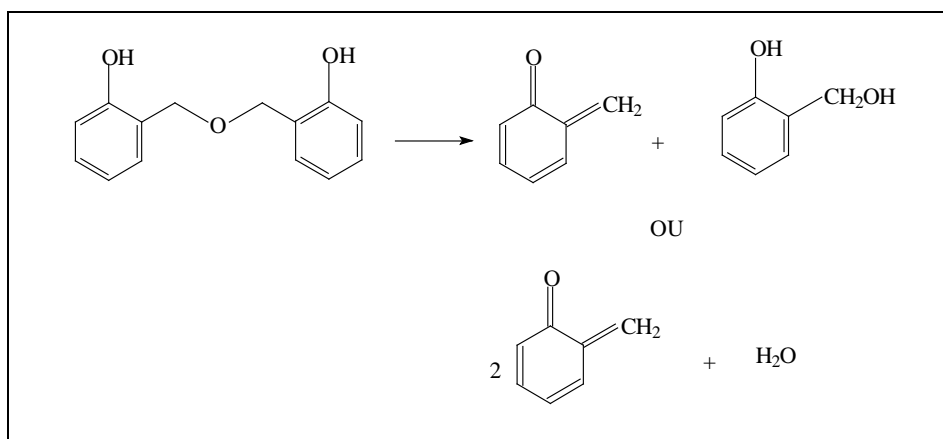
Os pré-polímeros do tipo resol, obtidos sob condições alcalinas, são geralmente neutralizados ou deixados levemente ácidos antes de se realizar a etapa de entrecruzamento (cura), a qual normalmente ocorre por aquecimento, por catálise ácida, ou ambos [Knop, 1985].

O processo de cura (entrecruzamento) é complexo, podendo envolver vários tipos de reações. Resumidamente, pode-se propor que na **cura térmica, como a que foi considerada no presente trabalho**, o carbono eletrofílico dos grupos hidroximetila livres, interagem com o anel aromático de uma cadeia vizinha, provocando o entrecruzamento, por meio de uma reação do tipo substituição eletrofílica em anel aromático [Frollini, 2002]:

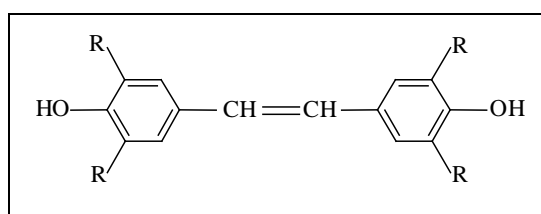


Como após o entrecruzamento o produto obtido é insolúvel, torna-se difícil a investigação a respeito de todos os tipos de reações que realmente ocorrem.

As ligações do tipo éter, que podem ligar os anéis fenólicos no pré-polímero, não são muito estáveis e podem sofrer ruptura, dependendo das condições de reação, levando a formação de metileno-quinonas:



Estruturas do tipo estilbeno podem ser obtidas a partir de metileno-quinona, e esta estrutura pode também estar incorporada à estrutura da macromolécula entrecruzada:



1. 3. Compósitos de matriz polimérica

1. 3. 1. Aspectos gerais.

De forma simplificada, um compósito define-se como um material que apresenta duas ou mais fases distintas, sendo, portanto, um material heterogêneo. Na realidade, de certa forma esta definição depende do nível de análise, já que quase todos os materiais podem ser considerados como heterogêneos, se a escala de interesse for suficientemente pequena [Herakovich, 1998].

Compósitos fibrosos podem ser considerados como materiais em que uma fase atua como *reforço* de uma segunda fase, chamada *matriz*. Reforços, como fibras, são adicionados a polímeros (matriz) para melhorar as propriedades físico-mecânicas o que pode ainda estar aliado à busca pela redução de custos. O grande desafio consiste em combinar fibras e matriz de tal forma que o material mais eficiente para determinada aplicação seja produzido [Berlin, 1985; Herakovich, 1998].

O processamento de um compósito de matriz polimérica não envolve necessariamente altas pressões e não requer altas temperaturas quando comparado aos materiais cerâmicos e metálicos. Ainda, os problemas associados com a degradação do reforço durante a manufatura são menos significativos para estes compósitos do que para os outros com outras matrizes. Os equipamentos necessários para se obter compósitos com estas matrizes normalmente são simples para termorrígidos, quando comparado a outros tipos de matrizes. Por estas razões, os compósitos com matrizes poliméricas desenvolveram-se rapidamente e logo foram aceitos para aplicações estruturais. Compósitos poliméricos têm encontrado, por exemplo, ampla aplicação na indústria de construção em geral. São também de particular interesse para a indústria de construção de navios, principalmente devido a propriedades como altos módulos e resistência mecânica, o que possibilita uma significativa redução de peso na parte superior dos navios. A resistência à corrosão em ambiente marítimo é mais uma vantagem destes materiais [Kuzak, 1998].

Normalmente, materiais compostos com reforço de fibras consistem de fibras de alto módulo de elasticidade e resistência mecânica, embutidas ou ligadas na matriz com interfaces distintas entre elas (fronteira). Em geral, as fibras são os principais membros de solicitação mecânica (ou de cargas), enquanto as vizinhanças da matriz as mantém na localização e direção desejada, agindo como um transportador médio de carga e protegendo as fibras de danos ambientais, decorrentes, por exemplo, de altas temperaturas e umidade [Frollini, 2002].

Um reforço fibroso é caracterizado por possuir comprimento muito maior que a sua dimensão na secção transversal. Entretanto, a relação de comprimento e diâmetro, conhecida como *razão de aspecto*, conforme já mencionado pode variar consideravelmente. Os compósitos de camada única com fibras longas de elevada razão de aspecto são chamados de compósitos reforçados com fibras contínuas, enquanto os compósitos de fibras descontínuas são produzidos com fibras curtas de menor *razão de aspecto* [Chawla, 1998].

A relação entre o comprimento (L) e o diâmetro (d) das fibras fornece a razão de aspecto de acordo com a expressão (1) [Chawla, 1998].

$$\text{Razão de Aspecto} = L/d \quad (1)$$

Em princípio, compósitos com fibras com alta razão de aspecto apresentam desempenho mecânico superior em relação aos de menor razão de aspecto. Esta maior performance é resultado da maior área de contato entre as fibras mais longas (considerando diâmetro constante) e a matriz, a qual possibilita maior interação entre fibra e matriz na região de interface. Por sua vez, a maior interação fibra/matriz presentes nos compósitos com maior razão de aspecto permite que uma fração maior da carga aplicada ao compósito seja transferida as fibras pela matriz [Chawla, 1998]. Desta forma, os compósitos contendo fibras com maiores comprimentos deveriam, em princípio, apresentar melhores propriedades mecânicas.

Nos compósitos, a região de interação entre os componentes é referida como *interface*. Na mistura de dois componentes, de natureza química diversa, de qualquer dimensão ou forma, para que ocorra uma interação é essencial a

existência de áreas de contato entre eles. Quanto maior for essa área, tanto maior será a possibilidade de ocorrer entre os dois componentes uma interação de natureza física, química [Alvarez, 2005; Potan, 2000; Bellmann, 2005] ou físico-química [Yosomiya, 1990]. Em todos os casos, a interação entre a fase dispersa e a fase matricial depende da extensão da área de contato e da afinidade entre os componentes. A afinidade pode ser intensificada, por exemplo, por tratamentos físicos ou químicos aplicados à superfície das fibras (em se tratando de compósitos fibrosos) [Bledzki, 1996; Joseph, 1996; Bledzki, 1999; Ghosh, 2000; Stael, 2000; Li, 2000; Mansour, 2001]. As características da interface dependem, portanto, das propriedades químicas e físicas dos constituintes, da configuração dos mesmos, assim como da estrutura ao redor, o que faz com que a interface tenha uma forte influência na propriedade do material composto, como na resistência ao impacto.

1. 3. 1. 1. Comprimento e Volume Crítico da fibra

As propriedades dos compósitos com fibras curtas são muito diferentes das propriedades dos compósitos com fibras contínuas. O processo de manufatura de compósitos com fibras longas é lento. Para compósitos de matriz termorrígida as fibras curtas são mais convenientes por possibilitar um processamento mais rápido e resultar em um material de alta performance [Matthews, 1994; Jacob, 2004].

Para muitas aplicações e processos de moldagem, ou de mistura, o comprimento da fibra é um fator importante. Para classificar uma fibra em função do seu comprimento, considera-se o parâmetro chamado *comprimento crítico da fibra*, ou seja, comprimento em que o composto apresenta resultados satisfatórios para um conjunto de propriedades [Matthews, 1994].

O comprimento crítico da fibra é também função do tipo de matriz e do tipo de reforço, tendo variações consideráveis de compósito para compósito.

Razera e Frollini (2004) mostraram que a variação do comprimento das fibras de juta, em compósitos de matriz termorrígida fenólica, exerceu

considerável influência sobre as propriedades do material. No que se refere à resistência ao impacto, o valor crítico do comprimento das fibras foi de 4cm.

No presente trabalho foram avaliadas as propriedades de resistência ao impacto e absorção de água dos compósitos em função do comprimento do reforço (fibras de sisal, algodão) para o mesmo tipo de matriz (termorrígida fenólica). Para a fibra têxtil considerada (Lyocel) manteve-se o comprimento das fibras constante e variou-se a porcentagem em massa das fibras.

1. 3. 1. 2. Interface fibra matriz

A interface entre os constituintes de um compósito é um fator importante e influi nas propriedades finais do material. Processamentos não adequados, para obtenção do material, podem ser conseqüência da falta de interação intermolecular entre os componentes [Matthews, 1995; Bellmann, 2005].

A compatibilidade e molhabilidade entre os componentes é um dos fatores essenciais para um resultado satisfatório no que diz respeito à adesão, o que normalmente é refletido nas propriedades do compósito. No caso das fibras celulósicas, grupos hidroxilas estão presentes na superfície, viabilizando ligações hidrogênio, desde que a natureza da matriz o permita, o que influencia na melhora das propriedades mecânicas, por exemplo. Mas, por ser extremamente hidrofílica, a presença de água pode ser a responsável pela perda no desempenho mecânico do compósito. Também para as fibras lignocelulósicas (polares) a interação com a matriz é um fator crítico que determina a propriedade do composto. Para alguns tipos de matriz e fibra é necessário utilizar algum tipo de aditivo para facilitar a interação entre os componentes [Rowell, 1996; Herrera-Franco, 2005].

A obtenção de uma interface pode ocorrer por diferentes tipos de interação ou mecanismos (Figura 3), tais como, *ligação química, adesão mecânica, atração eletrostática, interdifusão* entre outros [Matthews, 1995].

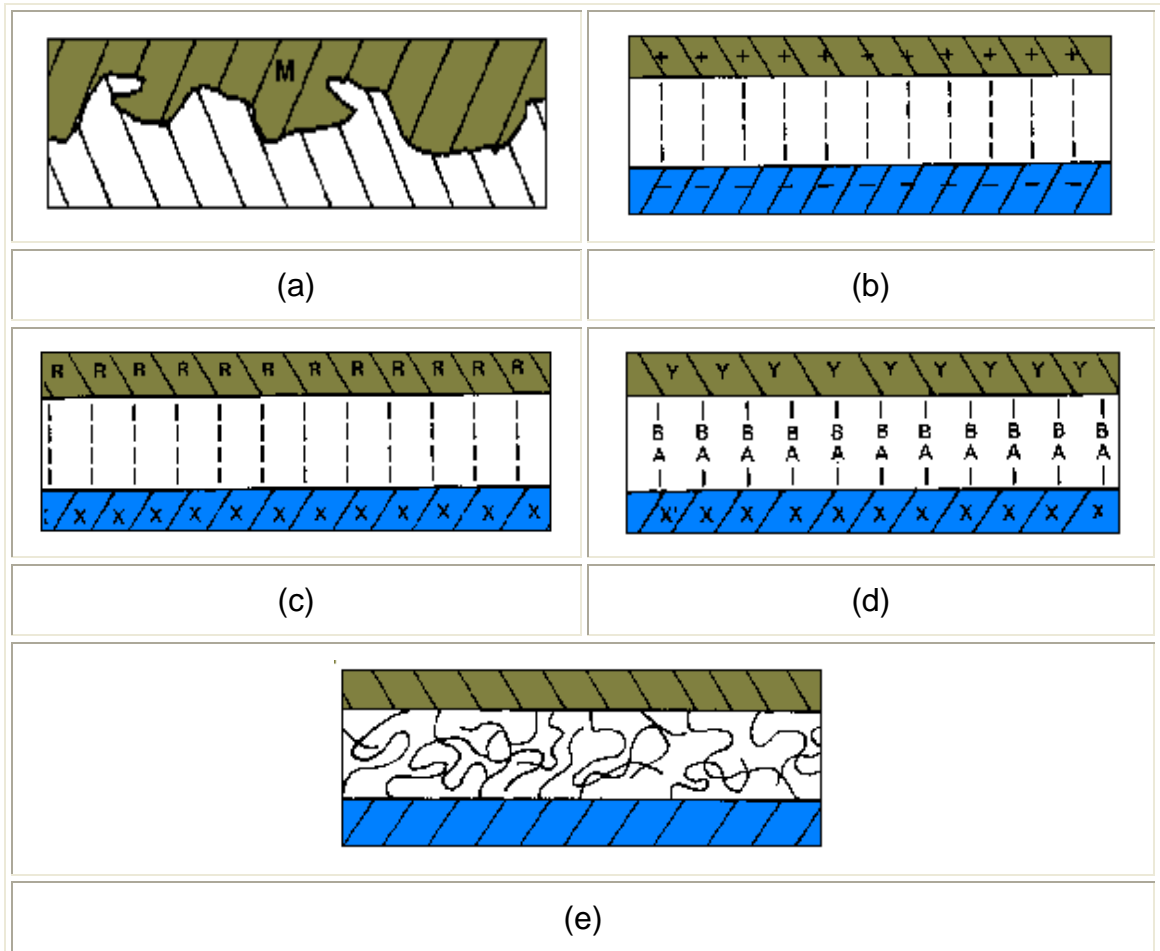


Figura 3: Diagrama representativo dos mecanismos de ligação interfacial; (a) adesão mecânica, (b) interação eletrostática, (c) ligação química, (d) interação envolvendo um agente de acoplamento, (e) interface polimérica [Matthews, 1995].

Para que a interação entre a matriz e o reforço seja eficiente, pelo menos um dos mecanismos apresentados na figura 3 deve ocorrer:

(a) *Adesão mecânica*: deve haver interação entre a matriz e a fibra o suficiente para que esta resulte em interações do tipo van der Waals. A aplicação de uma força mecânica pode tornar o mecanismo mais efetivo, favorecendo a interação entre as partes.

(b) *Interação eletrostática*: ocorre entre a matriz e o reforço quando uma superfície é carregada positivamente e a outra é carregada negativamente. As

interações são eficiente em distâncias muito pequenas (distâncias atômicas) e a presença de sólidos ou gases contaminantes podem afetar sua eficiência.

(c) *Ligação química*: com relação aos compósitos, a ligação química é formada entre os grupos presentes na superfície do reforço e da matriz (representados por **R** e **X** na figura 3c). Para que a interação seja mais efetiva, adiciona-se um agente de acoplamento (**AB**) que formará ligações hidrogênio, por exemplo, entre a matriz (**Y**) e o reforço (**X**), como mostra na figura 3d, ou mesmo uma ligação química.

Componentes de matriz e reforço podem se difundir ou migrar para a região de interface, podendo ocorrer uma reação ou interdifusão (Figura 3e).

Segundo Gassan (2001), as propriedades dos compósitos são majoritariamente governadas pela interação fibra-matriz, daí a importância de estudos investigando a natureza da interface entre os constituintes do compósito.

No presente trabalho, fez-se uso de diferentes métodos de impregnação (fibra/resina), buscando-se intensificar interações de tal forma a facilitar reações entre a fibra e a matriz.

1. 3. 3. Resinas fenólicas em compósitos

Devido à baixa geração de fumaça, superior resistência ao fogo quando comparadas até mesmo a outras resinas termorrígidas, tais como poliésteres e epóxis, custo consideravelmente menor que muitas resinas de alto desempenho, tais como PEEK (poli-éter-éter-cetona), as resinas fenólicas são atrativas para aplicações em compósitos em larga escala [Achary, 1998; Frollini, 2002].

A resistência ao fogo das resinas fenólicas está diretamente relacionada à estrutura e aos mecanismos de degradação térmica destes polímeros termorrígidos. A degradação térmica das resinas fenólicas leva a produção de uma cadeia estrutural entrecruzada, resultando em taxas de propagação de chamas extremamente baixas. As fenólicas possuem um alto índice crítico de oxigênio (45-70%) e, portanto, são difíceis de iniciar a ignição e de se manter

em condição de queima (incêndio). Em adição, as fenólicas produzem fumaça menos tóxica do que a maioria dos retardantes de chama dos plásticos [Kuzak, 1998; Hoareau, 2006].

As fenólicas também exibem estabilidade dimensional, estabilidade térmica e resistência química em temperaturas elevadas. Rotineiramente, engenheiros especificam as fenólicas para moldagens que exigem medidas de precisão e aplicação do material em ambientes agressivos. As propriedades "termoquímicas" elevadas das resinas fenólicas estão diretamente relacionadas à alta densidade de entrecruzamento ("crosslink") resultante da cura (polimerização) das mesmas. Entretanto, a alta densidade de entrecruzamento resulta em baixa resistência à fratura, tornando as fenólicas mais frágeis, quando comparadas a muitos outros plásticos, o que impede a aplicação destas em alguns casos [Kuzak, 1998; Frollini, 2002].

A resistência ao impacto das fenólicas é também comprometida devido à liberação de água durante a reação de condensação, cuja vaporização provoca a formação de vazios ("voids") durante a cura, no caso dos resóis. Isto pode levar a microfaturas e/ou concentração de tensão no interior do moldado [Kuzak, 1998; Frollini, 2002].

Considerando as inúmeras vantagens de aplicação de resinas fenólicas, conforme previamente citado e, que a baixa resistência ao impacto deste termorrígido pode comprometer uma ampla utilização, busca-se no presente trabalho a melhora desta propriedade pela introdução de reforços fibrosos vegetais. Além de melhorar propriedades mecânicas, a substituição de parte da resina por fibras vegetais diminui o custo do produto, além de colaborar para com a utilização de material vegetal excedente, como é o caso de bagaço de cana-de-açúcar, ou expandir a aplicação do material vegetal para produtos com maior valor agregado que aquele normalmente relacionado aos produtos tradicionalmente obtidos usando-se, por exemplo, sisal [Alvarez, 2005] e juta [Packett, 2005].

1. 3. 2. Fibras como agentes de reforço em compósitos de matriz polimérica

Fibras sintéticas (aramidas, vidro, carbono), são amplamente usadas como reforço em plástico. Entretanto, devido às recentes restrições ambientais, esforços vêm sendo feitos para providenciar à indústria de polímeros novos materiais, os quais devem ter boas propriedades físicas e mecânicas, baixo custo, e ao mesmo tempo ser um material que cause menor impacto ambiental que aqueles convencionalmente utilizados. Neste ponto se inserem as fibras vegetais que são resistentes, leves, não abrasivas, e que podem servir como um excelente agente de reforço para plásticos [Canché-Escamilla, 1999; Agrawal, 2000; Rowell, 1997; Paiva, 2002; Baiardo, 2002].

Há quem preveja a gradual substituição de aditivos sintéticos tradicionais (particularmente fibras de vidro) por fibras vegetais, o que sem dúvida representa uma excelente abertura de mercado para países com vocação agrícola. Depois de substituir praticamente a totalidade das fibras naturais usadas na produção automobilística até 1960 por equivalentes sintéticos, ao longo das décadas de 70 e 80, as montadoras começaram nos últimos anos a se voltar novamente para materiais originados de fontes renováveis [Sapuan, 2006; Georgopoulos, 2005; Pou, 2001; Nothemberg, 1996].

Fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos naturais consistindo principalmente de fibrilas de celulose imersas em matriz de lignina. Estas fibrilas são alinhadas ao longo do comprimento da fibra, independente da sua origem. Elas aparecem num tal alinhamento que combinam a tensão máxima e intensidade de flexão para providenciar rigidez em qualquer direção da fibra.

Os materiais lignocelulósicos são basicamente compostos por substâncias macromoleculares, tais como celulose, hemicelulose e lignina, e constituintes de baixa massa molecular, como extrativos e substâncias minerais [Fengel, 1989].

As hemiceluloses, também chamadas polioses, são heteropolissacarídeos que estão intimamente associados à celulose na parede celular, fazendo parte de regiões não cristalinas. As cadeias destas

macromoléculas são menores que as de celulose, e contêm grupos laterais e ramificações em alguns casos. Em sua composição podem aparecer, condensadas em proporções variadas, unidades de monossacarídeos tais como; β -D-xilopirranose; β -D-manose, α -L-arabinopirranose, α -L-arabinofirranose, β -D-glicopirranose, β -D-manopirranose; α -D-galactopirranose e ácidos β -D-glicourânico e α -D-4-O-metil-glicurônico e α -D-galactourônico (Figura 4). A quantidade de polioses e a composição de açúcares difere para os diversos tipos de plantas [Fengel,1989].

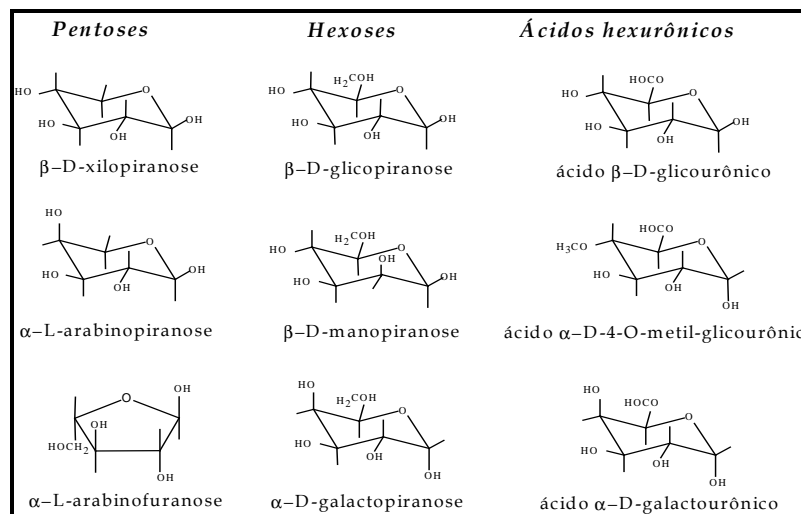


Figura 4: Representação das estruturas de unidades de monossacarídeos presentes nas polioses [Fengel, 1989].

A lignina é uma macromolécula formada por unidades que podem ser classificadas como guaiacila, siringila e p-hidroxi-fenila, dependendo dos substituintes presentes no anel aromático (Figura 5). As ligninas presentes nas paredes celulares das plantas estão sempre associadas as hemiceluloses (ou polioses) [Fengel,1989].

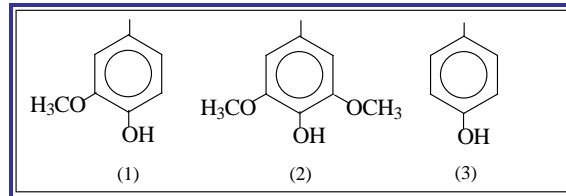


Figura 5: Unidades presentes na lignina: (1) guaicila; (2) siringila e (3) p-hidroxifenila [Fengel, 1989].

Apesar do potencial natural das fibras na utilização como reforço em materiais compósitos, devido ao seu baixo custo, disponibilidade praticamente em todo o mundo [D’Almeida, 2001; Joseph, 1996; Mishra, 2004], a sua aplicação ainda não é tão efetiva quanto a de materiais sintéticos e o seu uso ainda requer estudos, que indiquem por exemplo as matrizes mais adequadas para serem usadas. As propriedades do material podem ser melhoradas, se ocorrer melhora na interação entre a fibra e a matriz, conforme já mencionado, este é um dos pontos fundamentais desta área: modificar a fibra, a matriz, ou ambos, de tal forma que as interações fibra/matriz na interface sejam otimizadas [Frollini, 2002].

Quando se usa resina fenólica como matriz e fibras lignocelulósicas (ou celulósicas) como material de reforço, como ocorreu no presente trabalho, a presença de grupos polares em ambos facilita a adesão.

1. 3. 2. 1. Fibras naturais

Sabe-se que diferentes partes de uma planta têm diferentes propriedades químicas e físicas. A composição química e as propriedades do tecido das plantas, raiz, talo, tronco e levedura são diferentes e não são bem definidos, devido aos diferentes estágios de crescimento da planta.

As plantas têm, em geral, cinco estágios no ciclo de vida: germinação, crescimento, florescimento, formação das sementes e morte. As indústrias colhem as plantas durante os diferentes tempos do ciclo de vida, de acordo com a finalidade desejada [Zhang, 2005].

As plantas utilizadas para fibras em papéis e compósitos são colhidas no fim do período de crescimento, separada para secagem no campo e processada na forma de fibras.

O componente químico majoritário de uma árvore ainda plantada é a água, mas depois de seca, restam apenas células formadas por polissacarídeos (celulose e hemicelulose, ou polioses) que são combinados com lignina e uma pequena porção de proteínas, extrativos e componentes inorgânicos. A composição e proporção de cada componente variam de planta para planta e em até diferentes partes de uma mesma planta. Também pode haver variação para um mesmo tipo de planta em diferentes localizações geográficas, idades, climas e condições de solo [Rowell, 1996]

As fibras vegetais podem ser diferenciadas pela presença ou não de lignina em sua composição, chamadas de celulósicas e lignocelulósicas, respectivamente.

Entre as fibras naturais, as **celulósicas** estão dentre as mais importantes. Estas são compostas majoritariamente por celulose, podendo ter ainda pequena porcentagem de lignina. O termo “fibras celulósicas” também pode ser usado para se referir a fibras vegetais que foram tratadas, tendo como produto final um material com alto teor de celulose. As fibras são extraídas de plantas por tratamento mecânico ou químico para remoção de lignina e outros componentes que podem estar presentes [Frollini, 2000].

Todas as plantas tem como componente principal fibras de celulose, mas os outros componentes presentes, assim como a estrutura e as propriedades das fibras, dependerão da fonte de onde a fibra foi extraída. Normalmente as fibras celulósicas são produzidas a partir da madeira, algodão ou de outras plantas.

Fibras de celulose com alta pureza são obtidas de fibras de **algodão**, a partir de tratamento a quente com solução de hidróxido de sódio, neutralização com ácido acético e lavagem exaustiva com água. Produtos que podem ser considerados como padrão podem ser obtidos, com aproximadamente 99,8% de celulose e 0,05% de cinzas. Fibras de **madeira** normalmente contém de 40-60% de celulose e 17-39% de lignina. Depois da purificação por processos

químicos, celulose de alta pureza pode ser obtida. [Frollini, 2000; Georgopoulos; 2005; Tserki, 2005]

As fibras vegetais celulósicas são basicamente substâncias fibrosas originária da pasta da madeira ou do *linter* do algodão. Exemplos populares fibras desta categoria são o algodão e o linho. O **algodão** representa cerca de 97% do total das fibras naturais consumidas e de 90% das produzidas no Brasil, neste último caso seguido em ordem de importância pela lã, juta, rami e seda.

As fibras lignocelulósicas são aquelas que além de celulose, apresentam lignina e polioses (hemiceluloses) em sua composição. Por exemplo, de acordo com a literatura as fibras de sisal podem apresentar em sua composição por volta de 43-62% de celulose e 8-9% de lignina [Frollini, 2000; Gassan, 1999].

1.3.2.2. Fibras de sisal

O sisal se insere na classe das fibras vegetais lignocelulósicas, as quais além de celulose, apresentam lignina e polioses (hemiceluloses) em sua composição (Figura 6).

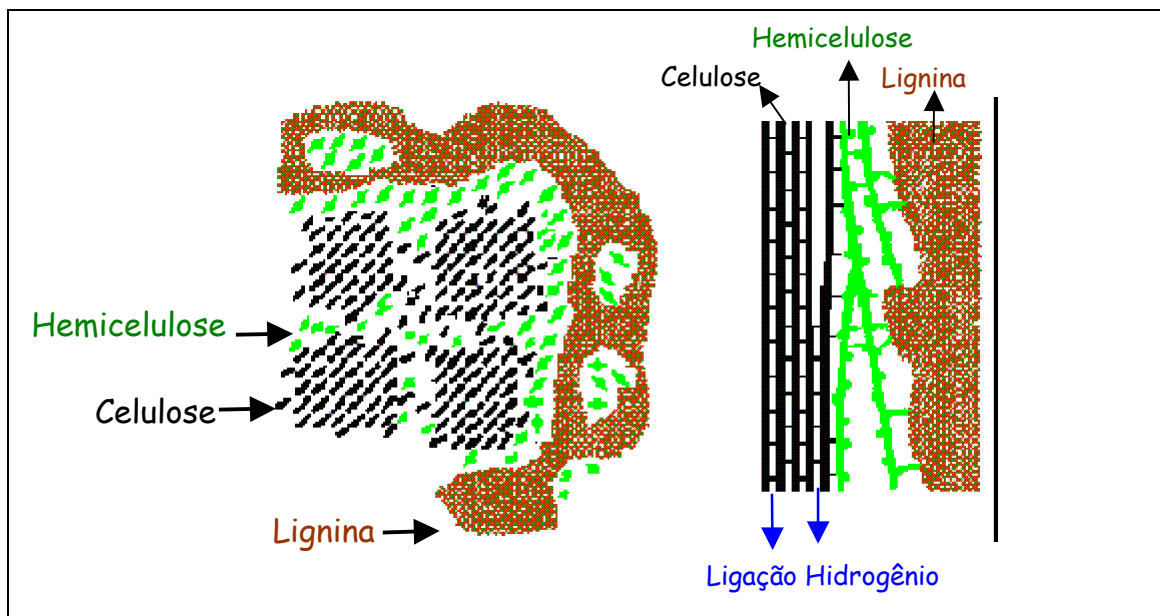


Figura 6: Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular de fibra vegetal em vista (a) transversal; (b) longitudinal [Fengel, 1989].

O sisal (Figura 7) é uma planta originária do México (Yucatán) e pertence à classe das Mocarcedôneas, de gênero *Agave* e espécie *Agave Sisalana*. Este é cultivado no Brasil desde 1903, no estado da Bahia [Medina,1954]. Além do Brasil, este é cultivado em outros países como África, Índia, Filipinas, etc, sendo a maioria países tropicais.



Figura 7: Planta de sisal.¹

O cultivo desta planta possui uma grande importância socioeconômica para a região Nordeste do Brasil, pois por exemplo, possibilita a ocupação de extensa área de solos pobres da região semi-árida, constitui fonte de renda e emprego para grande número de pessoas, sendo uma cultura que não agride o meio ambiente, entre outros fatores [Barros *et al*, 1999].

As fibras de sisal se inserem no grupo das fibras denominadas “estruturais” cuja função é dar sustentação e rigidez às folhas. A fibra de sisal é uma das fibras vegetais mais rígidas, possuindo alta resistência à tração.

Após a extração, as fibras surgem na forma de feixes, variando de comprimento desde 40cm até 2 m. A extração das fibras das plantas é feita por corte e desfibrilamento da folha, seguido de lavagem, secagem e limpeza da fibra [Paiva, 2001].

O suco (caldo ou mosto) desta planta pode ser aplicada em diversas áreas, como na indústria química (fabricação de álcool e açúcares) e na indústria farmacêutica (para alguns medicamentos). Aproximadamente 60% da produção mundial é usada para a fabricação de barbantes e cordas [Mattoso *et*

¹ <http://sisalandia.sites.uol.com.br/sisal.html> (acesso em: 09/08/2006)

al, 1997]. Além disso, na literatura são encontrados diversos trabalhos de materiais compósitos envolvendo fibras de sisal, visando melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos [Paiva, 2001].

No presente trabalho, pretendeu-se avaliar propriedades de compósitos de matriz fenólica reforçada com sisal, a fim de comparar com aquelas de compósitos reforçados com fibras têxteis.

1. 3. 2. 3. Fibras de algodão

As fibras naturais como as de algodão, viscose, *linter* são classificadas como celulósicas, constituídas basicamente por celulose e polioses. O algodão é uma fibra natural (Figura 8) composta por celulose, denominada botanicamente pelo gênero *Gossypium*.

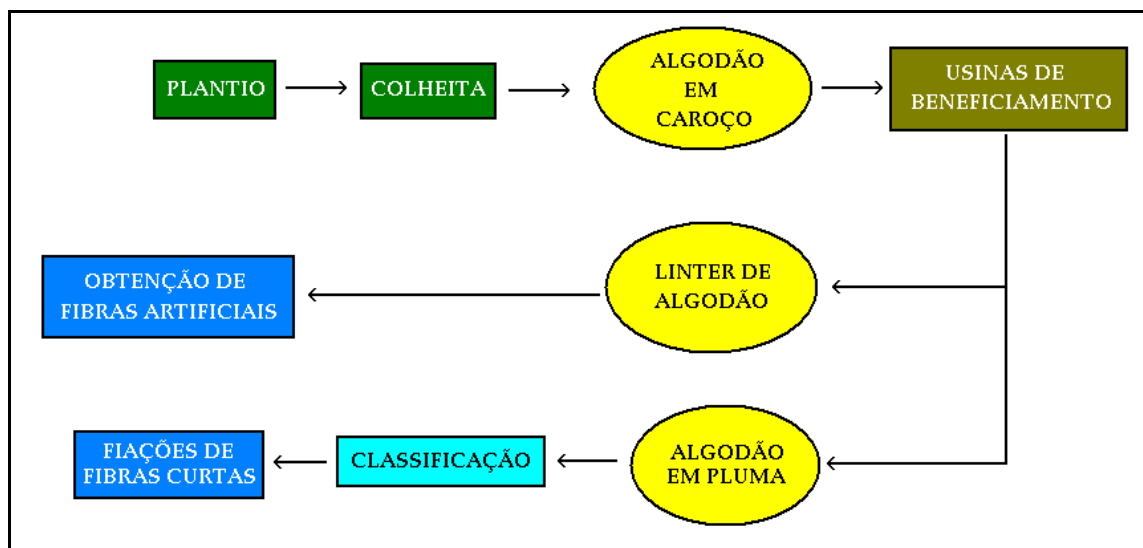


Figura 8: Fluxograma da obtenção de algodão ¹

O algodão constitui uma das principais fibras têxteis produzidas, com comercialização e uso em larga escala mundial. No Brasil, é a principal fibra têxtil, tendo suas fontes de produção localizada nas regiões Nordeste, Sul e Centro-Oeste do país. As principais características para a produção de fios de algodão de boa qualidade são: o comprimento e a resistência da fibra.

¹Rhodia, "Histórico das Fibras têxteis"; Centro de desenvolvimento Têxtil, Rhodia S.A.

No Brasil, devido à introdução de cultivos transgênicos aumenta a complexidade genética do gênero *Gossypium*. As espécies originais, ainda podem ser encontradas em três espécies diferentes: *Gossypium hirsutum* L., *Gossypium barbadense* L. e *Gossypium mustelinum* Miers.



Figura 9: Fibra de algodão [Embrapa; Barroso, 2005].¹

G. hirsutum está representado por duas espécies, a primeira é *G. hirsutum* r. *latifolium* Hutch., nativa do México e introduzida via EUA, amplamente cultivada no país e presente quase que exclusivamente na forma de cultivares.

A outra espécie é *G. hirsutum* r. *marie galante* Hutch, conhecida como algodoeiro mocó, originária das Antilhas e trazida para o país pelos holandeses ou africanos durante o período colonial. O algodoeiro mocó foi muito cultivado no semi-árido do Nordeste até a década 80, quando diversos problemas causaram abrupta interrupção no cultivo, restando apenas pequenas lavouras [Beltrão, 1999].

A espécie *G. barbadense* tem como centro de domesticação o Norte do Peru e Sul do Equador. Foi introduzida por povos pré-colombianos, sendo que a fibra era empregada na produção de artesanatos têxteis por algumas etnias indígenas antes da chegada dos portugueses [Beltrão, 1999]. Seu uso como planta têxtil se difundiu entre os colonizadores, mas, entrou em decadência com a disseminação das duas espécies de *G. hirsutum*. Não é encontrada em ambientes naturais, mas sua distribuição é ampla, estando presente em quase

¹ www.embrapa.org.br (acesso 07/08/06)

todo o país e a conservação *in situ* está diretamente ligada à manutenção das tradições de uso como planta medicinal.

A única espécie nativa do Brasil é *G. mustelinum*, com distribuição natural restrita ao semi-árido nordestino. Apenas três pequenas populações são conhecidas, duas no estado da Bahia e uma no Rio Grande do Norte [Barroso, 2005; Greil, 2001].

O algodão é uma das fibras naturais que não apresentam uma matriz de lignina, ou seja, são apenas celulósicas, e por isso não apresenta características de rigidez das fibras lignocelulosicas (como o sisal) que combinam a tensão máxima e intensidade de flexão, providenciando rigidez na fibra.

Uma das principais vantagens da utilização das fibras de algodão, na preparação de compósitos, é que estas são processadas industrialmente e em grande escala para a indústria têxtil, facilitando assim a obtenção de fibra com propriedades reprodutíveis, tendo em vista o controle de qualidade existente para atender as exigências da indústria têxtil. Ainda, como é produzida em larga escala, a disponibilidade é garantida.

No presente trabalho, pretendeu-se avaliar a possibilidade de utilização de fibras têxteis de algodão como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica.

1. 3. 2. 4. Fibra de Lyocel

Lyocel é uma fibra feita da celulose da polpa de madeira. Foi manufaturado primeiramente em 1988 por *Courtaulds Fibers* do Reino Unido em sua planta piloto. A primeira produção em escala industrial de Lyocel se deu em 1993, nos Estados Unidos pela *Courtaulds Fibers*, sob o nome comercial de Tencel®. A fibra é usada na produção de roupa, tal como calças, camisetas e revestimentos.

Ocorre uma reposição constante de árvores especialmente com o propósito de produção de Lyocel [Gindl, 2006], em que são utilizados solventes e técnicas de fiação que possibilitam a reciclagem de solventes com redução

de emissão de efluentes poluentes. Assim, esta fibra é chamada de *fibra ecologicamente correta*. O processo de produção destas fibras consiste na transformação química de matérias-primas naturais [Seaveyl *et al.*, 2001; Ganster, 2006].

Com característica mais similar ao algodão do que ao rayon, a lyocel é um fio mais absorvente e resistente do que o algodão e a seda, mas menos do que a lã, o linho e o rayon [Zhang, 2005 (A); Zhang, 2005 (B);Nechwatal, 2004].

Sendo esta uma fibra manufaturada, o diâmetro e o comprimento das fibras podem ser variados, desde microfibrilas (fibras muito finas) até fibras longas. Lyocel mistura-se bem com outras fibras de lã, seda, rayon, algodão, linho, nylon, e poliéster. Por exemplo, quando tecida juntamente com o nylon recebe o nome comercial de Tactel®.

A Lyocel é criada por um processo chamado “*solvent spinning*” (fiação pela ação do solvente) (Figura 10): a polpa de madeira é dissolvida em uma solução de N-óxido de N-Metilmorfolina (**NMO**) [Liu, 2001; Adorjan, 2005]. A solução é impelida então através de uma máquina de fiar (“*spinneret*”) para gerar fibras individuais. Na seqüência as fibras são lavadas, os produtos químicos são recuperados da água, purificados e reciclados.

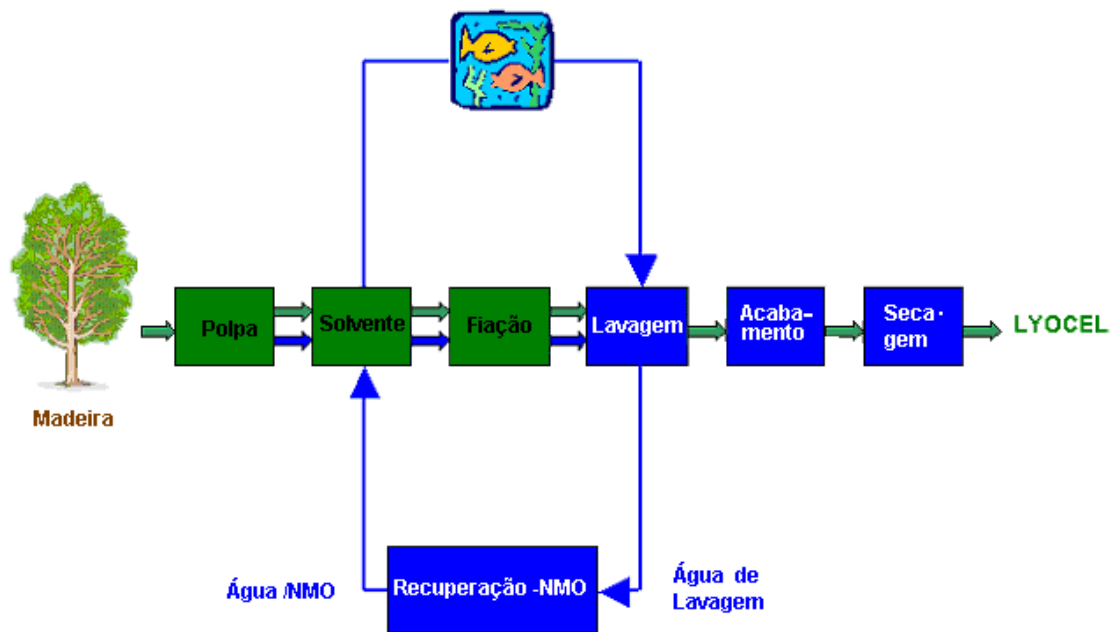


Figura 10: Fluxograma representativo do processo para obtenção do fio de Lyocel.¹

Lyocel, além de ter boas propriedades, é obtida através de processo que não agride o meio ambiente, pois todos os produtos químicos usados no processo são recuperados. Ainda, a fibra resultante é biodegradável e reciclável.

A fibra de Lyocel é um das novas fibras apresentadas pela indústria, dentre as novas matérias primas têxteis, que apresenta características da resistência do algodão (fibra celulósica). Corresponde a um fio que apresenta propriedades mecânicas [Öztürk, 2006] superiores a outros fios celulósicos usados na indústria têxtil [Ganster, 2006; Seaveyl, 2001], conforme já mencionado havendo, portanto interesse em testar este material como agente de reforço de matriz fenólica.

No presente trabalho, pretendeu-se também avaliar a possibilidade de aplicação de fibras do tipo Lyocel, obtidas de matéria prima natural, como agente de reforço de compósito de matriz termorrígida. Esta fibra, assim como as outras de algodão, pode ser adquiridas com propriedades

¹ Kadolph, S.; Langford, A. *Textiles: Nona edição*. Prentice Salão, 2002.

reprodutíveis, tendo disponibilidade praticamente garantida, pela aplicação que tem no setor têxtil.

1. 3. 3. Borracha natural

Quando os espanhóis começaram a invadir a América do Sul, sua atenção foi atraída pelo suco de uma planta com que os indígenas formavam bolas, que saltavam no chão.

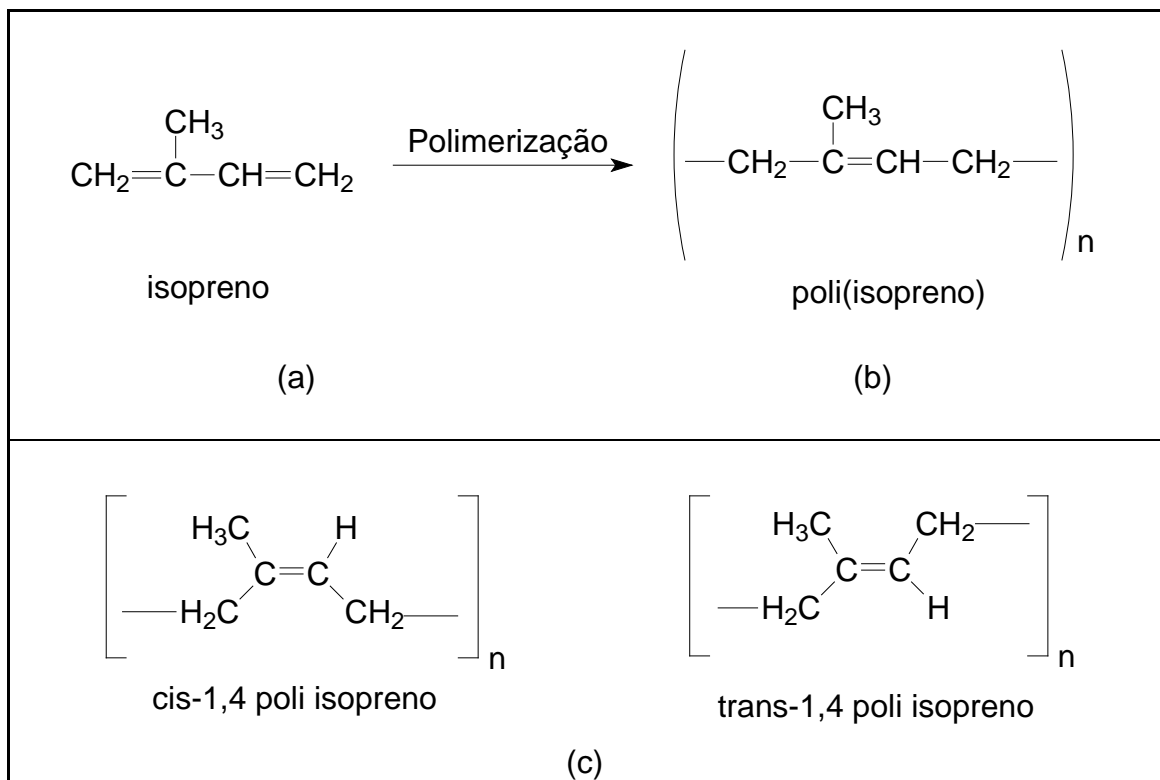


Figura 11: (a) monômero da borracha natural (isopreno), (b) estrutura molecular do poli(isopreno), (c) Configurações *cis* e *trans* de 1,4 poli-isopreno [Nagdi, 1993].

A borracha natural (poli-isopreno) é um homopolímero de isopreno (Figura 11). Pode ocorrer na configuração ***cis*-1,4**, ou ***trans*-1,4** (Figura 11c, 11d). A borracha natural pode ser utilizada na forma de blenda com outros polímeros como poli-butadieno, poli-estireno-butadieno e poli-isopreno sintético [Nagdi, 1993].

Do ponto de vista estrutural, o látex é uma suspensão que contém partículas de hidrocarbonetos do grupo dos *terpenos* (formam uma diversificada família de substâncias naturais, tradicionalmente considerada como derivados do 1,4-isopreno visto na figura 11) numa matriz aquosa. Muitas outras substâncias são encontradas no látex, como açúcares, alcalóides, protídeos, ceras, amido, cristais, taninos e resinas [Canto, 1995].

O **ciclo da borracha**¹ constituiu uma parte importante da história econômica e social do Brasil, estando relacionado com a extração e comercialização da borracha. Este ciclo teve o seu centro na região amazônica, proporcionando grande expansão na colonização, atraindo riqueza e causando transformações culturais e sociais, além de dar grande impulso à cidade de Manaus, até hoje maior centro e capital do Estado do Amazonas. O ciclo da borracha viveu seu auge entre 1879 a 1912, tendo depois experimentado uma sobrevida entre 1942 a 1945.

A seringueira é uma árvore originária da bacia hidrográfica do Rio Amazonas, onde existia em abundância e com exclusividade, características que geraram o extrativismo e o ciclo da borracha, período da história brasileira de muita riqueza e pujança para a região amazônica, até que grandes hortos fossem plantados para fins de exploração, por ingleses, no continente africano tropical, na Malásia e no Sri Lanka.

¹ <http://pt.wikipedia.org/wiki> (acesso 05/09/2006)



Figura 12: Extração de látex de uma seringueira¹.

Seringa ou Seringueira (Figura 12), pertence à família *Euphorbiaceae* e ao gênero *Hevea brasiliensis*. Do seu caule é extraído um líquido branco, o látex, em cuja composição ocorre, em média, 35% de hidrocarbonetos, destacando-se o 1,4-isopreno (C_5H_8), o monômero da borracha. O látex é praticamente neutro, com pH entre 7,0 e 7,2. Mas, quando exposto ao ar por um período de 12 a 24 horas, o pH diminui para 5,0 e ocorre coagulação espontânea, formando o polímero que é a borracha, representada por $(C_5H_8)_n$, sendo na ordem de 10000, e apresentando massa molar média normalmente entre 600 000 e 950 000 g/mol.

A borracha assim obtida possui desvantagens como: estar misturada a outros materiais não borrachosos, o que a torna perecível e putrefável; ser pegajosa e sensível à temperatura [Alfrey, 1971]. Através de um tratamento industrial, elimina-se do coágulo o material não borrachoso, e submete-se o material resultante do processo denominado vulcanização, com a adição de pequenas moléculas como ácidos, proteínas ou resinas que tem a função de acelerar e ativar o processo de vulcanização [Nagdi, 1993]. Assim, ocorre a eliminação das propriedades indesejáveis, isto é, o material se torna

¹ <http://pt.wikipedia.org/wiki> (acesso 05/09/2006)

imperecível, resistente à solventes e à variações de temperatura, não pegajoso, e com excelentes propriedades mecânicas [Canto, 1995].

Os elastômeros de borracha natural podem ser aplicados em lugares de temperatura não muito elevada, que podem ser submetidos solicitação, mecânica, vibracional como partes de carcaças de carros de passeio, dentre outros produtos como adesivos e produtos farmacêuticos [Nagdi, 1993].

Nashar *et al.* faz um estudo comparativo do efeito da incorporação da borracha natural e da borracha nitrilica em compósitos de matriz de polipropileno reforçados com fibras naturais (celulósicas). Observaram melhoria em determinadas propriedades, como as dinâmicas, assim como uma boa interação entre a borracha e o reforço [Ismail, 2005; Nashar, 2004].

No presente trabalho, a borracha natural foi misturada à matriz fenólica visando melhorar a propriedade de resistência ao impacto do termorrígido fenólico. Quando uma trinca é desenvolvida, devido ao impacto sofrido e na sua propagação encontra regiões em que a borracha esteja presente, esta se deforma mais facilmente (comparada, por exemplo, ao termorrígido) e assim dissipa a tensão gerada naquele local, interrompendo a propagação da trinca. Neste sentido, age como modificadora de impacto.

2. Objetivos

Considerando as inúmeras vantagens de aplicação de resinas fenólicas, buscou-se a melhora de propriedades deste material pela introdução de reforços de origem natural (fibras lignocelulósicas e celulósicas), originando material composto (**compósito**). Além de melhorar propriedades mecânicas, como a resistência ao impacto, a substituição de parte da resina por fibras vegetais (sisal, celulose de algodão e Lyocel), ainda colabora para com a expansão da aplicação de material de origem natural em produtos com maior valor agregado que aqueles tradicionalmente encontrados. Destaca-se que as fibras celulósicas provêm de indústrias têxteis, o que garante a reprodutibilidade de suas propriedades e disponibilidade em larga escala, quando comparada à fibra de sisal. Esta última foi escolhida como fibra lignocelulósica, devido às excelentes propriedades como reforço que possui, visando comparar a performance das fibras têxteis com as daquelas fibras.

3. Materiais e Métodos Experimentais

3. 1. Materiais

As fibras de sisal, celulose de algodão e Lyocel utilizadas para a moldagem dos compósitos foram gentilmente cedidas por Lawarcel (Lençóis Paulista/SP). Têxtil Rossignolo Ltda (São Carlos/SP), Pegaso Têxtil Ltda (Jacareí/SP), respectivamente A borracha natural foi cedida pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL-USP, Lorena, SP, laboratório sob a responsabilidade do Prof. Amilton Martins). Os fios de celulose de algodão utilizados recebem na indústria a designação de 10/1, 7/1, e 5,5/1, tendo “diâmetros” crescentes no sentido indicado, conforme será detalhado posteriormente.

Outros reagentes utilizados: fenol, formaldeído (solução a 37%), hidróxido de potássio, ácido sulfúrico (solução a 72%), ácido acético glacial, hidróxido de sódio, ácido clorídrico e resorcinol, todos da marca Synth.

3. 2. Métodos Experimentais

3. 2. 1. Caracterização das fibras de sisal, algodão e Lyocel

3. 2. 1. 1. Determinação do teor de lignina residual (Método Klason)

Este método [Fengel, 1984] é fundamentado na hidrólise ácida dos polissacarídeos com a separação e a determinação da lignina insolúvel e solúvel em meio ácido.

(A) Determinação do teor de lignina Klason insolúvel em meio ácido

Para determinar o teor de lignina Klason insolúvel, pesa-se cerca de 1g de amostra seca (m_2) em estufa por 4 h a 105°C, coloca-se em um almofariz com 15 mL de ácido sulfúrico (72%) macera-se e deixa-se por 24 h, em temperatura ambiente. Decorrido este período, transfere-se para um balão de 1L adicionando 345 mL de água destilada, seguido de refluxo por 4 h (após o início da ebulição).

Em temperatura ambiente, filtra-se a lignina insolúvel em funil de vidro sinterizado (com porosidade M) previamente tarado, lavando com água várias vezes (até que o pH da solução esteja próximo de 7). A lignina é seca em estufa, a 105°C, até massa constante (m_1). As análises foram realizadas em triplicatas.

Uma alíquota da água de lavagem é retirada para análise em UV-vis, quando o volume de lavagem for de 500 mL, a fim de determinar a porcentagem de lignina solúvel através da equação 1 [Caraschi, 1997].

Cálculo de % de lignina insolúvel na amostra de 1g de fibra de sisal:

$$\%Lignina = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (1)$$

Sendo m_1 = massa de lignina Klason insolúvel seca (g)

m_2 = massa seca de amostra (g)

(B) Determinação do teor de lignina Klason solúvel

O filtrado obtido a partir da determinação da lignina Klason insolúvel foi analisado através de espectroscopia na região de ultravioleta, sendo determinadas as absorbâncias nos comprimentos de onda de 280 e 215 nm, como descrito no método TAPPI T13M-54 [Fengel, 1984]. A análise foi realizada em um equipamento da marca Beckman, modelo DU-7.

3. 2. 1. 2. Determinação do teor de umidade

Este teste foi realizado de acordo com a Norma ABNT (NBR 9656), em triplicata.

Com 1g de massa inicial da amostra (m_1), esta foi colocada em pesafiltros, previamente tarados. As amostras foram secas em estufa com circulação de ar à temperatura de 105 °C por 4h e logo após foram colocadas em dessecador, resfriadas e pesadas até massa constante (m_2).

A percentagem de umidade da amostra pode ser calculada pela equação descrita a seguir (Equação 2).

Cálculo da % de Umidade:

$$\%Umidade = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

Sendo m_1 = massa inicial da amostra (g)

m_2 = massa de amostra seca (g)

3. 2. 1. 3. Determinação do teor de cinzas

Foram utilizados cadinhos previamente secos em mufla e tarados à temperatura de 600 °C por 4 h.

Pesou-se 1 g de amostra de fibra (m_2), moída e seca, em triplicata. Estas foram colocadas nos cadinhos e aquecidas em bico de Bunsen para combustão lenta da amostra, até desaparecer a chama de seu interior. Então, os cadinhos foram levados a mufla à temperatura de 600 °C por 4 h, para calcinar. Estas foram colocadas em dessecador, resfriadas e pesadas até massa constante (m_1).

O teor de cinzas foi obtido pela expressão descrita a seguir (Equação 3).

Cálculo da % de Cinzas em 1 g de amostra:

$$\%Cinzas = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (3)$$

Sendo m_1 = massa seca de cinzas (g)

m_2 = massa seca de amostra seca (g)

3. 2. 1. 4. Determinação do teor de holocelulose (hemicelulose + celulose)

Foi realizada a determinação do teor de holocelulose para as fibras de sisal, algodão e Lyocel, de acordo com a norma TAPPI T19 (1991).

Em um erlenmeyer de 1L adicionou-se 3g de amostra moída e seca, livre de umidade (m_2) em 120mL de água destilada, 1mL de ácido acético glacial e 2,5g de hipoclorito de sódio, sendo tampado com outro erlenmeyer pequeno.

O conjunto foi colocado em um banho termostatizado, a temperatura de 70 ± 2 °C e mantido sob agitação por 1h. Logo após, foi adicionado uma alíquota de 1mL de ácido acético glacial e 2,5g de hipoclorito de sódio. Esta adição de alíquota deve ser repetida por 3 vezes de hora em hora, totalizando ao final de 4h, 4mL adicionados. Na seqüência, a mistura foi resfriada à temperatura abaixo de 10 °C (em banho). Em seguida a solução foi filtrada em funil de vidro sinterizado (de porosidade C), previamente tarado.

O resíduo sólido (holocelulose) foi lavado com água destilada até que o filtrado estivesse incolor (ou com pH em torno de 7). Logo após, o resíduo foi lavado com 3 porções (10mL) de metanol e seco em estufa a 105 ± 5 °C. As amostras foram armazenadas em dessecador e pesadas até massa constante (m_1). O teor de holocelulose foi obtido pela expressão descrita a seguir (Equação 4).

Cálculo de % de Holocelulose na amostra de 1g de fibra de sisal:

$$\% \text{ Holocelulose} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (4)$$

Sendo m_1 = massa seca de holocelulose (g)

m_2 = massa seca de amostra (g)

3. 2. 1. 5. Determinação do teor de celulose

Pesou-se 1,0g de amostra de holocelulose (m_2 , obtido como produto da caracterização anterior), previamente seca em estufa por 4h. A esta foi adicionada 10mL de solução de NaOH 17,5% , num almofariz, deixada em repouso por 2 min, sendo então triturado por 8 min com pistilo. Em seguida, foi

acrescentado mais 10mL de solução de NaOH 17,5% e deixado em repouso por 20 min.

Após o repouso, adicionou-se 40mL de água destilada e filtrou-se a vácuo em filtro sinterizado (de porosidade C).

O filtrado foi lavado com 200mL de água, 200mL de ácido acético glacial (diluído – 20%) e mais 200mL de água, sendo então seco em estufa com circulação de ar à 105 °C, sendo em seguida colocado em dessecador e pesado até massa constante (m_1). O teor de celulose foi obtido pela expressão descrita a seguir (Equação 5).

Cálculo de % de Celulose na amostra de 1g de fibra:

$$\%Celulose = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (5)$$

Sendo m_1 = massa seca de celulose (g)

m_2 = massa seca de holocelulose (g)

3. 2. 1. 6. Determinação do grau de cristalinidade por difração de raio-X

O Índice de Cristalinidade (I_c) das fibras foi avaliado por **difração de Raios X**.

Esta análise foi realizada, para as amostras de fibras de sisal, algodão e Lyocel, análise de difração de raio-X para determinação do grau de cristalinidade das amostras. Pelo difratograma de raios-X da fibra é possível observar a presença de picos característicos da celulose, referente aos planos cristalográficos, ângulos de Bragg (2θ). O índice de cristalinidade é calculado utilizando-se a equação 6 descrita por Buschle-Diller e Zeronian [Buschle, 1992]:

$$I_{cr} = \frac{(I_{\max} - I_{\min}) \times 100}{I_{\max}} \quad (6)$$

I_{cr} : Índice de cristalinidade;

$I_{máx.}$: Intensidade máxima (2θ);

$I_{mín.}$: Intensidade mínima (2θ).

Para esta análise utilizou-se um Difratorômetro Universal de raios-X URD-6, VEB CARL ZEISS-JENA, a tensão de 40 kV, corrente de 20 mA e λ (CuK_{α}) = 1,5406 Å.

O índice de cristalinidade das amostras é determinado pela relação entre intensidades máxima e mínima, pela equação 6.

Os ângulos de intensidade máxima (2θ) para a celulose estão entre 20-23° e os de intensidade mínima (2θ) estão entre 14-18°.

3. 2. 1. 7. Ensaio de Tração

Os ensaios de tração para as fibras naturais (sisal, Lyocel e algodão nas diferentes espessuras) foram realizados no equipamento de DMA, modelo 2980 da TA Instruments, nas condições:

Método: 0,5 Newton/ min até 15 Newton

Modo: controle de força

Pré-carga: 1 Newton

Comprimento médio das amostras: 15 mm

Garra: Tração para filme e fibra.

3. 2. 1. 8. Determinação da massa molar média do pré-polímero

A massa molar média do pré-polímero fenólico foi determinada por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (Size Exclusion Chromatography), utilizando um sistema cromatográfico líquido HP-SEC da marca Shimadzu equipado com: Bomba (modelo LC-10AD); Controlador de Sistema (modelo SCL-10 A); Detector de Índice de Refração Diferencial (modelo RID 6 A); Detector Espectrofotométrico UV-Visível (modelo SPD-10AV); Forno para

coluna (modelo CTO-10 A); Processador de dados - Cromatopac (modelo C-R7AE) e Injetor de amostras / 20 μ L – Rheodyne (modelo 7125), dados tratados com GPC Software para CLASS-LC10.

Condições:

COLUNAS: pré-col.Plgel + Plgel 500 A + 10³ A + 10⁴ A

Limite de exclusão das colunas: Mw = 100 até ~ 700.000 (PS).

Enchimento: copolímero de Poliestireno Divinilbenzeno. (10 μ)

ELUENTE: THF / grau HPLC - Tedia

FLUXO: 1,0 mL/min.

PRESSÃO: 64 / 65 Kgf/cm².

DETECTOR(ch1): IR

DETECTOR(ch2): UV/254nm.

TEMPERATURA: 35°C

BOMBA: A

LOOP: 20 μ L

3. 3. Preparação de termorrígidos e compósitos

3. 3. 1. Síntese do pré-polímero fenólico

Em um balão de três bocas (como mostra o esquema da figura 13) foram adicionados o fenol, formaldeído (solução 37%) e KOH, na proporção 1,0:1,38:0,06 em massa, respectivamente. Esta foi aquecida a 70 °C, retirando-se a manta de aquecimento até que atingisse 97 °C, devido a reação ser exotérmica. Após 40 min esta retorna a temperatura de 70 °C, sendo mantida nesta temperatura por 1h. Logo após a manta é retirada e o sistema é resfriado até temperatura ambiente, sendo então o meio neutralizado com solução de HCl.

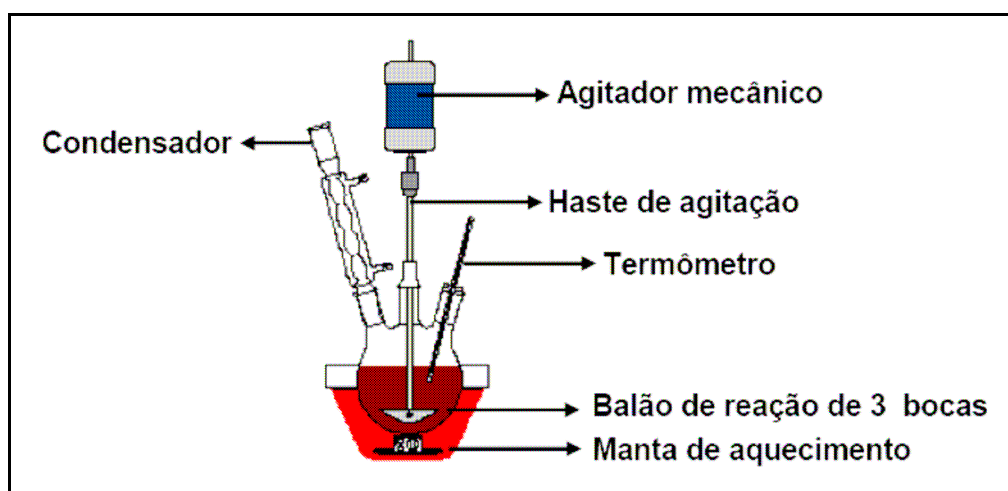


Figura 13: Esquema representativo do sistema utilizado para a síntese do pré-polímero fenólico.

O pré-polímero (em solução) foi armazenado em temperatura de aproximadamente 10 °C. Para o uso do pré-polímero para moldagem, foi evaporada a água sob pressão reduzida (rotaevaporador), a temperatura de 47 °C até que não observasse mais a condensação de vol áteis. Logo em seguida este foi armazenado em recipiente vedado, a temperatura de 10 °C.

3. 3. 2. Preparação das fibras

A fibra de sisal passa por um processo de eliminação de extrativos orgânicos solúveis, por um período de 48 h, numa mistura de cicloexano/etanol (1:1 em volume). Após este período, as fibras são submetidas ao processo de lavagem com água por 24 h para eliminação de impurezas inorgânicas. Após a lavagem, as fibras são secas em estufa com circulação de ar, a temperatura de 105 °C, até massa constante. As outras fibras (algo dão e Lyocel) foram usadas como recebidas.

3. 3. 3. Preparação do pré-polímero para moldagem

Montou-se um sistema com uma placa de aquecimento e um agitador mecânico, sendo o pré-polímero colocado em um béquer e aquecido até a temperatura de 50 °C e adicionado o acelerador de cura gradativamente,

mantendo-se sob agitação por 30 min. O agente de aceleração de cura utilizado foi o resorcinol, correspondendo a 10% da massa total de pré-polímero utilizado para moldagem. Este mesmo procedimento foi utilizado, para a preparação dos termorrígidos e compósitos.

3. 3. 4. Procedimentos para moldagem de termorrígidos

Na seqüência da preparação descrita no item anterior, o pré-polímero é vertido no molde metálico portátil, previamente revestido com cera de carnaúba (utilizado como agente desmoldante) e levado à prensa, iniciando-se a programação de moldagem e compressão.

O mesmo procedimento foi utilizado para a moldagem de termorrígidos com a presença de borracha natural.

A borracha foi previamente congelada em nitrogênio líquido, moída (*in situ*) e adicionada lentamente ao pré-polímero, logo após a adição de resorcinol. A mistura foi mantida sob agitação até o final da adição de toda borracha.

3. 3. 5. Procedimentos para moldagem de compósitos

A seguir serão descritos os procedimentos utilizados como teste com a finalidade de otimizar o processo.

Destaca-se que as fibras foram distribuídas aleatoriamente na matriz, sendo o comprimento das fibras variado de 1, 3 e 5cm e a porcentagem mantida constante em 30% (em massa), para os compósitos com fibras de sisal e algodão. Para os compósitos com fibras de Lyocel o comprimento das fibras foi mantido constante em 1cm e a porcentagem foi variada de 30, 40, 50, 60 e 70% (em massa).

(A) Procedimento 1 de moldagem para os compósitos - impregnação das fibras com auxílio do misturador mecânico

Foi utilizado para o processo de impregnação das fibras um misturador mecânico. O procedimento é iniciado com a adição do agente de cura ao pré-polímero (com descrito no item 3. 2. 3), sendo este vertido em um recipiente do misturador mecânico (JVJ, Pardinho, SP) (Figura 14), onde a resina permanece em temperatura de aproximadamente 50 °C.

Destaca-se que as fibras são previamente secas em estufa com circulação de ar a temperatura de 105 °C ± 5 °C por um período de tempo mínimo de 4 h. As fibras secas são dispersas no interior do tambor rotativo, como mostra a figura 14. Em seguida, o pré-polímero é conduzido gradativamente por uma tubulação até o tambor rotativo, com o auxílio de injeção de ar comprimido acoplado ao misturador.

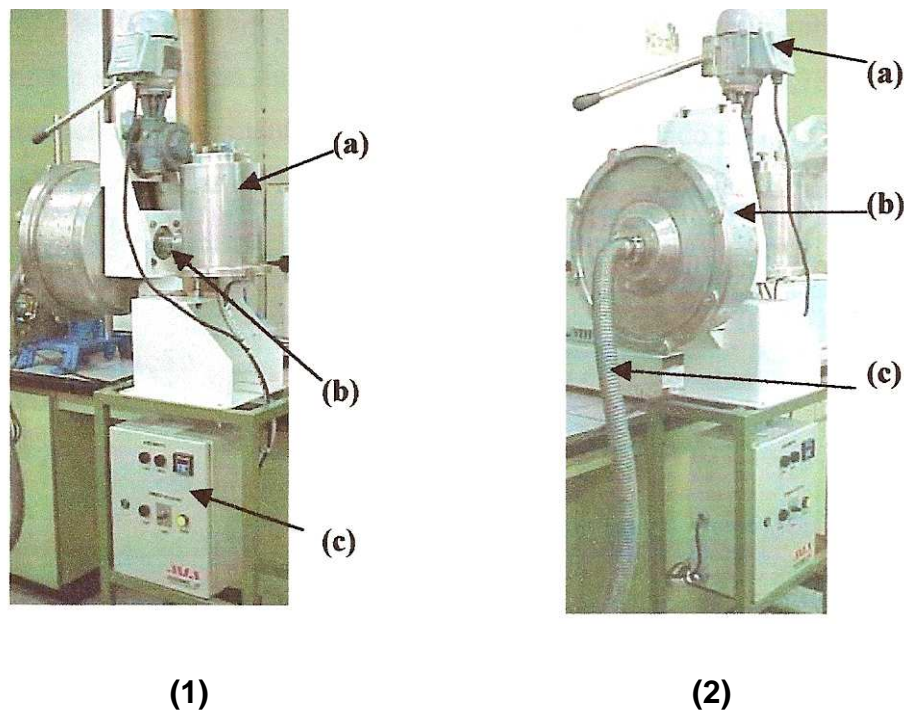


Figura 14: Misturador mecânico para mistura de fibras/matriz polimérica. 1- a)recipiente termostaticado para transporte de resina, b)tubulação condutora de resina, c)painel de controle (temperatura e rotação do tambor); 2- a) motor, b) tambor rotativo, c) duto para condução de vapores.

O início da injeção do pré-polímero e a rotação do tambor ocorrem simultaneamente. A rotação do tambor é mantida em 30 rpm, por 25 min. Os vapores formados do pré-polímero são conduzidos através de um duto até a capela.

Após a impregnação, as fibras são distribuídas em um molde metálico portátil, previamente revestido com cera de carnaúba (utilizado como agente desmoldante) e levado a prensa, iniciando-se a programação de moldagem e compressão.

A programação de moldagem e compressão do molde, utilizada inicialmente no presente trabalho, foi estabelecida em estudos anteriores [Paiva, 2001] sendo que no presente trabalho tentativas foram feitas com a finalidade de otimizar o procedimento, conforme será descrito nos procedimentos a seguir.

As placas de compósitos reforçados com fibras e as placas de termorrígidos foram moldados com compressão e aquecimento controlados.

O aquecimento é programado em um sistema controlador de temperatura, ligado a um molde portátil. Este molde constitui-se de duas placas (Figura 15), as quais possuem resistências elétricas embutidas, tanto em sua placa superior quanto inferior. A compressão deste molde é realizada gradativamente, com auxílio de uma prensa manual.

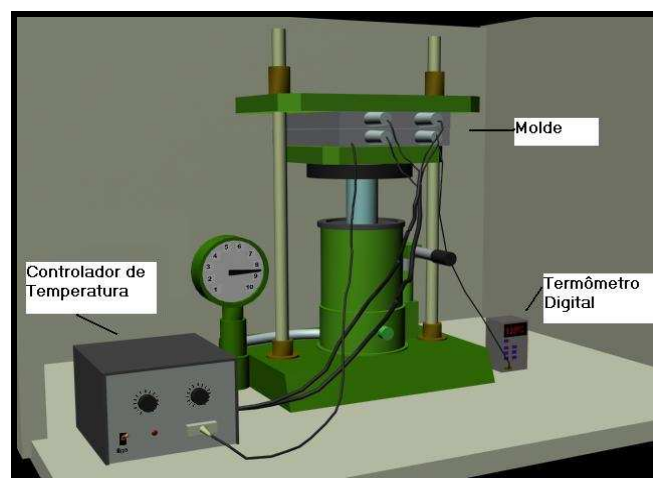


Figura 15: Representação esquemática do sistema de moldagem.

3. 3. 5. 1. Programação de moldagem para compósitos e termorrígidos

O ciclo de cura para os compósitos segue a programação de temperatura e compressão descrita na tabela 1.

Tabela 1: Programação de temperatura e compressão para o ciclo de cura dos polímeros fenólicos moldados.

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min)	COMPRESSÃO (ton)
65	25	-
75	65	-
85	95	-
95	35	16 ton
105	35	16 ton
115	65	16 ton
125	90	16 ton

A temperatura é variada de acordo com o tempo, com mostra a tabela 1. A partir da temperatura de 95 °C, a pressão sobre o molde é aumentada gradativamente em 2,7 ton a cada 5 min até que seja atingida a pressão de 16 ton para compósitos e de 14 ton. para termorrígidos. Após a o término do procedimento descrito previamente, deixa-se o molde resfriar até temperatura ambiente e a placa é desmoldada.

Para termorrígidos sem e com borracha natural, o pré-polímero foi vertido no molde (como descrito anteriormente) sem adição de fibras e o mesmo procedimento de programação de moldagem foi adotado.

(B) Procedimento 2 de moldagem para os compósitos reforçados com fibras de celulose

Para as fibras de celulose, a impregnação do pré-polímero no tambor rotativo não foi eficiente, principalmente com o aumento do comprimento das fibras. As fibras de celulose utilizadas na indústria têxtil possuem características diferentes das fibras lignocelulósicas de sisal, sendo que foi necessário buscar um método de impregnação diferente daquele utilizado para fibra de sisal.

Para as fibras celulósicas, a impregnação foi realizada utilizando um béquer, mantido em “banho Maria” na temperatura de 50 °C, onde o pré-polímero foi adicionado às fibras, em camadas, alternando-se fibra e pré-polímero. Após 30 min, a mistura foi distribuída no molde pré-aquecido. A partir deste ponto, seguiu-se as mesmas etapas descritas de programação de moldagem para compósitos (item 3. 3. 5. 1)

(C) Procedimento 3 de moldagem para os compósitos reforçados com fibras de celulose

No molde pré-aquecido (temperatura de 50 °C), foram distribuídas camadas de fibras celulósica de algodão, alternando-se com camadas de pré-polímero pincelados sobre estas fibras. Logo em seguida, o molde foi levado à prensa e iniciada a programação de moldagem para compósitos (item 3. 3. 5. 1).

3. 3. 6. Caracterização das fibras e compósitos

3. 3. 6. 1. Espectroscopia na região do infravermelho

Para análise espectroscópica na região de infravermelho, utilizou-se um equipamento da marca BOMEM, modelo MB-102, na região de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr (1mg de amostra para 100mg de KBr). As amostras e o KBr foram secos em estufa com circulação de ar a 100 °C por 4h e em estufa a vácuo a 60 °C por 24h.

As amostras analisadas foram: fibras de sisal, algodão e Lyocel, pré-polímero e termorrígido fenólico, compósitos reforçados com fibras de sisal, de algodão e de Lyocel e blenda de termorrígido fenólico com borracha natural.

3. 3. 6. 2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para esta análise utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss-Leica modelo 440, aceleração de elétrons de 20 kV.

As amostras foram colocadas sobre uma fita adesiva de carbono, em porta-amostras de alumínio, pintadas somente nas laterais com tinta-prata e revestidas com uma fina camada de ouro (20 μm) utilizando-se o equipamento “Coating System”, modelo MED 020 da marca BAL-TEC.

Foram analisadas fibras de sisal, algodão, Lyocel, borracha natural e superfícies fraturadas de termorrígido fenólico, blenda de termorrígido fenólico com borracha natural e todos os compósitos reforçados com estas fibras, após o ensaio de impacto.

Através de análises de MEV das superfícies de fratura dos compósitos podem ser observados mecanismos de falhas dos materiais ou de dissipação de energia, conforme mostrado de forma simplificada na figura 16.

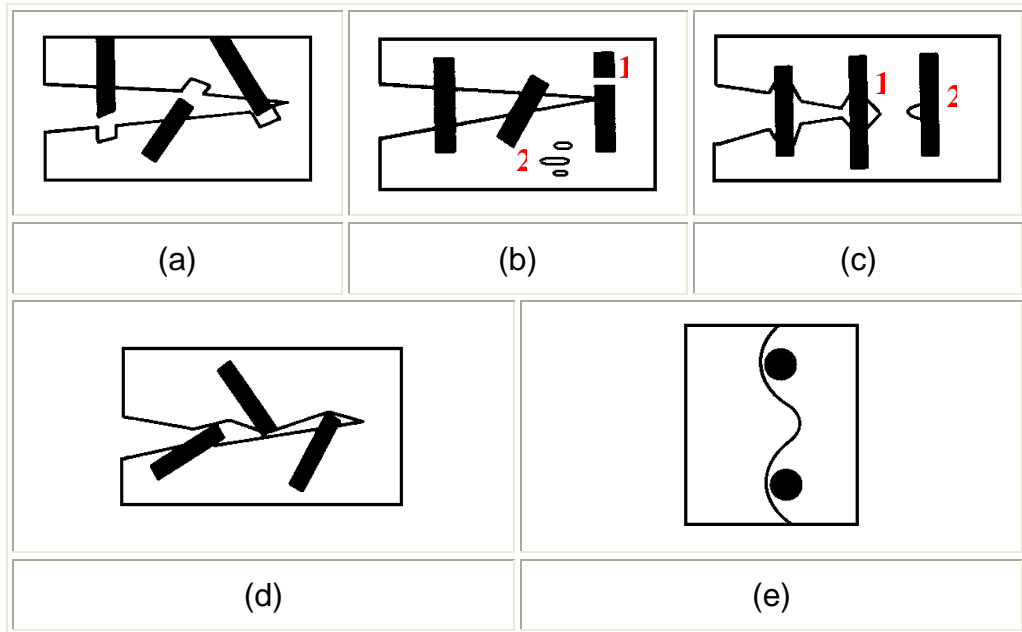


Figura 16: Representação esquemática dos mecanismos de falha dos materiais ou de dissipação de energia. (a) arracamento da fibra (“pull-out”), (b) deslizamento da fibra (“bridging”), **1**-falha na fibra, **2**-falha na matriz (c) **1**-descolamento da fibra (“interface debonding”) e **2**-falha na interface fibra/matriz, (d) desvio na propagação de trincas, (e) desvio da propagação contornando as fibras [Chawla, 1998].

O esquema representativo o mecanismo de “pull-out” (Figura 16a) refere-se ao *arrancamento das fibras da matriz*, normalmente após a propagação da trinca. Quando há apenas o *deslizamento das fibras* (“*fiber bridging*”) e nem todas são quebradas ou arrancadas pelo impacto ocorrendo a propagação da fratura, o mecanismo pode ser representados pela figura 16b. Na figura 16c está representado o esquema de descolamento das fibras na interface fibra/matriz (“*interface debonding*”) com a propagação da trinca.

Outra falha que pode ocorrer é a quebra da fibra dentro da matriz antes que a amostra seja submetida ao ensaio de impacto, visto na figura 16b, *representado pelo mecanismo 1*. Devido a volatilização de subprodutos da reação, como a água, vazios podem ser gerados na matriz ou vazios na interface entre a fibra e a matriz (*mecanismo 2* da Figura 16b e 16c,

respectivamente) que se tornarão pontos de tensão para a propagação de trincas, quando a amostra é submetida a uma força [Matthew, 1994].

3. 3. 6. 3. Termogravimetria (TG)

Para a análise termogravimétrica, utilizou-se o equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50, nas seguintes condições:

Massa da amostra: 6-8 mg

Temperatura: 20-800 °C

Atmosfera: ar

Fluxo de ar: 20 mL/min

Razão de Aquecimento: 10 °C/min

Foram analisadas amostras de termorrígido fenólico sem e com adição de borracha natural, fibras de sisal, algodão e Lyocel, borracha natural e os compósitos de matriz fenólica com estas fibras.

3. 3. 6. 4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a análise de Calorimetria Exploratória Diferencial, utilizou-se o equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-50, nas seguintes condições:

Massa da amostra: 8-10 mg

Temperatura: 20-500°C

Atmosfera: ar

Fluxo de ar: 20 mL/min

Razão de Aquecimento: 10 °C/min

Foram analisadas amostras de termorrígido fenólico sem e com adição de borracha natural, fibras de sisal, algodão e Lyocel, borracha natural e os compósitos de matriz fenólica com estas fibras.

3. 3. 7. Caracterização dos compósitos

3.3.7.1. Ensaio de Impacto Izod (amostras não entalhadas) – Instrumentado com Pêndulo a Martelo

Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D256. Este ensaio de impacto Izod se destina à avaliação de corpos de prova sob esforço de flexão mediante impacto, assim como avaliação da fragilidade ou tenacidade dentro dos limites das condições de ensaio. Esta propriedade é considerada uma das mais importantes de compósitos, tendo em vista a aplicação dos mesmos.

Este ensaio também permite avaliar a melhora das propriedades dos termorrígidos (classificados como frágeis) quando reforçados com fibras naturais (fibras celulósicas e lignocelulósicas).

Nos ensaios de impacto Izod utilizou-se o equipamento *CEAST Resil 25* com martelo instrumentado, representado de forma esquemática na figura 17a.

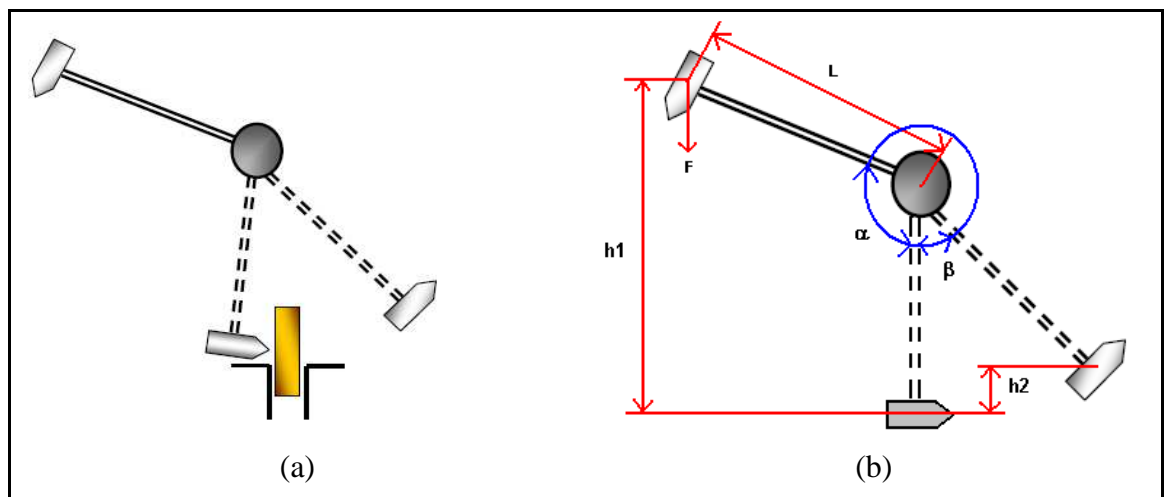


Figura 17: Representação esquemática do equipamento de ensaio de impacto Izod.

Na figura 17b tem-se a representação dos *princípios envolvidos* neste insaio. Nesta figura, F corresponde a força gravitacional do martelo, L o comprimento da haste do martelo, h_1 e h_2 as alturas inicial e final do martelo e

α e β os ângulos relacionados as respectivas alturas inicial e final, relacionados pela equação 7:

$$E = mg(h_1 - h_2) \quad (7)$$

sendo: $h = L(1 - \cos \alpha)$; E : energia; m : massa da amostra

No teste de impacto Izod a perda de energia cinética do pêndulo é o fator que determina a energia necessária para o rompimento da amostra [Chawla, 1998].

O ensaio de impacto Izod foi realizado com martelo instrumentado de 5,5 joules e 2,75 joules para o termorrígido e o termorrígido com borracha natural, em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) na Universidade Federal de São Carlos, laboratório sob responsabilidade do Prof. Dr. Elias Hage Jr.

Foram realizados ensaios com corpos-de-prova cortados e lixados a partir das placas moldadas (compósitos fenólicos), nas dimensões especificadas pela norma ASTM D256: 63,5 mm de comprimento; 12,7mm de largura e 4,5mm de espessura, sem entalhe.

Amostras analisadas: termorrígido fenólico sem e com a adição de borracha natural, para compósitos fenólicos, com 30% de fibras, de sisal 3cm e 5cm de comprimento; algodão nos seguintes comprimentos 1cm, 3cm e 5cm; Lyocel com 1cm de comprimento. Os procedimentos seguidos para a preparação dos termorrígidos e compósitos, estão descritos no item 3. 3.

3. 3. 7. 2. Ensaio de absorção de água

As fibras de plantas são fortes candidatos a reforços de materiais compósitos de matriz polimérica, conforme já mencionado. Entretanto, para muitas aplicações, sabe-se que a absorção de água é um fator importante para as propriedades dos materiais.

Desde a década de 1970, pesquisas têm sido realizadas para o entendimento do mecanismo de absorção de umidade em polímeros e compósitos, assim como para melhorar sua resistência a umidade.

Fibras naturais são potencialmente hidrofílicas, devido a presença de grupos –OH. Esta hidrofilicidade também influi nas propriedades mecânicas dos compósitos, quando as fibras naturais são usadas como reforço em várias matrizes poliméricas [Pothan, 2004]. A baixa resistência das fibras à absorção de água pode levar a efeitos indesejáveis nas propriedades mecânicas e na estabilidade dimensional dos compósitos [Espert, 2004].

Os principais fatores que interferem no processo de difusão de água em um material são:

- Polaridade da estrutura molecular, presença de grupos químicos capazes de formar ligações hidrogênio com a molécula de água.

- Grau de entrecruzamento (se existir).

- Presença de monômero residual ou outras grupos de ataque para as moléculas de água.

- Cristalinidade.

A permeabilidade da água em muitos compósitos é definida pela natureza das fibras. Diversas matrizes poliméricas também absorvem umidade de forma reversível por difusão Fickiana.

A absorção de umidade em compósitos é conduzido principalmente por três diferentes mecanismos. O principal processo consiste na difusão das moléculas de água em microvazios entre as cadeias poliméricas. O outro mecanismo comum é o transporte por capilaridade dentro de vazios e defeitos entre a fibra e o polímero (interface) decorrentes do processo de impregnação do material. Todos estes fatores devem ser levados em consideração na avaliação da absorção de água [Espert, 2004].

Em geral, o comportamento de difusão e transporte em polímeros pode estar relacionada a mobilidade das moléculas que se difundem e dos segmentos poliméricos [Espert, 2004; Comyn, 1985].

Os dados obtidos a partir das curvas de sorção podem ser aplicados a equação 8 [Comyn, 1985]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (8)$$

sendo M_t o conteúdo de água no tempo t , M_∞ é o conteúdo de água no equilíbrio; k e n são constantes.

Para a difusão Fickiana o valor de n é aproximadamente 0,5. A absorção de umidade por materiais poliméricos reforçados com fibras naturais segue normalmente a **difusão Fickiana**.

Para difusão Fickiana, uma amostra exposta a água (ou umidade) por ambos os lados, sendo L a espessura da amostra, o ganho de massa é descrito em função do tempo t pela equação 9, sendo D o coeficiente de difusão:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Experimentalmente, tendo-se a de massa de água absorvida pela amostra em função do tempo, é possível avaliar através das equações 8 e 9 os valores dos parâmetros k , n e D .

Na difusão Fickiana, as curvas de sorção e dessorção em função de $t^{1/2}$ são lineares no seu estágio inicial.

No presente trabalho, o ensaio de absorção de água foi feito também com o objetivo de se buscar informações sobre a interface fibra/matriz, além de informações sobre afinidade do material com água.

O ensaio de absorção de água foi realizado segundo norma ASTM D570. Este ensaio consiste em determinar a absorção de água por **imersão durante 24 h e imersão por longo tempo até a saturação**.

Foram usinados dois corpos-de-prova de cada placa de compósito moldada e dos termorrígidos, nas seguintes dimensões: 76,2 mm de comprimento, 25,4 mm de largura, 3,2 mm de espessura.

As amostras foram imersas em um béquer contendo água destilada, mantidas em temperatura ambiente.

A variação do intervalo de tempo entre as pesagens das amostras foi realizada segundo a tabela 2, pesando-se uma a uma e recolocando-as em água. Antes de cada pesagem, o excesso de água foi eliminado, exugando-se a amostra. As amostras permaneceram imersas em água e as pesagens após a 3ª semana foram realizadas uma vez por semana até que a diferença de aumento de massa (em relação à última pesagem) fosse menor que 1%.

A porcentagem de aumento de massa é determinada de acordo com a equação 10:

$$\% \text{ Aumento de Massa} = \frac{(\text{massa final}) - (\text{massa inicial})}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (10)$$

Tabela 2: Variação do intervalo de tempo entre as pesagens das amostras.

	Intervalo de tempo entre as pesagens
1º dia	1 h
2º dia	3 h
1ª semana	24 h
2ª semana	48 h
A partir da 3ª semana	7 dias

4. Resultados e Discussões

Caracterização das fibras

4. 1. Caracterização das fibras

Na tabela 3, encontram-se os resultados dos valores médios da caracterização química das fibras de sisal (após extração com ciclo hexano/etanol), algodão (7/1) e Lyocel (sem extração).

Tabela 3: Resultado da análise das fibras.

Propriedades (%)	Teor (%)		
	Sisal	Algodão*(fio 7/1)	Lyocel
lignina Klason	9,7 ± 0,2	-	-
lignina solúvel	0,7 ± 0,2	-	-
umidade	8,3 ± 0,2	5,3 ± 0,1	9,3 ± 0,1
cinzas	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1
holocelulose	88,3 ± 0,4	96,3 ± 0,1	98,0 ± 0,2
α-celulose	64,4 ± 1,1	96,0 ± 0,3	97,5 ± 0,3
hemicelulose	23,9 ± 0,4	-	-

Os dados de lignina Klason devem ser somados aos valores de lignina solúvel e insolúvel em ácido sulfúrico (72%). Este ácido atua na clivagem das ligações glicosídicas, na solubilização dos carboidratos e de pequena parte de lignina (lignina Klason solúvel). Os valores obtidos de lignina insolúvel para o sisal estão de acordo com o intervalo citado na literatura (19-24%) [Han, 1997; Rowell, 1997].

Nas fibras de algodão e Lyocel não foi detectada a presença de lignina (Tabela 3). A composição total, incluindo cinzas, não resulta em exatamente

* somente um tipo de fio foi analisado, pois os outros só diferem deste com relação ao “diâmetro médio”.

100% devido a erros inerentes aos experimentos e/ou contaminantes não detectados.

Os valores de teor de umidade das fibras de sisal estão próximos ao valor relatado em trabalhos anteriores [Paiva, 2001]. A fibra de sisal contém hemicelulose (polioses) que são polissacarídeos presentes na região não cristalina, responsáveis em grande parte pela absorção de água. No algodão, as hemiceluloses estão praticamente ausentes e as cadeias de celulose, embora higroscópicas, estão majoritariamente presentes em regiões cristalinas (a cristalinidade será discutida a seguir), dificultando a penetração de moléculas de água. Nas fibras de Lyocel, embora também se tenha praticamente só celulose, provavelmente se tem maior porosidade nos feixes de fibras, facilitando a absorção de água, quando comparado ao algodão e mesmo à fibra de sisal. Ainda, conforme será mostrado posteriormente, a cristalinidade da Lyocel é menor que a do algodão.

Para a celulose de algodão é encontrado na literatura valores entre 82,4 e 96%, a celulose de sisal é de 65,8%, no que se refere a celulose [Digabel, 2006; Gassan, 1999]. Para as fibras naturais, a composição química pode variar dependendo das condições climáticas, época e processo de gestão, que influenciam não somente na estrutura das fibras, mas também na composição química literária [Gassan, 1999].

O teor de holocelulose corresponde à soma dos teores de celulose e polioses, o qual é determinado pelo processo de deslignificação com clorito de sódio. Neste, as fibras são submetidas a reação com clorito de sódio em meio ácido, ocorrendo a liberação de dióxido de cloro, o que promove a oxidação da lignina e dos produtos solúveis em água.

Os valores de α -celulose estão condizentes com os encontrados na literatura, para as fibras de algodão 96% e para as fibras de sisal 65,8% [Digabel, 2006; Manfredi, 2006].

4. 2. Determinação do índice de cristalinidade das fibras por difração de raios-X

Foram realizadas análises de difração de raios-X para as amostras de fibras de sisal, algodão (fio **B**) e Lyocel. A figura 18 apresenta os difratogramas destas fibras.

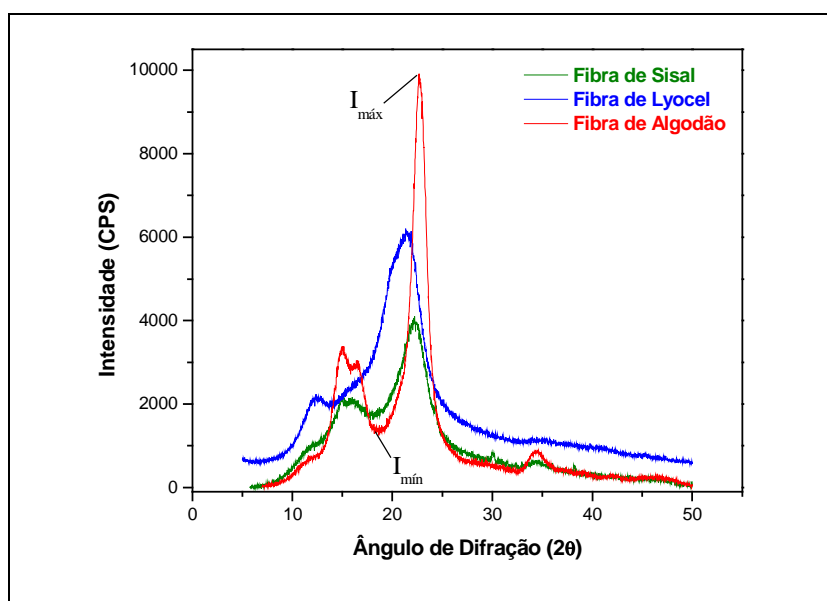


Figura 18: Difratograma de raios-X das fibras de sisal, algodão (fio **B**) e Lyocel. Índice máximo e mínimo indicados para a fibra de algodão.

O índice de cristalinidade das amostras foi determinado pela relação entre as intensidades máxima e mínima (como indicado na Figura 18, para a fibra de algodão, por exemplo), de acordo com equação 6. Os resultados obtidos nas análises das fibras estão mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Índice de Cristalinidade das fibras

Amostras	I_{cr} (%)
Sisal	61
Algodão (fio B)	87
Lyocel	77

Pelos resultados obtidos, observa-se que a fibra de sisal apresenta índice de cristalinidade menor que as demais fibras. Isto ocorre devido à presença de aproximadamente 10% de lignina e 24% de hemicelulose ambos não cristalinos, na composição do sisal.

As fibras de algodão e Lyocel apresentam índice de cristalinidade mais elevado que a fibra de sisal, pois contém em sua composição praticamente só de celulose, que é a responsável pela cristalinidade [Gassan, 1999]. Vale ressaltar que a maior cristalinidade da fibra pode influir na resistência ao impacto do material, já que a transferência de carga da matriz para as fibras pode ocorrer de forma mais eficiente.

Apesar das fibras de algodão e Lyocel apresentarem percentagem de celulose próximas, os índices de cristalinidade destas fibras diferem em aproximadamente 10%. A Lyocel é obtida após processamento industrial de fibras de madeira, que leva a modificações no empacotamento das cadeias de celulose.

4. 3. Espectroscopia na região de Infravermelho

Na figura 19 estão apresentados os espectros na região de infravermelho das fibras de sisal, algodão (feito somente para uma amostra, já que as demais diferem somente pelo “diâmetro médio”) e Lyocel.

As principais bandas de absorção, características das fibras, estão mencionadas na tabela 5.

Tabela 5: Principais atribuições para as bandas de absorção no IV para celulose, hemicelulose e lignina [Silverstein; Bassler, 1994].

COMPRIMENTO DE ONDA (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
3440-3400	Estiramento ou deformação axial de O-H (ligações hidrogênio intra e intermoleculares).
2912-2900	Estiramento da ligação C-H de hidrocarbonetos saturados.
1730	Deformação axial de C=O.
1630, 1513, 1427	Estiramento (deformação axial) das ligações C-C do anel aromático (lignina).
1375	Deformação assimétrica e simétrica da ligação C-H em grupos metila.
1250	Deformação angular de O-H.
1170-1162	Deformação axial assimétrica da ligação C-O-C de grupos metoxila (lignina).
1050-1040	Deformação axial simétrica da ligação C-O-C de grupos metoxila (lignina).

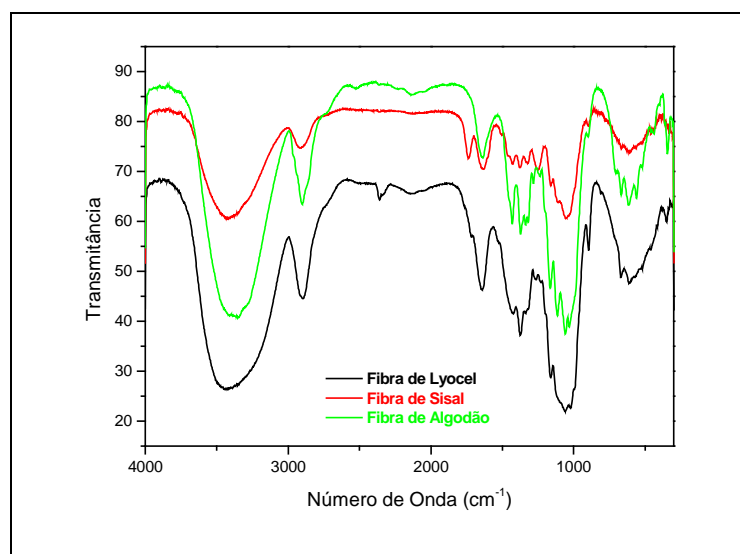


Figura 19: Espectro na região de infravermelho da fibra de Lyocel, sisal e algodão (7/1).

Na tabela 6 estão apresentadas bandas de absorção de infravermelho para a **borracha natural** (1,3 metil-butadieno, C_5H_8) utilizada no presente trabalho como modificadora de impacto.

Tabela 6: Principais atribuições para bandas de absorção no IV da borracha natural (1,3 metil-butadieno, C_5H_8) [Willians, 1966; Nakanishi, 1977].

COMPRIMENTO DE ONDA (cm^{-1})	ATRIBUIÇÕES
2870-2960	Grupo metila ($-CH_3$), a freqüência varia neste intervalo de acordo com o grupo ligado a metila.
3040-3010	Estiramento C-H; observa-se uma banda de saturação forte quando tem-se o grupo C-H ligado.
1390-1370	Deformação simétrica $-CH_3$.
995-985	Alceno ($RHC=CH_2$), com presença do grupo C-H ; fora do plano de deformação.
730-675	Alceno ($R_1CH_3C=CHR_2$)
725-720	Banda referente ao grupo $(-CH_2-)_n$, que é deslocada para comprimentos de onda menores quando $n \geq 4$.

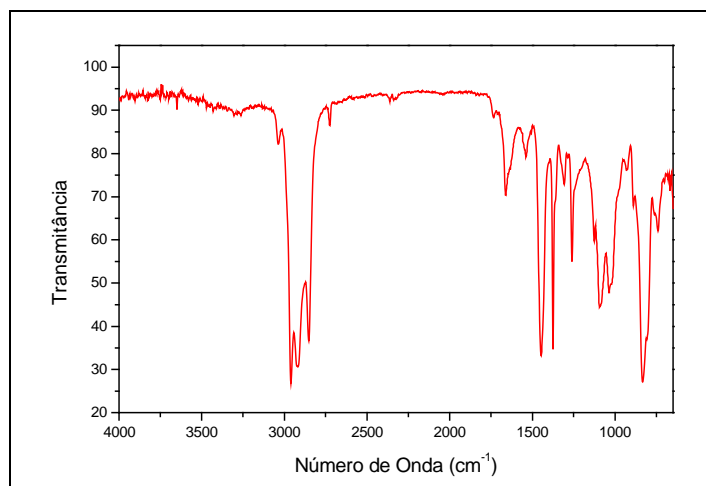


Figura 20: Espectro na região de infravermelho da borracha natural utilizada no presente trabalho.

Na figura 20 são observadas bandas de vibração em torno de 2900 cm^{-1} as quais são características de estiramento de ligação ($-\text{CH}_3$) de grupos hidrocarbônicos saturados. Pode-se observar na região de 850 a 1500 cm^{-1} bandas de absorção relacionadas a ligação $\text{C}=\text{C}$ (alceno).

4. 4. Análise térmica das fibras

4. 4. 1. Termogravimetria (TG)

A tabela 7 apresenta os valores de perdas de massa acumulativas das fibras de sisal, algodão e Lyocel, correspondentes às curvas das figuras 21, 22 e 23.

Tabela 7: Perdas de massa (%) das fibras naturais.

Fibras	Temperatura (°C)					
	100	200	300	400	500	800
Sisal	9,2%	10,3%	19,3%	74,2%	98,5%	99,0%
Algodão (fio 7/1)	4,0%	4,8%	13,0%	74,5%	99,1%	99,9%
Lyocel	5,9%	7,4%	18,6%	66,4%	84,4%	99,4%

Nas figuras 21, 22 e 23, estão apresentadas as curvas TG das fibras naturais obtidas em atmosfera de ar.

Para todas as fibras, a perda de massa até 100 °C, está relacionada à perda de água relativa a umidade destas, apesar de terem sido secas em estufa a 105 °C por 4 h. Esta dificuldade de eliminação total de moléculas de água é devido à parte das moléculas estarem ligadas à estrutura da fibra, devido ao caráter hidrofílico destas. Observa-se a maior presença de água nas fibras de Lyocel que a de algodão, devido aos motivos já discutidos.

Como mostra a tabela 7, para uma temperatura até 200 °C as fibras apresentam estabilidade térmica, pois a perda de massa das amostras é pequena. Em 300 °C, a perda de massa destas é considerável, pois já está havendo a decomposição da celulose e da hemicelulose. Para a fibra de sisal, em temperaturas acima de 400 °C tem-se a degradação devido à quebra das ligações de protolignina (lignina nativa) [Paiva, 2006].

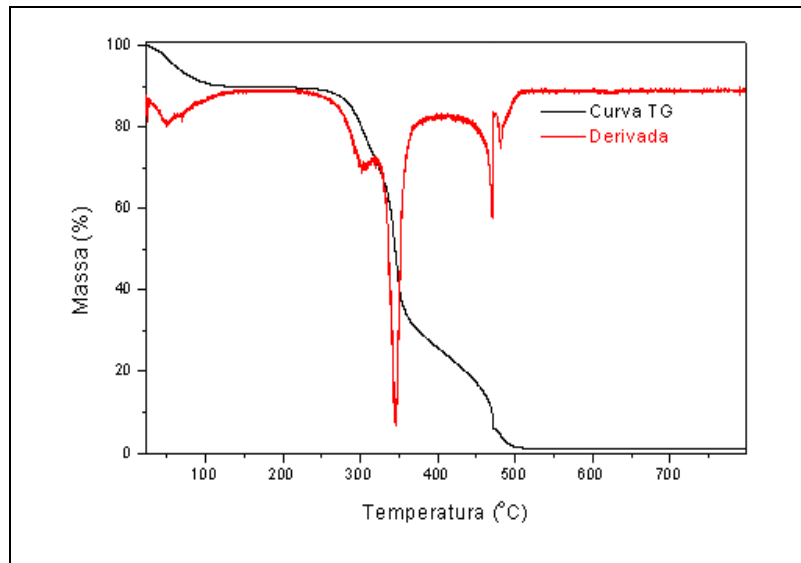


Figura 21: Curva TG em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min para fibra de sisal e a derivada primeira da curva TG.

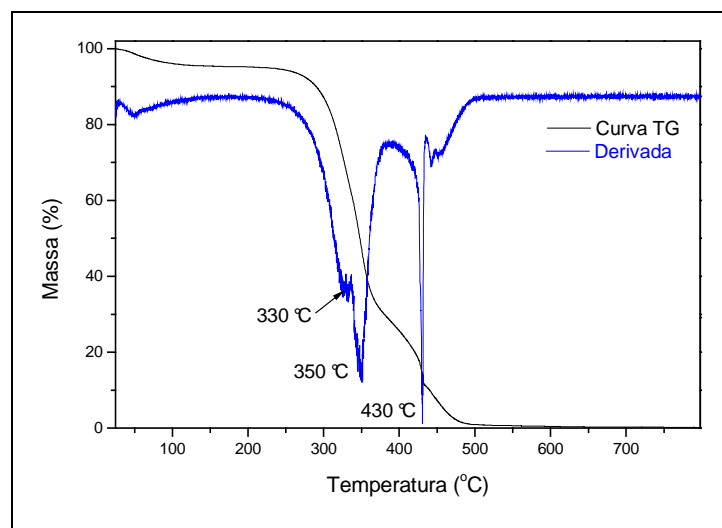


Figura 22: Curva TG em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min para fibra de algodão (fio 7/1) e a derivada primeira da curva TG.

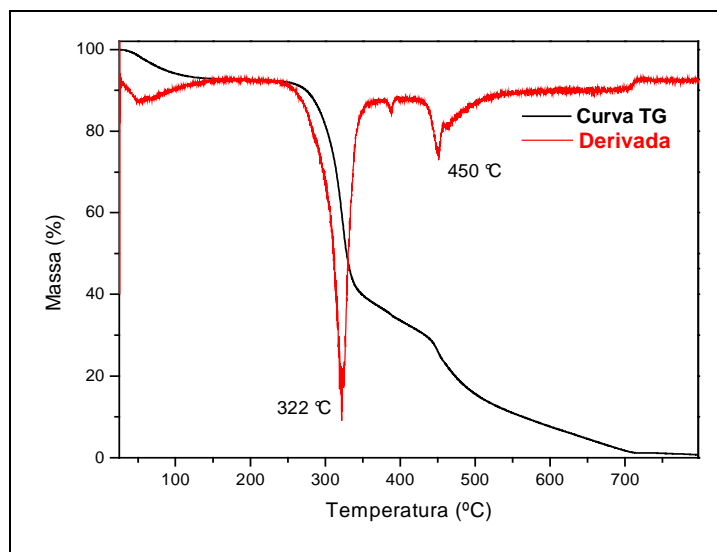


Figura 23: Curvas TG em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min para fibra de Lyocel e a derivada primeira da curva TG.

As figuras 21, 22 e 23 também apresentam a primeira derivada das curvas TG. Observa-se um pico de maior intensidade em torno de 300 °C, correspondente à decomposição da celulose e hemicelulose, para o sisal. Para as fibras de **algodão e Lyocel** em temperaturas acima de 400 °C tem-se um pico de menor intensidade que pode corresponder a valores gerados a partir de outros estágios de decomposição. Para a fibra de **sisal**, em temperaturas acima de 400 °C, confirma-se a degradação da lignina nativa, como citado anteriormente.

4. 4. 2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das fibras naturais

As figuras 24, 25 e 26 mostram as curvas DSC para as fibras de sisal, algodão e Lyocel, respectivamente.

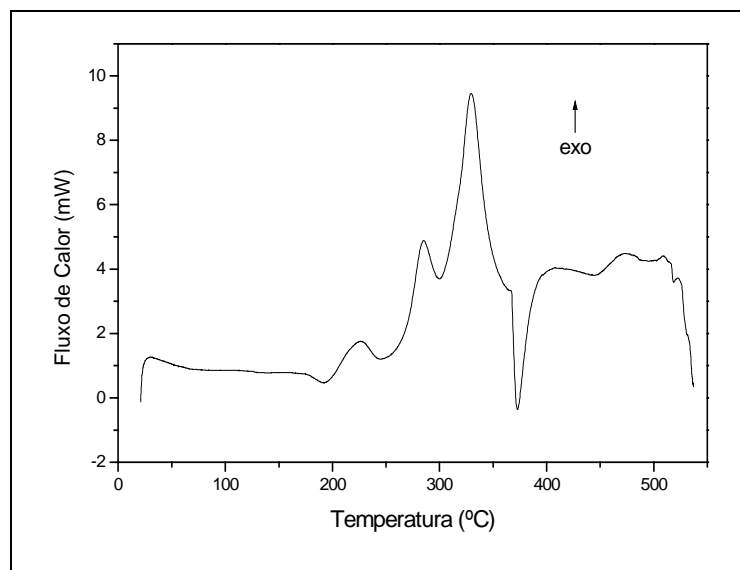


Figura 24: Curva DSC para a fibra de sisal em atmosfera de ar sintético (20 mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min.

Na curva DSC da **fibra de sisal** aparecem os picos correspondentes à decomposição de hemicelulose e celulose (200-350 °C) e da lignina, a partir de temperaturas maiores. As reações de decomposição correspondem a processos exotérmicos. Normalmente, se tem a formação de subprodutos voláteis, sendo a vaporização destes um processo endotérmico. Assim, dependendo do “balanceamento” das intensidades dos picos exotérmicos e endotérmicos, os picos serão detectados no sentido exo ou endo. Devido a pequena porcentagem de lignina presente nesta fibra, picos de baixa intensidade são observados a partir de 400 °C, correspondente a decomposição térmica da protolignina (Figura 24).

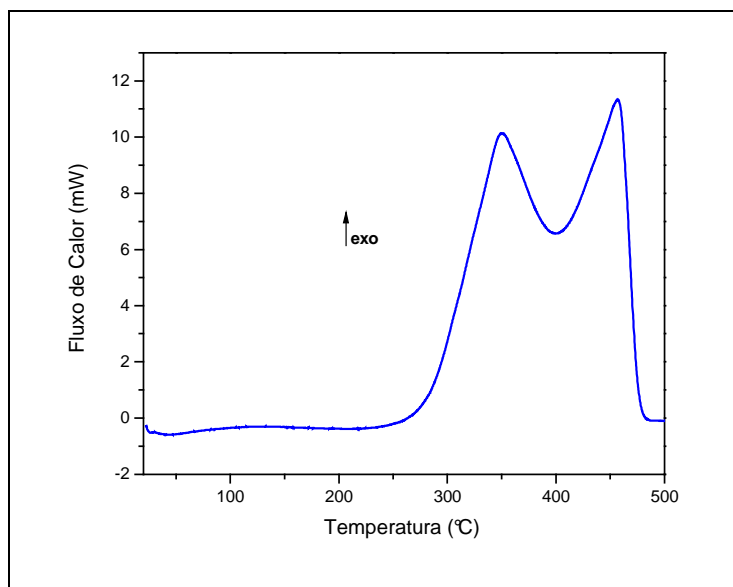


Figura 25: Curva DSC para a fibra de algodão (7/1) em atmosfera de ar sintético (20 mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min.

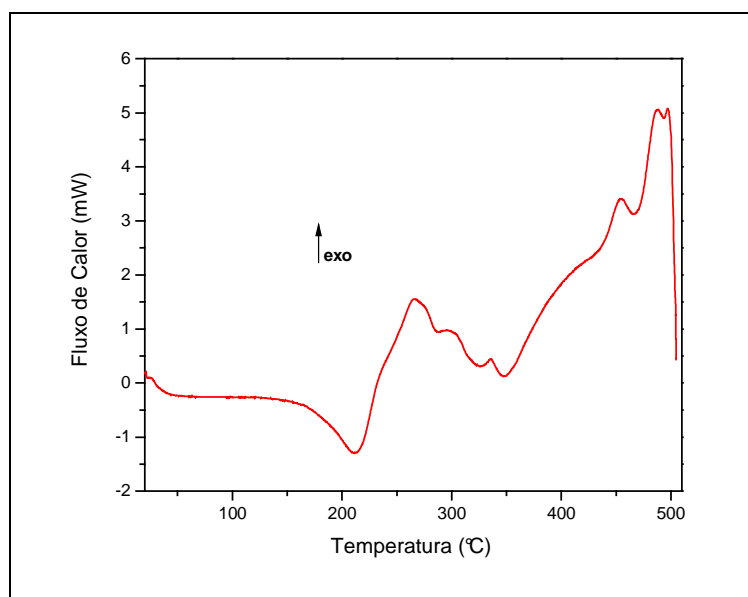
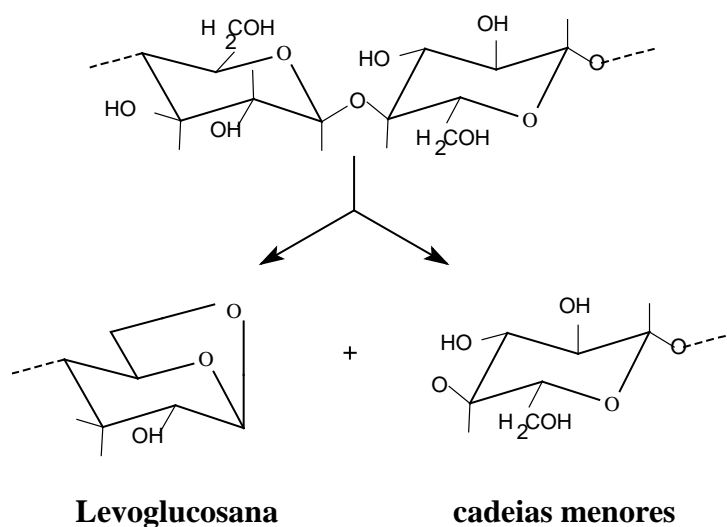


Figura 26: Curva DSC para a fibra de Lyocel em atmosfera de ar sintético (20 mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min.

A curva DSC da fibra de algodão (Figura 25) apresenta dois picos exotérmicos (350 e 450 °C, aproximadamente). Esta curva é condizente com a curva TG, que mostra dois picos aproximadamente nesta temperatura (Figura 22). A decomposição térmica da celulose envolve muitas reações. A formação

de água a partir da celulose ocorre em várias temperaturas, pois várias reações envolvidas na degradação deste polissacarídeo formam água. A primeira etapa normalmente pode envolver uma reação intramolecular, com perda de água, formando levoglucosana e reações de despolimerização que levam a cadeias menores [Ciacco, 2003]:



Estas reações devem ser as responsáveis pelo pico exotérmico observado em torno de 350 °C. Estes produtos gerados nesta primeira etapa, se decompõem a temperaturas maiores, com liberação de voláteis, o que justifica o pico exotérmico (Figura 25) e a perda de massa (Figura 22) observados em torno de 450 °C.

A curva DSC de fibra de Lyocel (Figura 26) apresenta um padrão diferente daquele do algodão (Figura 25). A decomposição térmica inicia a menores temperaturas notando-se que entre 200 e 300 °C alguns eventos se superpõem, o mesmo ocorrendo entre 400 e 500 °C. A menor cristalinidade da fibra de Lyocel, com relação a de algodão (Tabela 4) pode influir neste resultado, já que em princípio, cadeias da região não cristalina podem requisitar menos energia para iniciar a decomposição térmica.

4. 2. 3. Ensaio de Tração

Foram realizados os ensaio de tração para as fibras lignocelulósicas (sisal), e celulósicas (algodão e Lyocel). A tabela 8 apresenta os resultados de resistência à tração (MPa) e porcentagem de alongamento.

Tabela 8: Resultado do ensaio de tração das fibras naturais.

Amostras		Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)
Sisal		190,3 ± 10,2	1,8 ± 0,5
Algodão	10/1	29,7 ± 2,1	2,9 ± 0,3
	7/1	29,6 ± 2,1	3,0 ± 0,1
	5,5/1	33,5 ± 1,5	4,4 ± 0,4
Lyocel		80,1 ± 7,8	2,1 ± 0,2

Através das micrografias de MEV (que serão apresentadas nas figuras 27 e 28), o “diâmetro médio” (ou espessura) dos fios pode ser avaliado (Tabela 9). Ressalta-se que “diâmetro médio” será usado somente como facilitador da discussão.

Tabela 9: “Diâmetro médio” das fibras naturais.

Fibras		“Diâmetro Médio” (µm)
Sisal		215
Algodão	A -Fio 10/1	340
	B -Fio 7/1	426
	C -Fio 5,5/1	640
Lyocel		312

Os valores de resistência à tração e alongamento para as fibras de sisal estão de acordo com os obtidos em trabalhos anteriores, usando a mesma técnica considerada no presente trabalho, que são de 188MPa e 1,5%, respectivamente [Paiva, 2001; Megiatto, 2006].

As fibras de algodão mostram uma tendência a tração e alongamento (Tabela 8) conforme aumenta o diâmetro médio (Tabela 9). No momento, os valores de resistência à tração são significativamente menores que aquele da fibra de sisal, e mesmo de Lyocel. A fibra de sisal na realidade pode ser considerada como um compósito, em que a lignina e hemicelulose se inserem em uma matriz de celulose, sendo que a combinação destes três componentes confere alta resistência a fibra, e a distingue das fibras celulósicas. A fibras de Lyocel apresentou resistência à tração consideravelmente superior a dos fios de algodão.

As imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura (mostradas posteriormente) permitem observar nesta escala que os feixes de fibras que formam os fios estão dispostos de forma mais homogênea no caso da Lyocel que do algodão. Além de serem obtidos de fontes diferentes, o processamento para obtenção dos fios também é diferente, o que deve contribuir para com as diferenças observadas. Deve-se salientar que não é possível uma comparação direta com dados da literatura, tendo em vista que a técnica aplicada no presente trabalho não é usualmente encontrada em outros trabalhos.

4. 5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras

No presente trabalho, para a preparação dos compósitos, foram utilizados três diferentes tipos de fibras (sisal, algodão e Lyocel) e a microscopia eletrônica de varredura foi uma das técnicas utilizadas para caracterizar estas fibras.

A seguir, estão apresentadas as micrografias das **fibras de sisal, algodão e Lyocel**. As fibras utilizadas no presente trabalho não sofreram nenhum processo de tratamento químico após o recebimento, a não ser o

tratamento com solventes orgânicos e água, usados com a finalidade de extrair contaminantes, conforme já mencionado para as fibras de sisal.

A figura 27 corresponde as micrografias da **fibra de sisal**, não processada industrialmente. Foram feitas medidas do diâmetro médio (indicado pelas setas) das fibras de sisal sem tratamento, tendo como resultado o valor de 215 μm .

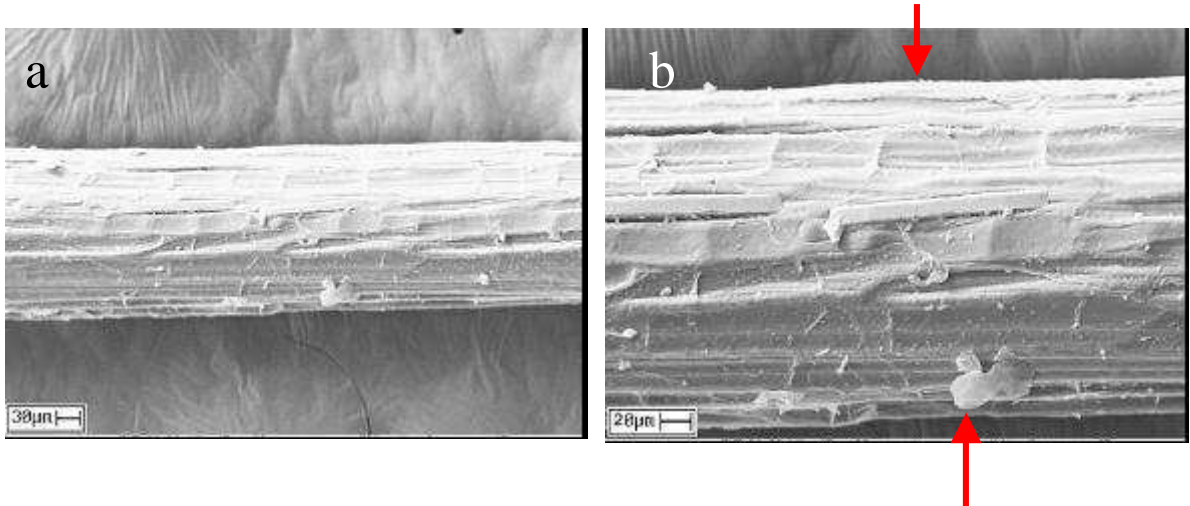


Figura 27: Micrografia da fibra de sisal, (a) 500X, (b) 1000X.

A figura 28 corresponde as micrografias da **fibra de algodão**, processada industrialmente e serão identificadas por **A, B e C** conforme a variação do diâmetro médio (Tabela 9).

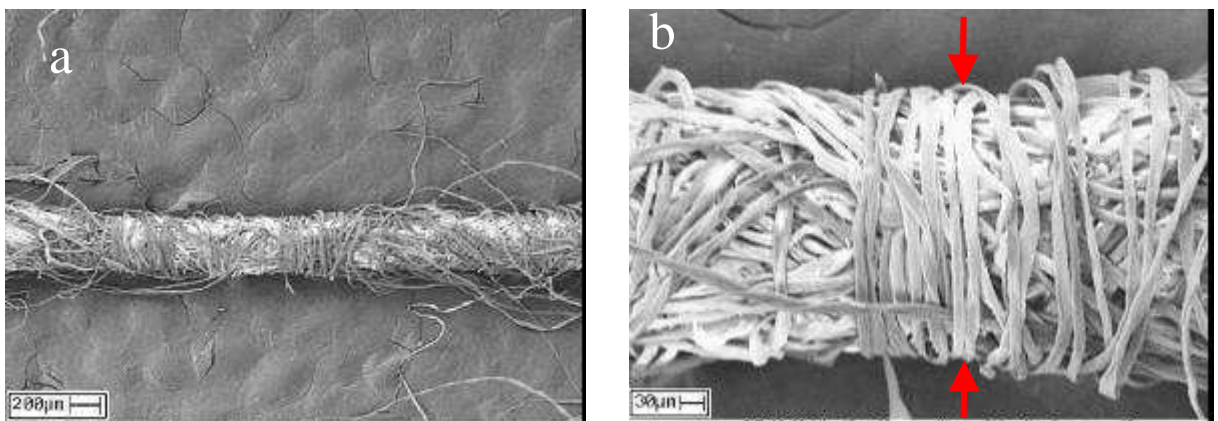


Figura 28: Micrografia da fibra de algodão fio **A, B, C**: (a) 100X e (b) 500X.

A figura 29 corresponde às micrografias de feixes de **fibras de Lyocel**, processada industrialmente, com o diâmetro médio de 312 μ m.

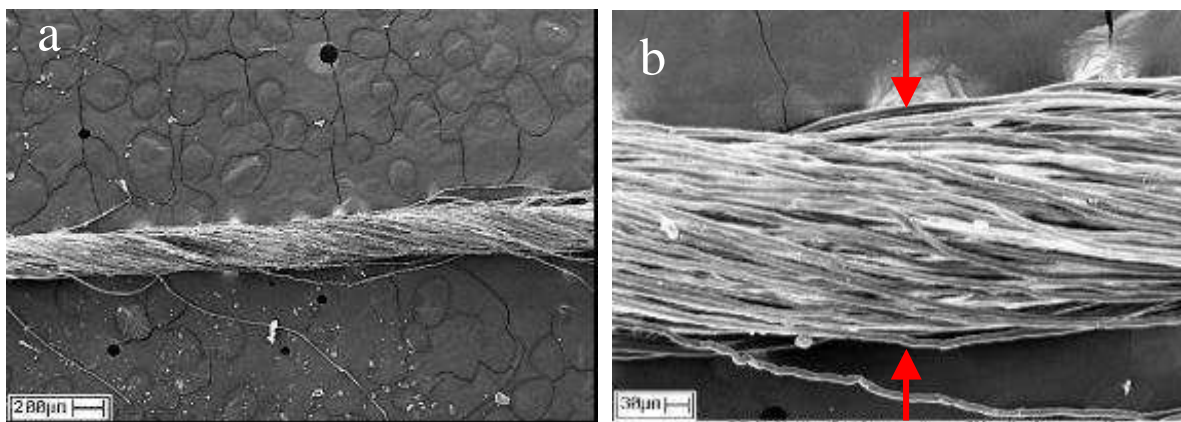


Figura 29: Micrografia da fibra de Lyocel, (a) 100X, (b) 500X.

Observa-se que os fios de algodão e de Lyocel correspondem a múltiplos feixes de fibras entrelaçados, mas que se encontram de forma consideravelmente mais organizada e homogênea nas fibras de Lyocel que nas de algodão, provavelmente devido a diferentes processos por que passam, conforme já mencionado.

4. 6. Análise térmica da borracha natural

A tabela 10 mostra os valores de perdas de massa cumulativas da borracha natural, correspondente à curva da figura 23.

Tabela 10: Perdas de massa em (%), das fibras naturais.

Amostra	Temperatura (°C)						
	100	200	300	350	400	500	800
BN	0,05%	0,2%	1,8%	6,9%	60,4%	93,8%	99,1%

A figura 30 mostra a curva TG e sua derivada para a **borracha natural**. A perda de massa até 300-350 °C é consideravelmente baixa e não há

degradação do material (Tabela 10). Nesta faixa de temperatura tem-se a perda de massa principalmente devido a presença de umidade e outros voláteis [Nagid, 1993].

A perda de massa entre 350 e 400 °C corresponde a cerca de 60% do total. Segundo Mathew *et. al.*, entre 350 e 500 °C ocorre a decomposição majoritária do poli-isopreno [Mathew, 2001; Cui, 1999].

Na primeira derivada da curva TG observa-se um pico de maior intensidade em torno de 390 °C correspondente a decomposição da borracha natural [Mathew, 2001], envolvendo processos oxidativos, pois a amostra foi analisada em atmosfera de ar sintético [Nagid, 1993]. A massa residual acima de 600 °C corresponde a quantidade de cinzas do material, que neste caso é menor que 1%.

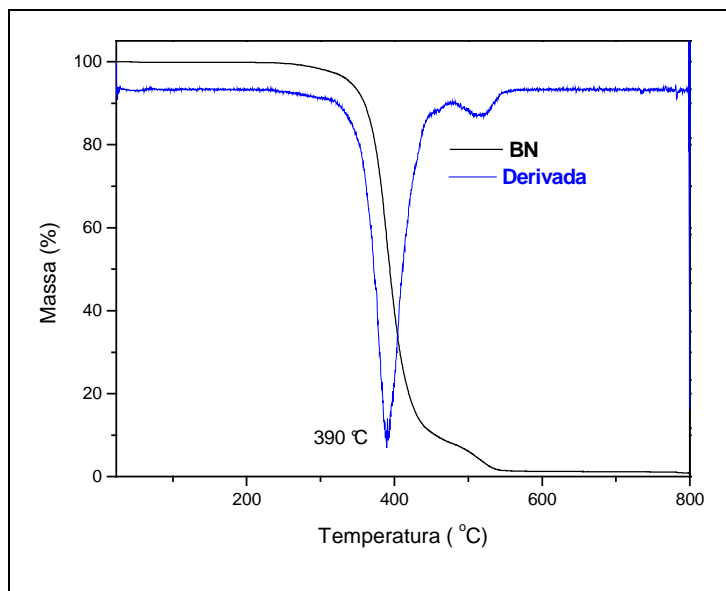


Figura 30: Curvas TG em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min para a borracha natural (BN) e a derivada primeira da curva TG.

A figura 31 mostra a curva DSC da **borracha natural**, apresentando um pico exotérmico próximo a 400 °C, o qual pode corresponder a de degradação da BN e outro pico endotérmico próximo de 450 °C, confirmando os resultados obtidos na curva TG.

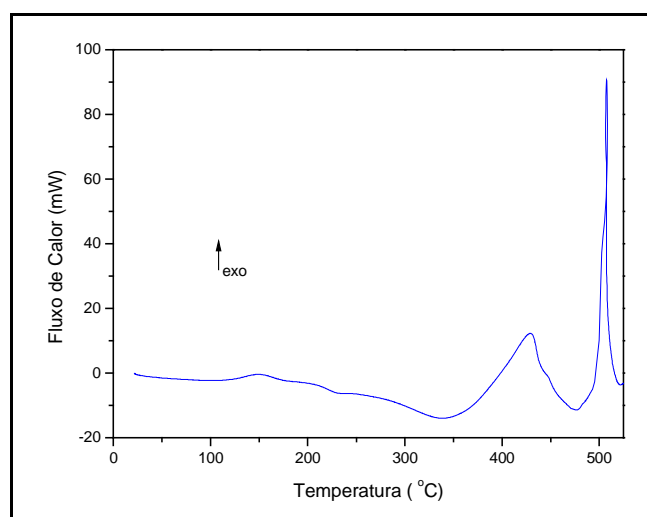


Figura 31: Curva DSC para da borracha natural em atmosfera de ar sintético (20 mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min.

Caracterização do pré-polímero, termorrígidos e compósitos

4. 7. Determinação da massa molar média do pré-polímero (PP) fenólico

A figura 32 apresenta o cromatograma obtido na determinação da massa molar média do pré-polímero fenólico através das análises de cromatografia de exclusão por tamanho.

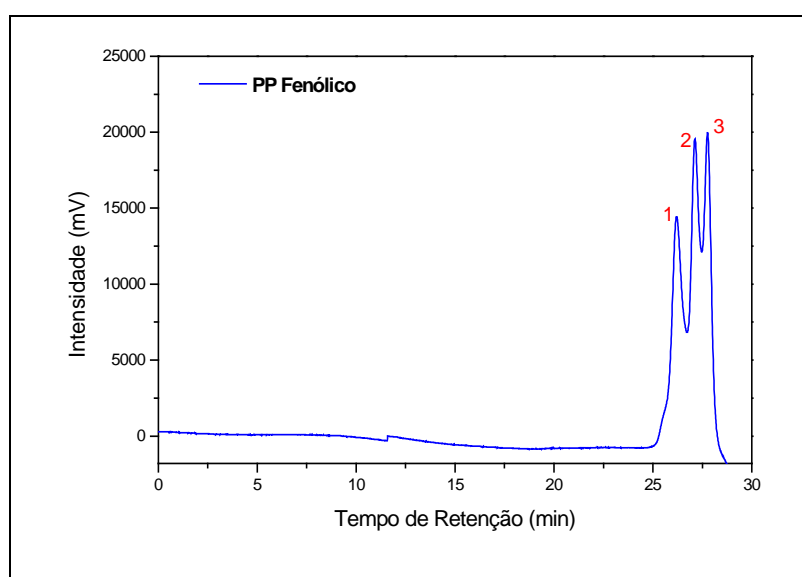


Figura 32: Cromatograma do pré-polímero (PP) fenólico.

A tabela 11 mostra os valores de massa molar média referentes aos picos 1, 2 e 3 obtidos no cromatograma (Figura 32), assim como a polidispersividade (M_w/M_n).

Tabela 11: Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numeral média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) do PP fenólico.

Picos	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
1	354	345	1,02
2	219	216	1,01
3	157	156	1,01

Os dados mostrados na tabela 11 indicam que oligômeros foram formados, levando principalmente a formação de tetrâmeros e trímeros. Destaca-se que a massa molar média determinada é relativa aos padrões e solvente utilizados, não podendo ser considerada em termos absolutos.

4. 8. Espectroscopia na região de infravermelho (IV)

Na tabela 12, pode-se observar as principais absorções na região de IV relacionadas às bandas características dos pré-polímeros e termorrígidos fenólicos (após o entrecruzamento dos pré-polímeros) e dos compósitos reforçados com fibras de sisal, algodão, Lyocel e termorrígido/BN com sisal.

Tabela 12: Principais atribuições de absorção na região do IV do pré-polímero e termorrígido fenólico (Silverstein; Bassler, 1994), (Paiva et al. 2001).

COMPRIMENTO DE ONDA (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
3500-3300	Estiramento ou deformação axial de O-H alcoólico e fenólico.
~2900	Estiramento da ligação C-H em grupos metílenos.
2400-2300	Absorção referente a ligação C-O
1600-1400	Estiramento (deformação axial) das ligações C=C do anel aromático.
1250-1200	Absorções referentes ao modo de estiramento da ligação C-O-H de fenóis.
~1100	Estiramento -C-O-C- da ligação CH ₂ -O-CH ₂ - em éteres.
~1000	Estiramento -C-O- de grupo hidroximetil CH ₂ OH.
830-820	Deformação angular da ligação -CH fora do plano em anéis unidos por ligações o-p.
~750	Deformação angular -CH fora do plano da ligação -CH em anéis unidos por ligações o-o.

Na figura 33, tem-se o espectro de absorção do **pré-polímero** fenólico e do **termorrígido** fenólico. Pode-se observar que na região de 3600 cm⁻¹, a intensidade da banda para o termorrígido é menor. Esta diminuição na intensidade está relacionada ao processo de entrecruzamento do pré-polímero para a formação do polímero, devido ao consumo de grupos hidroximetila, que leva a diminuição da concentração de grupos OH.

Em 1100 cm⁻¹, tem-se a banda de absorção referente ao estiramento C-O-C- da ligação de éteres. Provavelmente, a diminuição de intensidade desta banda no termorrígido se deve a diminuição da quantidade de pontes etéreas, após o entrecruzamento, e formação de metileno quinona relacionada à ruptura das ligações de éter.

Em 1000 cm^{-1} , tem-se o estiramento ($-\text{C}-\text{O}-$) referente ao grupo hidroximetila (CH_2OH). Há uma diminuição na intensidade desta banda no termorrígido, também devido ao consumo destes grupos durante o processo de entrecruzamento do pré-polímero.

A região de 830 cm^{-1} é referente à deformação angular da ligação $-\text{CH}$ fora do plano em anéis unidos por ligações *orto-para*, e em 750 cm^{-1} tem-se a banda de absorção referente à deformação angular $-\text{CH}$ fora do plano de ligações em anéis, unidos por ligações *orto-orto*.

Na região entre 830 e 750 cm^{-1} , observa-se no polímero termorrígido uma diminuição na intensidade da banda em 750 cm^{-1} , com relação ao **pré-polímero**. Devido o crescimento das cadeias poliméricas predominam as ligações *orto-orto* e no processo de entrecruzamento formam-se ligações *orto-para*, identificadas na absorção em 830 cm^{-1} .

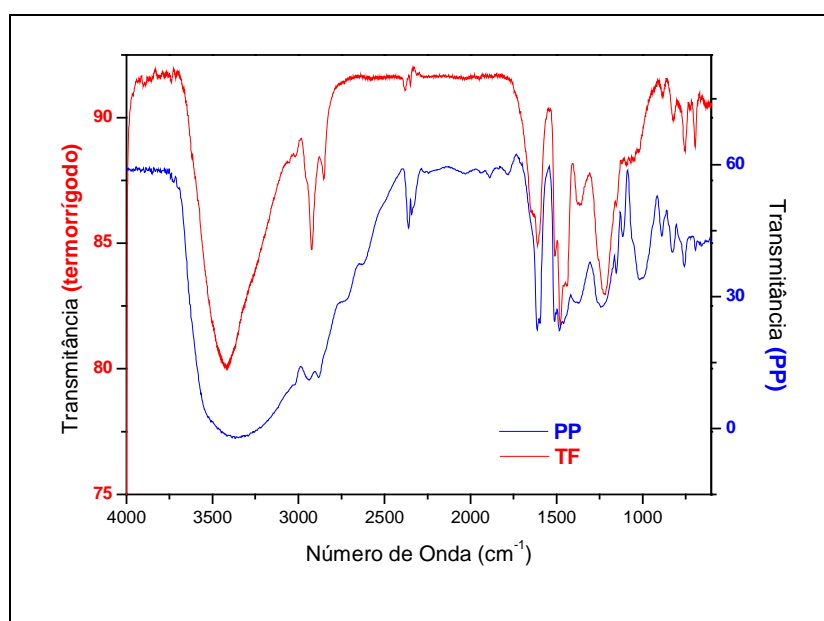


Figura 33: Espectro na região de infravermelho do pré-polímero (PP) e termorrígido fenólico (TF).

Na figura 34 está apresentada as bandas de absorção de infravermelho para o **compósito fenólico** reforçado com **fibras de sisal**.

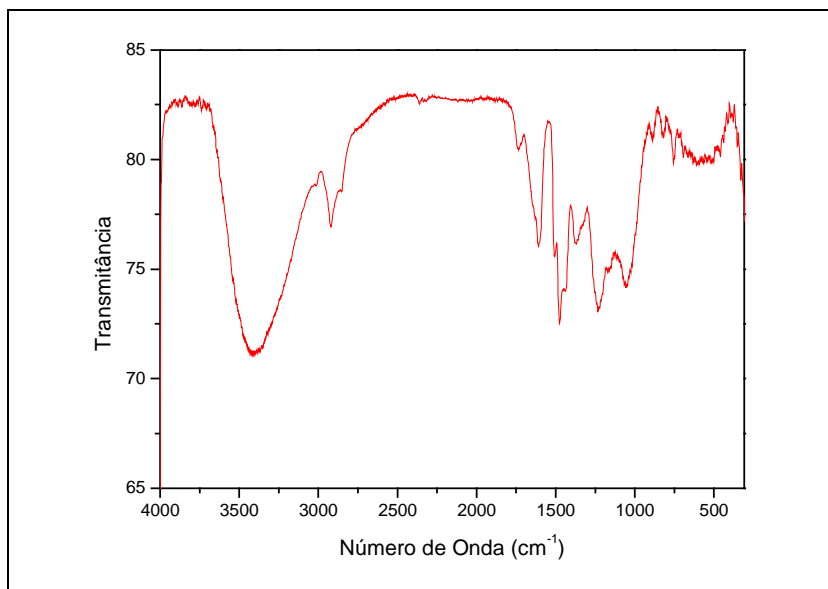


Figura 34: Espectro na região de infravermelho do compósito de matriz fenólica reforçada com fibra de sisal.

No espectro de infravermelho do compósito fenólico reforçado com fibras lignocelulósicas (sisal), são observadas bandas de absorção relativas aos modos de vibração já citados para o polímero fenólico, acrescidas das bandas de absorção referentes às fibras lignocelulósicas. O mesmo é observado para os compósitos reforçados com celulose de algodão e Lyocel, assim como para aqueles em que a borracha está presente (figuras não mostradas).

4. 9. Análise térmica do pré-polímero e compósitos

4. 9. 1. Termogravimetria (TG)

A tabela 13 apresenta os valores de perda de massa acumulativas do pré-polímero, polímero termorrígido e dos compósitos reforçados com fibras de sisal, algodão e Lyocel correspondentes as curvas das figuras 35 e 36.

Tabela 13: Perdas de massa em (%) do pré-polímero (PP), termorrígido (TF) e compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras naturais.

Material	Temperatura (°C)					
	100	200	300	400	500	800
Pré-Polímero	2,4%	18,5%	22,4%	25,2%	46,6%	99,0%
TF	0%	1,1%	3,8%	7,1%	22,3%	92,4%
CF/ Sisal	1,4%	3,5%	10,4%	23,6%	52,9%	97,7%
CF/ Algodão	3,0%	4,5%	9,6%	61,5%	81,0%	99,5%
CF/ Lyocel	2,8%	4,3%	11,5%	33,1%	82,6%	98,7%

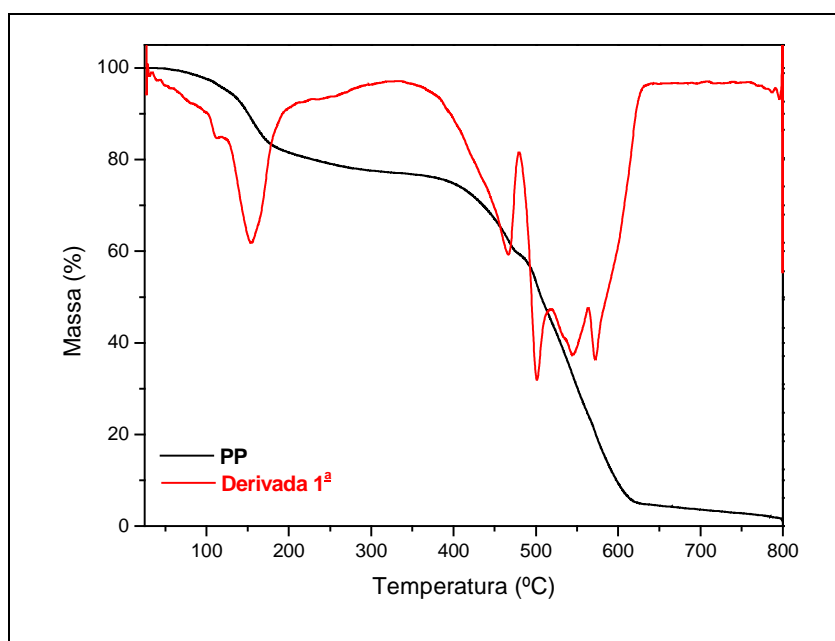


Figura 35: Curva TG e derivada primeira em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min para pré-polímero fenólico (PP).

O **pré-polímero fenólico** apresenta perda de massa até 100 °C, em decorrência da vaporização de água não eliminada do meio. Até 200 °C, a

perda de massa é decorrente de volatilização de água formada como sub-produto das etapas de condensação (cura) que ocorrem durante a varredura. Entre 200 e 300 °C, a perda de massa pode ainda estar relacionada a reações de entrecruzamento diferentes daquelas que ocorrem a temperaturas mais baixas, assim como ao início da decomposição do termorrígido formado durante a varredura de temperatura, na análise de TG.

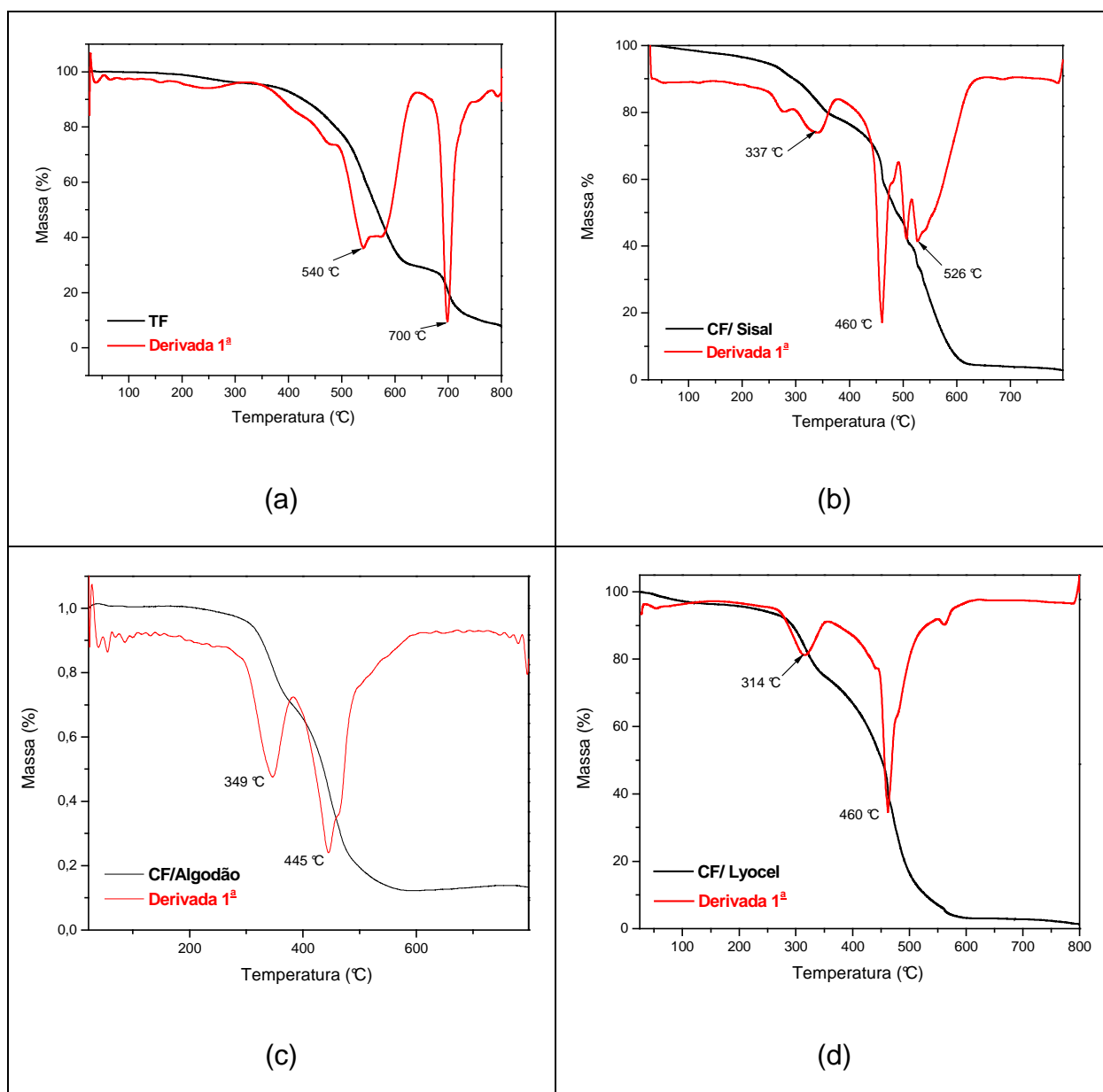


Figura 36: Curva TG e derivada primeira em atmosfera de ar (20mL/min) e taxa de aquecimento 10 °C/min para (a) termorrígido fenólico (TF), (b) compósito de

resina fenólica com fibra de sisal (30% em massa), (c) fibra de algodão (fio **B** 30% em massa) e (d) fibra de Lyocel (30% em massa).

Pelos resultados apresentados na tabela 13, obtidos a partir da curva de TG do **termorrígido fenólico** (sem fibras) observa-se que este não apresenta perda de massa até a temperatura de 100 °C, indicando a ausência de umidade na amostra. Para temperaturas até 200 °C, o termorrígido apresenta pequena perda de massa provavelmente pela liberação de água como resultado de etapa residual de cura (condensação) que pode ocorrer durante a varredura [Costa *et al*,1997; Paiva, 2006].

Até a temperatura de 300 °C, a perda de massa do termorrígido ainda é pequena. A partir de 400 °C, tem-se perda de massa considerável, devido ao início das reações de decomposição do material. A decomposição dos anéis aromáticos ocorre no intervalo de temperatura entre 400 e 500 °C [Paiva, 2006].

Para os **compósitos**, em todos os intervalos a perda de massa é maior quando comparada ao termorrígido, devido à presença de fibras como reforço na matriz. As fibras são hidrofílicas ocorrendo maior absorção de água no compósito que no termorrígido, o que justifica a perda de massa até 100 °C. Além disso, a presença de umidade nos compósitos é influenciada pela interface, pois quanto maior for a adesão na interface fibra/matriz, menor o número de cavidades que podem alojar moléculas de água, portanto menor a quantidade de água presente. Esta adesão será influenciada pela impregnação da fibra pelo pré-polímero, assim como pela afinidade entre grupos funcionais presentes na matriz e na superfície das fibras.

No **compósito reforçado com fibra de sisal**, inicialmente ocorre a decomposição de hemicelulose e celulose (200-300 °C) e a temperaturas superiores (a partir de 400 °C) da lignina. A partir de 400 °C se tem também a decomposição da matriz fenólica [Paiva, 2006].

No que se refere aos **compósitos reforçados com fibras de algodão e Lyocel**, têm maior perda de massa até 100 °C que aquele reforçado com sisal. A fibra de Lyocel é consideravelmente hidrofílica, conforme já discutido (Tabela 7), mas a de algodão apresenta menor afinidade por água que esta e que a de

sisal. Nestes resultados, a adesão fibra/matriz parece estar influenciando também. Entre 200 e 300 °C a perda de massa é decorrente de início de decomposição de celulose, acrescido de eventos ligados a matriz, à semelhança do que ocorre para o termorrígido. A partir de 400 °C a perda de massa é maior para este compósito, pois a celulose se decompõe totalmente a temperaturas menores que a lignina, presente na fibra de sisal.

4. 9. 2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas figuras a seguir, são apresentadas as curvas DSC para o pré-polímero fenólico (Figura 37), o polímero termorrígido fenólico (Figura 38) e os compósitos com as fibras de algodão, Lyocel e sisal (Figuras 39).

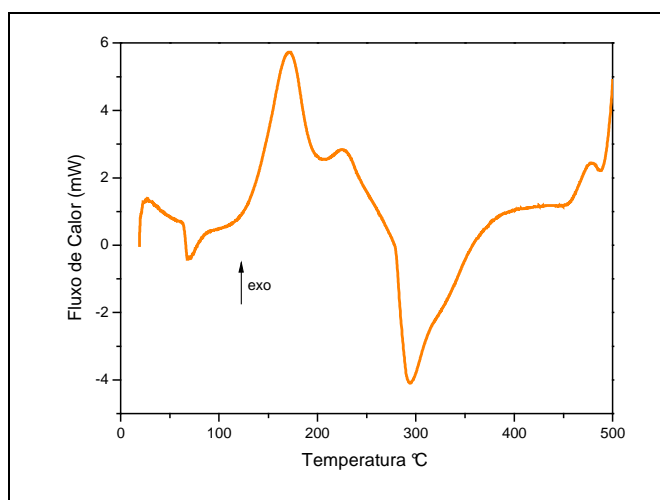


Figura 37: Curvas DSC do pré-polímero fenólico (PP) em atmosfera de ar sintético, 20 mL/min e 10 °C/min.

A figura 37 mostra a curva do **pré-polímero fenólico**. Os picos exotérmicos observados entre 100 e 200 °C e em torno de 220 °C se referem a reações de condensação que ocorrem durante a varredura. Como nestas reações ocorre formação de água, a volatilização desta (endotérmica) pode em alguns casos mascarar o pico exotérmico referente à reação. O pico endotérmico observado em torno de 80 °C é decorrente da volatilização de água presente no meio. Estes picos são coerentes com os eventos detectados na análise TG. Nesta curva se observa um pico endotérmico acima de 250 °C,

o qual pode estar relacionado a reação de condensação que leva a formação de ligações do tipo difenil-éter, com liberação de água ou a reações de oxidação (decomposição) que levam a formação de grupos carboxílicos, os quais geram CO_2 , devido descarboxilação. A volatilização de água e CO_2 leva a picos endotérmicos. Os picos exotérmicos acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$ correspondem a reações de decomposição do material entrecruzado formado durante a análise [Paiva, 2006].

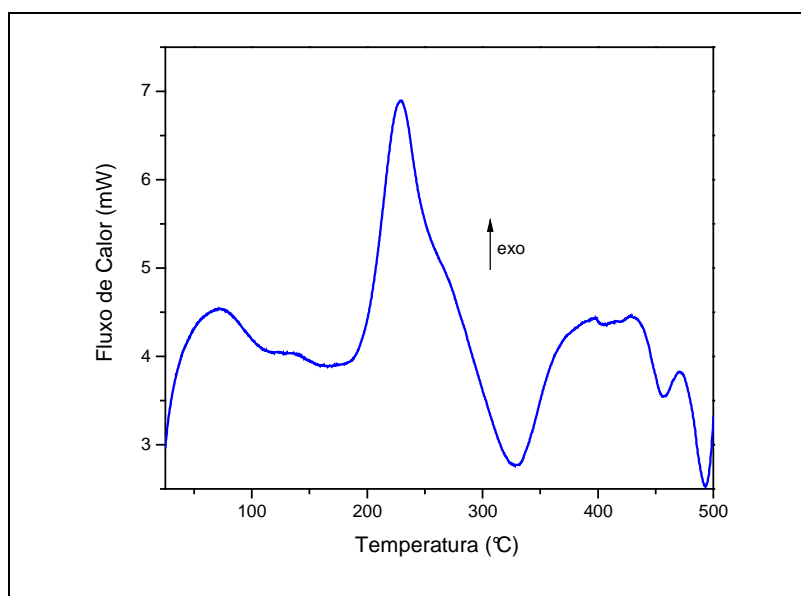


Figura 38: Curvas DSC do termorrígido fenólico (TF) em atmosfera de ar sintético, 20 mL/min e $10\text{ }^\circ\text{C/min}$.

Para o **termorrígido**, observa-se um pico exotérmico em $227\text{ }^\circ\text{C}$, o qual provavelmente corresponde a cura residual, ocorrida durante a varredura. Este pico se encontra deslocado em relação ao pré-polímero, pois neste caso tem-se uma reação no estado sólido, que requer maior energia térmica para ocorrer, quando comparado ao pré-polímero, o qual é um líquido viscoso levando então ao deslocamento observado [Paiva, 2006].

O pico endotérmico, em torno de $330\text{ }^\circ\text{C}$, pode estar relacionado ao processo de cura (diferente dos mecanismos anteriores) com vaporização de voláteis de reações de oxidação, facilitada devido a atmosfera utilizada. Deve-se ressaltar que a liberação de voláteis pode mascarar o pico exotérmico de cura, conforme já mencionado devido as reações de decomposição do

polímero termorrígido e a conseqüente liberação de voláteis, são observados picos exodotérmicos por volta de 450 °C [Paiva, 2006].

Nos compósitos, em que fibras celulósicas e lignocelulósicas estão presentes como agentes de reforço, por volta de 300°C inicia-se também o processo de decomposição térmica destas fibras e a interpretação dos eventos se torna mais difícil. Entre 450 e 500°C observa-se um pico exotérmico devido a total decomposição térmica das amostras (Figura 39).

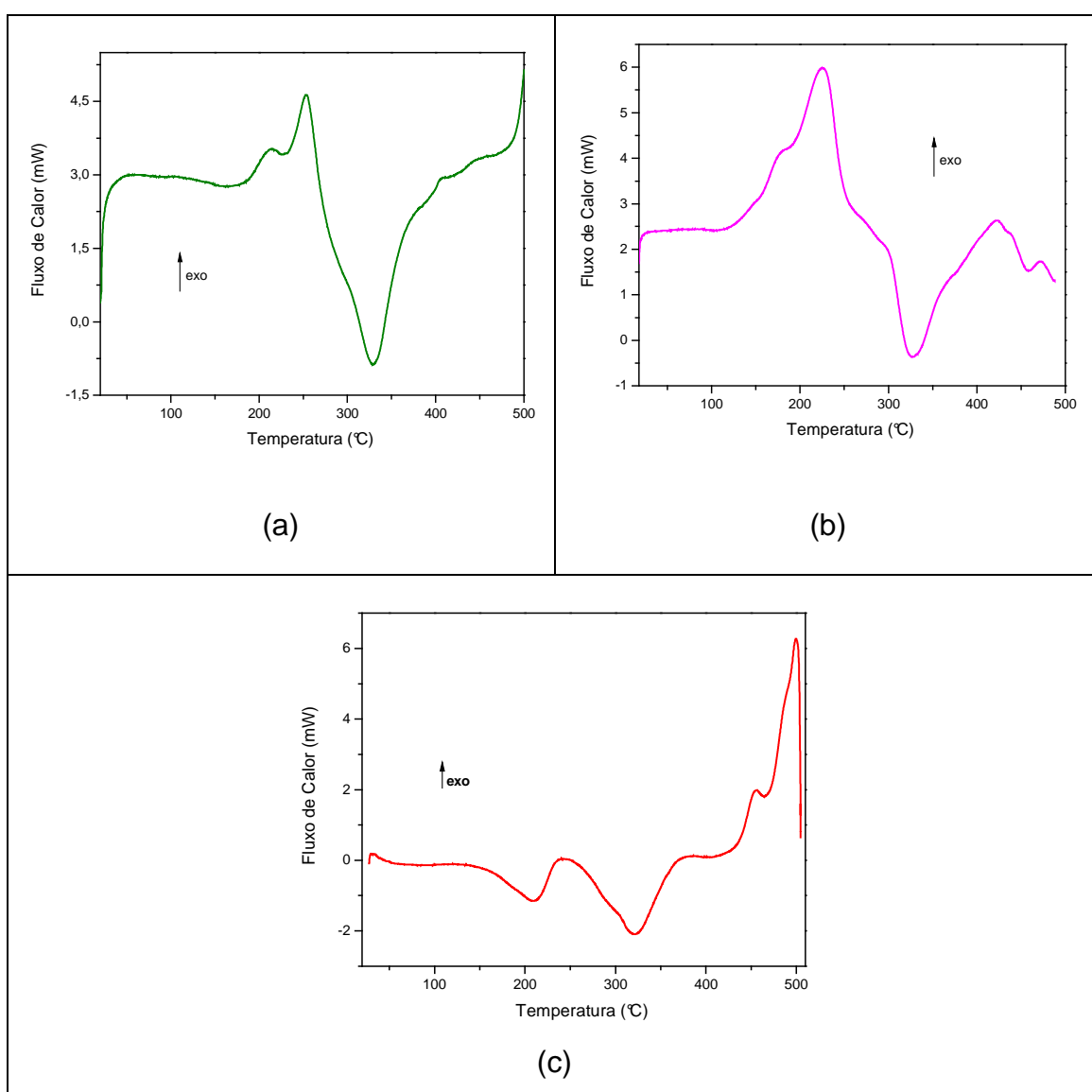


Figura 39: Curvas DSC dos compósitos o fenólicos com (a) fibra de sisal (30% em massa), (b) fibra de algodão (fio **B** 30% em massa) e (c) fibra de Lyocel (30% em massa) em atmosfera de ar sintético, 20 mL/min e 10 °C/min.

Na tabela 14 estão apresentados os resultados das análises TG para o termorrígido fenólico com borracha natural (3%) (Figura 37).

Tabela 14: Perdas de massa em (%) do termorrígido fenólico (TF) e do TF com borracha natural (BN).

Material	Temperatura (°C)					
	100	200	300	400	500	800
TF	0%	1,1%	3,8%	7,1%	22,3%	92,4%
TF + BN	0,2%	1,2%	5,7%	21,4%	36,6%	95,1%

Comparando os resultados mostrados na tabela 14, observa-se que o material que contém BN apresenta perda de massa maior que aquele sem BN, principalmente a partir de 400 °C. Até 300 °C a perda de massa da amostra pode ser referente a volatilização das moléculas de água de outros compostos de baixa massa molar (voláteis a esta temperatura). Nota-se então que a presença de BN na matriz diminui a estabilidade térmica do termorrígido.

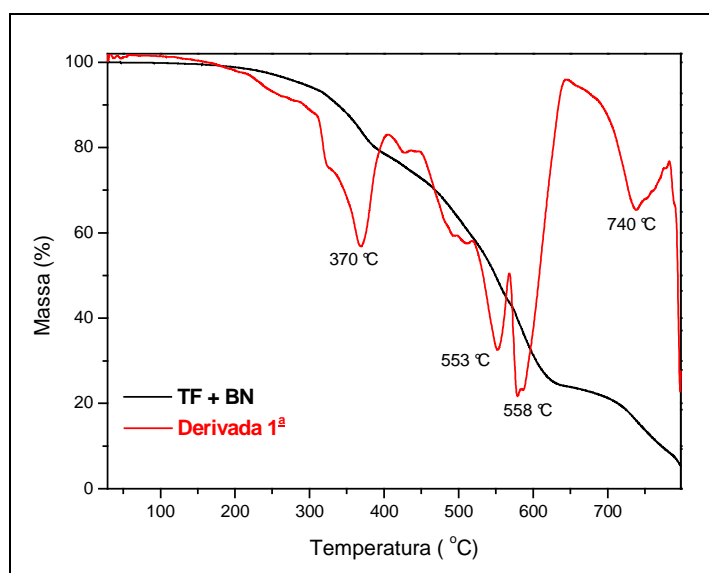


Figura 40: Curvas TG do termorrígido fenólico (TF) com borracha natural (BN, 3% em massa) em atmosfera de ar (20 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min.

A seguir estão apresentados os resultados das análises DSC o termorrígido fenólico com borracha natural (3%) (Figura 41).

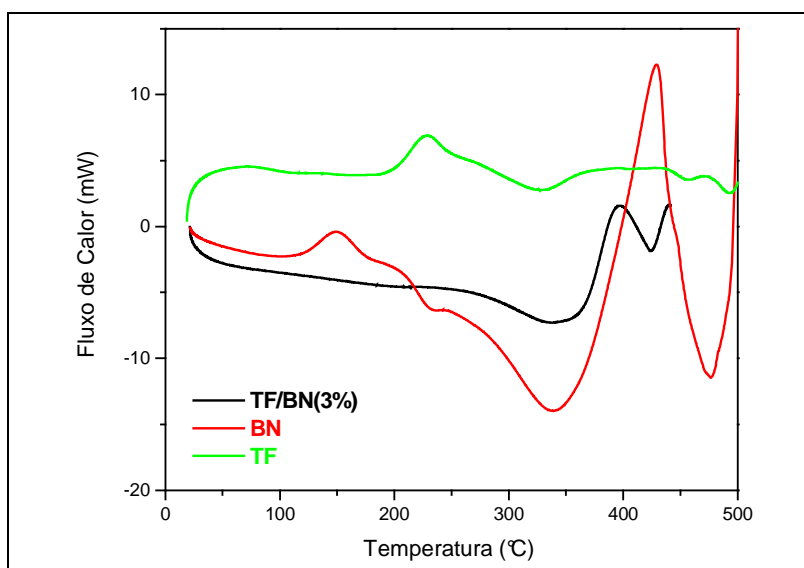


Figura 41: Curvas DSC do termorrígido fenólico com borracha natural (TF/BN (3%)), TF e BN em atmosfera de ar (20 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Nas amostras de **termorrígido/BN** analisadas por DSC, observa-se um pico endotérmico por volta de 300 °C característico tanto do termorrígido quanto da borracha natural, quando analisados separadamente. Os picos endotérmicos característicos do material termorrígido, por volta de 250 °C não é observado, pois pode ter sido sobreposto por outros eventos que estão ocorrendo nesta temperatura para a borracha (já mencionados anteriormente).

Nas temperaturas acima de 400 °C tem-se picos exotérmicos característicos de reações de decomposição do material entrecruzado, formado durante a análise [Paiva, 2006; Dahlan, 2002].

4. 10. Resistência ao Impacto Izod

Os resultados do ensaio de Impacto do tipo Izod dos compósitos de matriz fenólica reforçada com fibras de sisal, algodão e Lyocel, estão apresentados na tabela no **Anexo I**, com seus respectivos erros. Vale ressaltar que os resultados de resistência ao impacto não são apresentados em função da razão L/D (comprimento/diâmetro da fibra) devido às fibras não apresentarem forma geométrica bem definida.

Para este ensaio, foram preparadas amostras de compósitos fenólicos reforçados com fibras distribuídas aleatoriamente, variando o comprimento das fibras. Também, utilizaram-se diferentes métodos para impregnação das fibras, com a finalidade de otimização do processo conforme discutido anteriormente.

No gráfico da figura 42, estão apresentados os resultados do ensaio de impacto dos compósitos reforçados com sisal e algodão e do termorrígido fenólico em função de diferentes tipos e comprimentos de fibras.

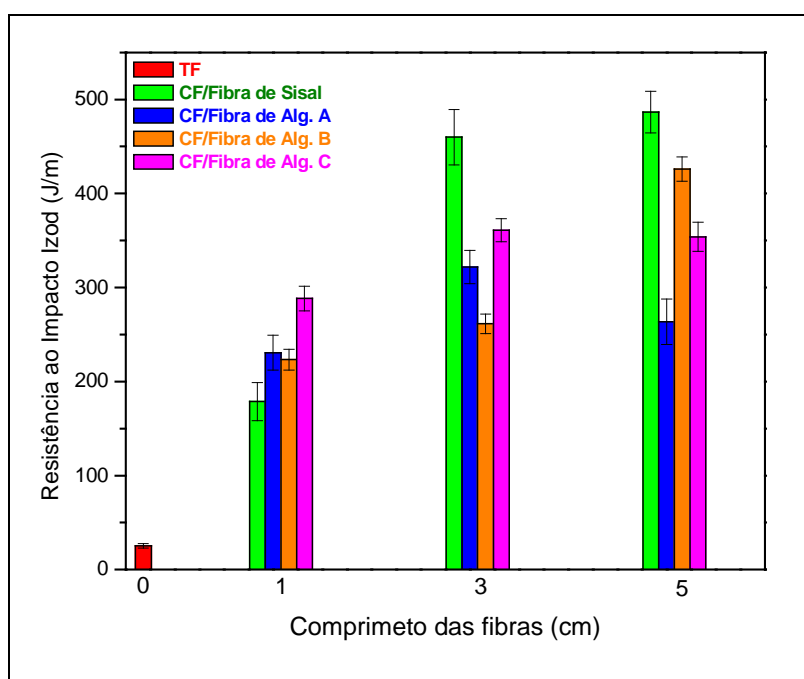


Figura 42: Resultado do ensaio de Impacto Izod, amostras não entalhadas, para o termorrígido fenólico (TF) e compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras de sisal e diferentes fios de algodão (A, B, C), processo 1 (veja experimental).

Observando os resultados mostrados na figura 42 é possível notar o aumento dos valores de resistência ao impacto dos compósitos reforçados com fibras, quando comparados com o termorrígido fenólico (indicado no comprimento de fibra igual a zero). Observa-se que compósitos reforçados com fibras celulósicas (algodão) apresentam valores de resistência ao impacto menor que o reforçado com fibra de sisal, que é uma fibra lignocelulósica. A fibra de sisal apresenta uma estrutura diferente das fibras celulósicas, pois além da celulose, apresentam em sua composição a lignina e hemicelulose. É uma fibra com excelentes propriedades mecânicas, possuindo alta resistência à tração, conforme já discutido, o que faz com que tenha ótima atuação como reforço de matriz fenólica.

Quando no impacto ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra, através da interface, a distribuição é mais eficiente quando sisal está presente nos comprimentos de 3 e 5 cm. Para fibras com 1cm de comprimento, os compósitos reforçados com algodão apresentaram maior resistência ao impacto.

Com relação à variação de comprimento das fibras nos compósitos, de acordo com os resultados, pode-se observar (Figura 42) que no geral há uma tendência no aumento dos valores de resistência ao impacto, conforme aumenta o comprimento das fibras.

Neste caso, o aumento no comprimento, leva a uma maior capacidade de absorção e distribuição da energia do choque em alta velocidade. Também, quanto mais longas forem as fibras, menor será o número de defeitos que as pontas destas fibras podem gerar, já que para uma mesma porcentagem de fibra, quanto maior o comprimento, menor o número de pontas [Elias, 1984].

Em geral, os compósitos termorrígidos reforçados com fibras naturais, apresentam melhoria em suas propriedades mecânicas, conforme aumenta o comprimento das fibras, até um determinado limite. Acima deste, o contato fibra-fibra pode levar a uma diminuição no valor da propriedade. No presente trabalho, com os resultados disponíveis, parece se atingir um patamar com comprimentos de fibras em torno de 5cm, para as fibras de sisal e algodão.

Somente para a fibra de algodão **A**, com menor diâmetro que as demais, se tem indicação que o melhor comprimento seria de 3cm.

Destaca-se que para o comprimento de fibra de 5 cm, a resistência ao impacto do compósito reforçado com fibra de algodão (**B**) se aproxima daquela do compósito reforçado com fibras de sisal. Este é um resultado muito importante, tendo em vista que esta fibra é obtida em larga escala e com controle de qualidade, visando aplicação na indústria têxtil. Assim, caso venha a ser utilizada na preparação de compósitos, em princípio haverá a garantia de disponibilidade e reprodutibilidade das propriedades qualidade da fibra. Os compósitos reforçados com fios de algodão, principalmente **C**, também apresentam no geral boa performance, aplicando-se o mesmo comentário feito anteriormente.

Comparando os compósitos reforçados com fibras de algodão entre si, para a propriedade de resistência ao impacto não se observa uma correlação clara entre os valores obtidos e os “diâmetros médios” dos fios, que aumentam de **A** para **C**.

No caso dos compósitos reforçados com as fibras de sisal, todos os compósitos foram preparados com o auxílio do misturador mecânico, conforme descrito na parte experimental.

Nos compósitos fenólicos reforçados com fibra de algodão **A**, variou-se o comprimento e o processo de impregnação das fibras como está apresentado na figura 43.

Nos compósitos reforçados com fibras de comprimento 3cm, foram utilizados os três diferentes processo (ver parte experimental), sendo que o processo 3 foi o que apresentou melhor resultado de resistência ao impacto. Este processo consiste na impregnação dos fios diretamente no molde (pré-aquecido) alternando-se camadas de resina e fibras. Assim, as fibras ficam distribuídas aleatoriamente sobre o molde sem a formação de aglomerados, pois a presença destes aglomerados pode levar a redução dos valores de resistência ao impacto.

Os compósitos em que a impregnação do fio foi realizada com o auxílio do misturador (processo 1) não apresentaram um bom desempenho no ensaio de impacto, Isso ocorreu provavelmente devido à flexibilidade da fibra de algodão, que se aglomera dentro do misturador (veja parte experimental), dificultando a impregnação da fibra pela resina.

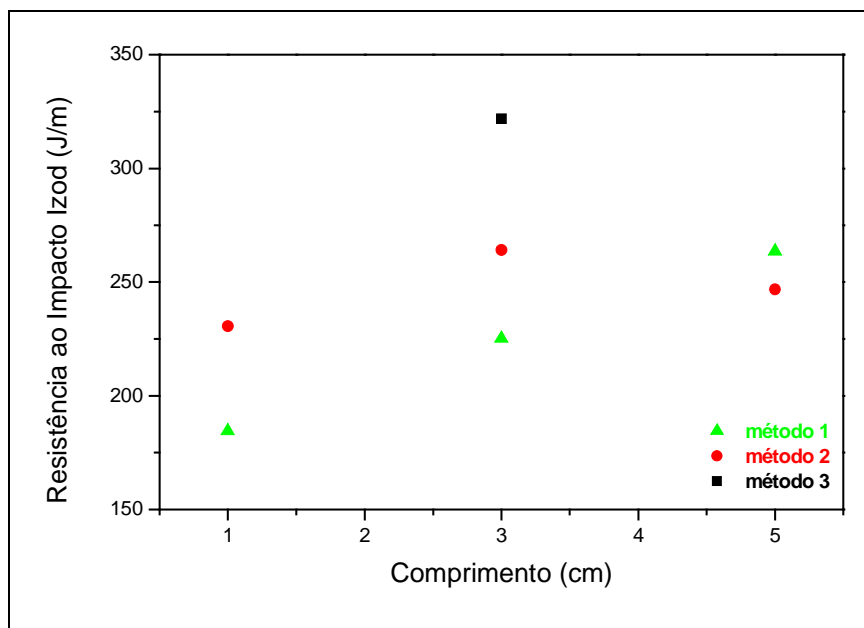


Figura 43: Resistência ao impacto Izod para compósitos fenólicos (CF) reforçados com 30% de fibras de algodão (A) de comprimento 1, 3, e 5cm usando diferentes processo de impregnação (veja parte experimental).

Para os compósitos reforçados com fibras de comprimento 1cm, foram utilizados os processo 1 e 2, já descritos anteriormente (item 3. 2. 5), com auxílio do misturador e camadas alternadas de resina/fibras diretamente no molde, respectivamente. Pode-se observar, pelos valores de resistência ao impacto, que o processo 2 apresentou melhor resultado, quando comparado ao processo 1, para comprimento de fibra igual a 1 e 3 cm. Este resultado deve-se a diminuição ou ausência de aglomerados de fibras, ou seja, melhor impregnação e distribuição destas na placa de compósito.

Para os compósitos reforçados com fio A segundo os resultados mostrados na figura 43, observa-se valores de impacto crescentes, com o

aumento do comprimento das fibras para o processo 1, apesar deste não apresentar os melhores valores.

Para o processo 2, observa-se que a resistência ao impacto é maior para compósitos reforçados com fibras de comprimento de 3cm. O processo 3 é o que apresenta melhor resultado para o compósito reforçado com fibras de comprimento 3cm.

Os compósitos reforçados com fibras B e C foram, então moldados com base nos resultados dos compósitos moldados com fibras A e comprimento 3cm, que apresentou o melhor resultado de resistência ao impacto para o processo de impregnação 3.

Para os compósitos moldados com o fio B, de diâmetro intermediário, os resultados de resistência ao impacto em função do comprimento das fibras podem ser vistos na figura 44. Os resultados, mostram que os compósitos apresentam resistência ao impacto crescente, de acordo com o aumento do comprimento das fibras (fio **B**). Estes resultados indicam que a diminuição do número de pontas de fibras com o aumento do comprimento, e conseqüente diminuição de defeitos causados por estas pontas, tem uma grande influência na resistência ao impacto, no caso deste fio **B**, não foram considerados fios com comprimentos superiores a 5cm, devido a dificuldades de processamento. Deve-se lembrar que há melhora nos resultados dos compósitos em suas propriedades mecânicas até um determinado limite de comprimento de fibras, pois a partir daí o contato fibra-fibra pode prejudicar estas propriedades.

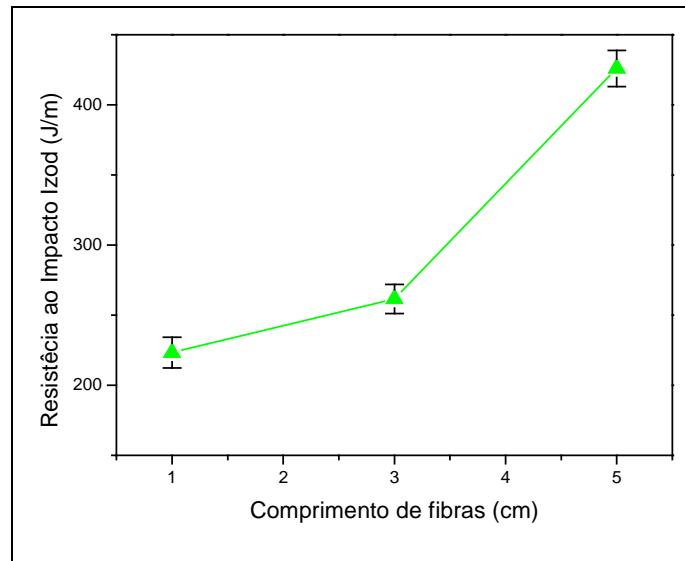


Figura 44: Resistência ao Impacto Izod para compósitos fenólicos (CF) reforçados com 30% de fibras de algodão (Fio Ne **B**) de comprimento 1, 3, e 5cm, processo de impregnação 3.

Na figura 45 está mostrado o resultado para o termorrígido fenólico reforçado com fibras de algodão, fio **C**. Esta fibra apresenta diâmetro maior que as demais apresentando comportamento, nos compósitos, diferente das demais fibras. A resistência ao impacto para os compósitos reforçados com este tipo de fibra aumenta até o comprimento de 3cm, mantendo-se praticamente constante com o aumento para 5cm.

É possível que, para o compósito reforçado com fibras de fio **C** de comprimento 5cm, o contato fibra-fibra tenha sido mais intenso prejudicando seu desempenho nas propriedades mecânicas. Isto poderá ser comprovado através das micrografias de MEV (mostradas posteriormente), em que se observa que a penetração da resina no interior dos feixes de fibras não foi tão eficiente quanto para as demais fibras, devido ao diâmetro desta fibra ser maior, dificultando o mecanismo de impregnação pré-polímero/fibra.

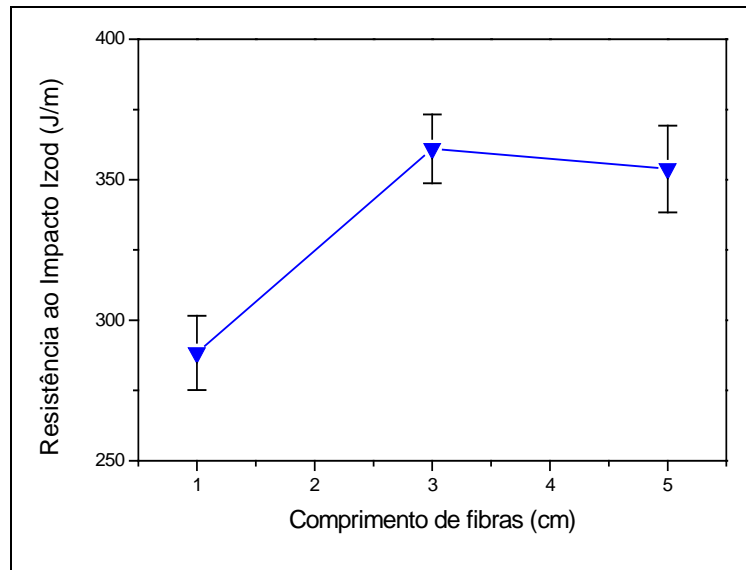


Figura 45: Resistência ao Impacto Izod para compósitos fenólicos reforçados com 30% de fibras de Algodão (Fio Ne C) de comprimento 1, 3, e 5cm, processo de impregnação 3.

Foram realizados os ensaios de resistência ao impacto para os **compósitos reforçados com fibras de Lyocel**. O comprimento das fibras, iguais a 1cm, foram mantidas constantes, variando-se apenas a porcentagem de fibras na matriz. Os resultados podem ser vistos e comparados na figura 44.

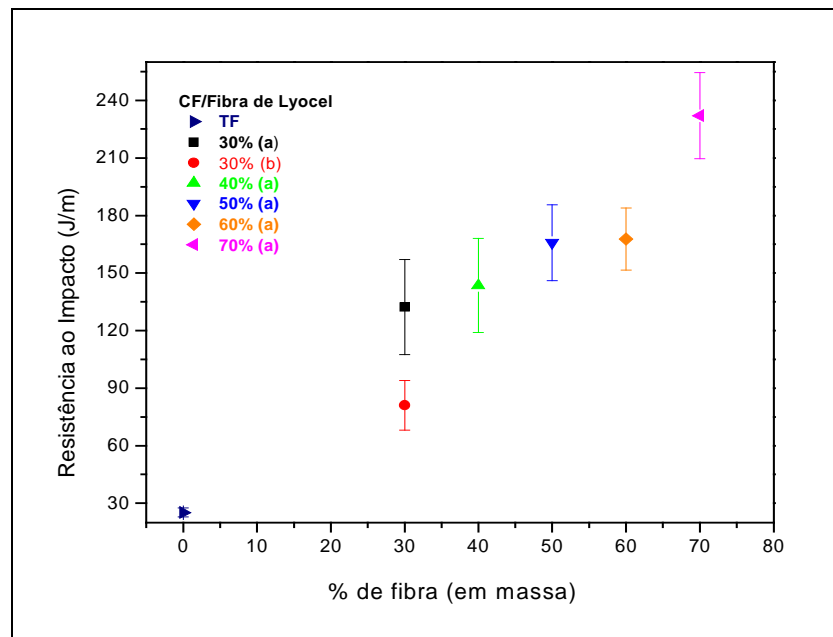


Figura 46: Resistência ao impacto Izod para termorrígido (TF) e compósitos fenólicos reforçados com fibras de Lyocel de comprimento 1 cm para diferentes porcentagens (em massa) de fibras como reforço, (a) procedimento 1, (b) procedimento 3 (veja parte experimental).

Os compósitos identificados por (a) foram preparados de acordo com o procedimento 1 (Figura 46), o qual é realizado com o auxílio do misturador mecânico e (b) foi moldado seguindo o procedimento 3, no qual as fibras são distribuídas em camadas, alternando-se com camadas de pré-polímero. Este resultado mostra que as amostras preparadas com o auxílio do misturador mecânico apresentam melhor desempenho para este tipo e comprimento de fibra. Por isso, os demais compósitos reforçados com Lyocel, (mostrados na figura 46) foram preparados usando o procedimento 1.

Observando-se os resultados (Figura 46), pode-se notar que os valores de resistência ao impacto dos compósitos aumentam gradativamente de acordo que a porcentagem de fibras de reforço embora os desvios aproximem os valores. Mas, mantêm-se constante nos valores de 50 e 60% e apresentando um valor maior quando a quantidade de fibras é aumentada para 70%. Destaca-se o alto conteúdo de material proveniente de fonte renovável nestes materiais e a grande diferença em resistência ao impacto existente

entre os compósitos e o termorrígido (TF, Figura 46). Futuramente, é pretendido avaliar também o efeito do comprimento de fibras de Lyocel, tendo-se como perspectiva que resultados ainda melhores serão obtidos.

A figura 47 apresenta os resultados comparativos de resistência ao impacto entre o termorrígido fenólico sem borracha natural (BN) e **com BN (1% e 3%)** em massa e compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal (30%) de comprimento de 3cm. Conforme já mencionado, a borracha natural foi adicionada com o objetivo de se inserir um modificador de impacto, visando melhorar ainda mais o desempenho dos compósitos.

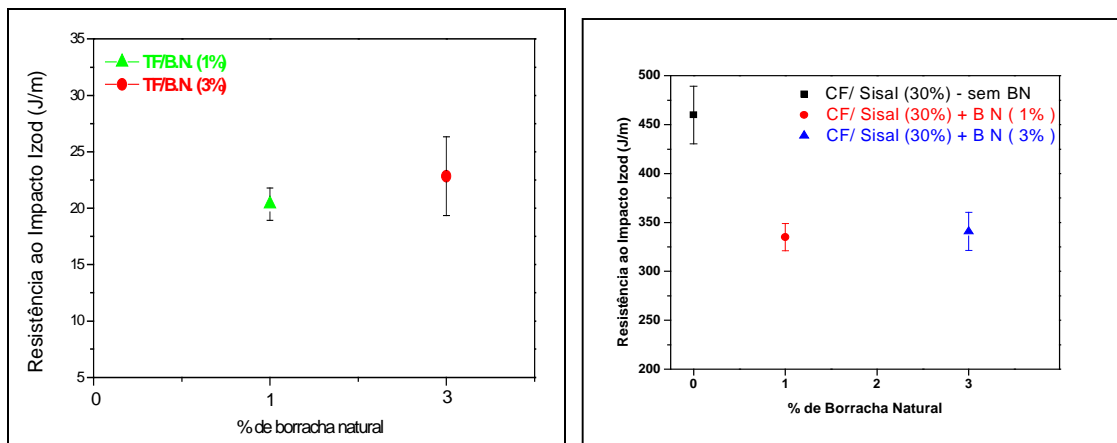


Figura 47: Resultados dos ensaios de Impacto Izod para (a) termorrígido fenólico (TF) sem e com borracha natural (BN) (1 e 3% em massa), (b) compósito fenólico (CF) reforçado com fibras de sisal (30% em massa-comprimento 3cm) com 1 e 3%(em massa) de BN .

Para este teste, esperava-se que a presença de BN na matriz fenólica melhorasse as propriedades mecânicas do termorrígido fenólico e do compósito. A diminuição nos valores de resistência ao impacto, na presença de BN, pode ter ocorrido devido ao aumento de microvazios na matriz, o que a tornou mais frágil. Este resultado, que poderá ser visualizado na análise das imagens de MEV (mostrados posteriormente), é indicativo de baixa compatibilidade entre a resina fenólica e a borracha natural, o que levou inclusive a baixa proporção de

borracha incorporada (máximo de 3%), pois proporções maiores levaram à migração de borracha para a superfície de placa moldada.

4. 11. Microscopia Eletrônica de Varredura

4. 11. 1. Termorrígido fenólico

Após o ensaio de impacto Izod, foram analisadas as superfícies de fratura das amostras de termorrígido fenólico, sem e com borracha natural. As micrografias estão apresentadas nas figuras 48, 49 e 50.

Nas micrografias da figura 48 observa-se que o termorrígido fenólico, no qual não foi adicionada a borracha natural, apresenta poucos microvazios em sua superfície de fratura.

Os termorrígidos nos quais foram adicionados 1 e 3% de borracha natural, apresentam maior quantidade de microvazios se comparado ao termorrígido sem borracha natural. Este efeito pode ser observado nas figuras 49a, 49b, 49c, 49d e figura 50b. Com o aumento da quantidade de borracha natural na matriz fenólica, há também o aumento de microvazios na superfície de fratura e na superfície externa da placa moldada. O aumento destes microvazios provavelmente se deve a vaporização de água gerada nas reações de condensação e também presentes na borracha.

É importante ressaltar que a presença destes microvazios (indicadas pelas setas amarelas e verdes) e/ou o aumento destes na matriz, pode prejudicar as propriedades mecânicas do material como visto nos resultados de resistência ao impacto, se comparado aos resultados do termorrígido sem borracha natural. Segundo Brown, a presença de vazios no polímero curado, em quantidade acima de 20% do volume do material, é uma das prováveis causas da diminuição da resistência da matriz polimérica [Brown; St John, 1996]. Os microvazios agem como concentradores de tensão como pode ser visto na figura 48b e 48c, reduzindo a capacidade de transporte de carga e de absorção de energia do compósito [Lin; Jang, 1990]. Fica evidente na figura 48c e 48d a propagação de trinca na matriz causada pela presença de microvazios.

Observa-se nas micrografias de termorrígidos (Figura 48) a aparência de fratura do tipo frágil, na região indicada pela seta verde. Este fato já era esperado, por se tratar de matriz termorrígida.

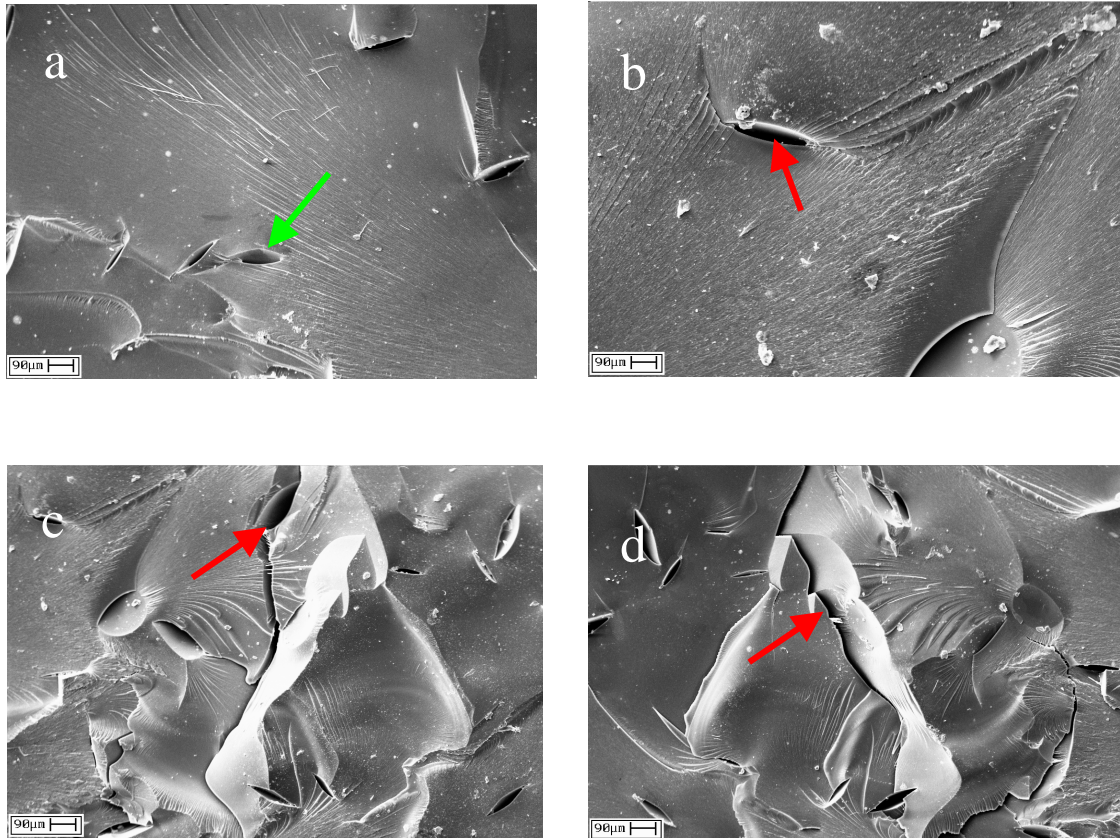
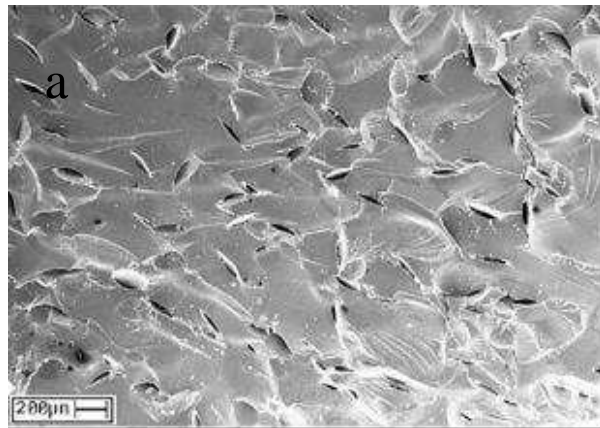


Figura 48: Termorrígido fenólico sem borracha natural; a, b, c: 200X; d: 500X.

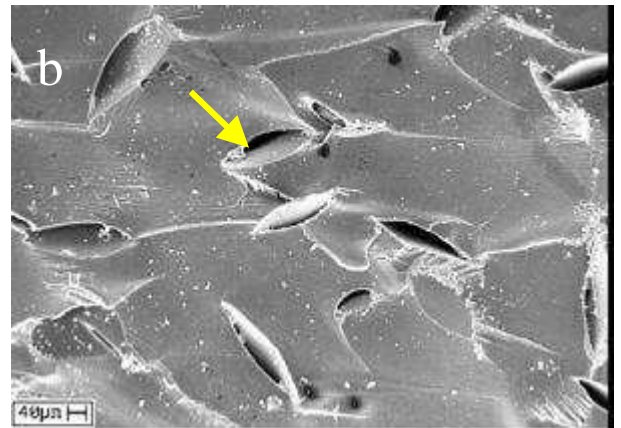
4. 11. 2. Blenda de termorrígido fenólico/borracha natural

As figuras 49 e 50 apresentam as micrografias de termorrígidos fenólicos com 1 e 3% em massa de borracha natural, respectivamente. É possível observar a presença das partículas de borracha, que foram adicionadas ao pré-polímero sob agitação mecânica durante o processo de preparação para moldagem.

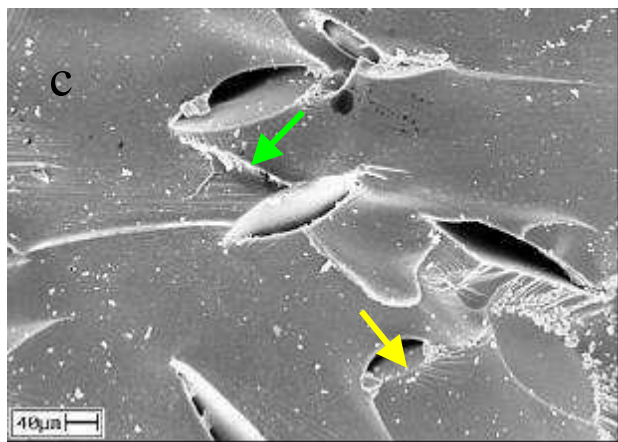
As partículas de borracha natural e sua interface com a matriz estão indicadas nas fotos pelas setas vermelhas. Pode-se observar (Figura 49d, 49e, Figura 50c, 50d, 50e) que tanto na proporção de 1% quanto na de 3%, a borracha natural se concentrou em domínios, não se dispersando de maneira uniforme pela matriz.



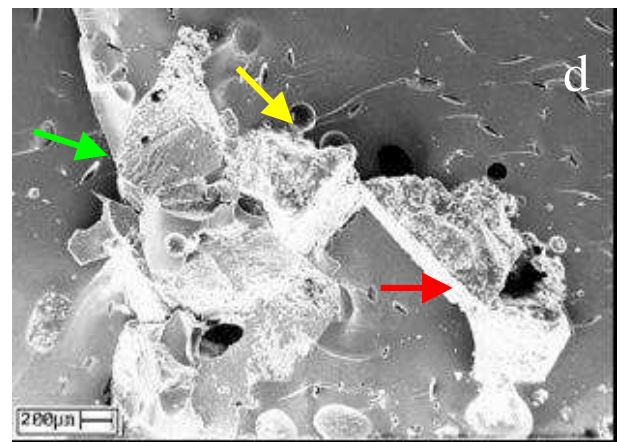
100X



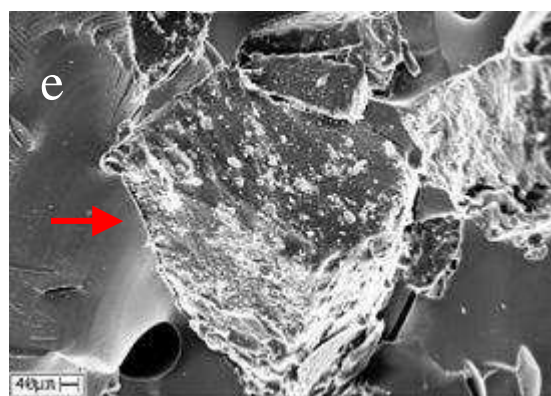
300X



500X



100X



300X

Figura 49: Micrografias do termorrígido fenólico com 1% borracha natural

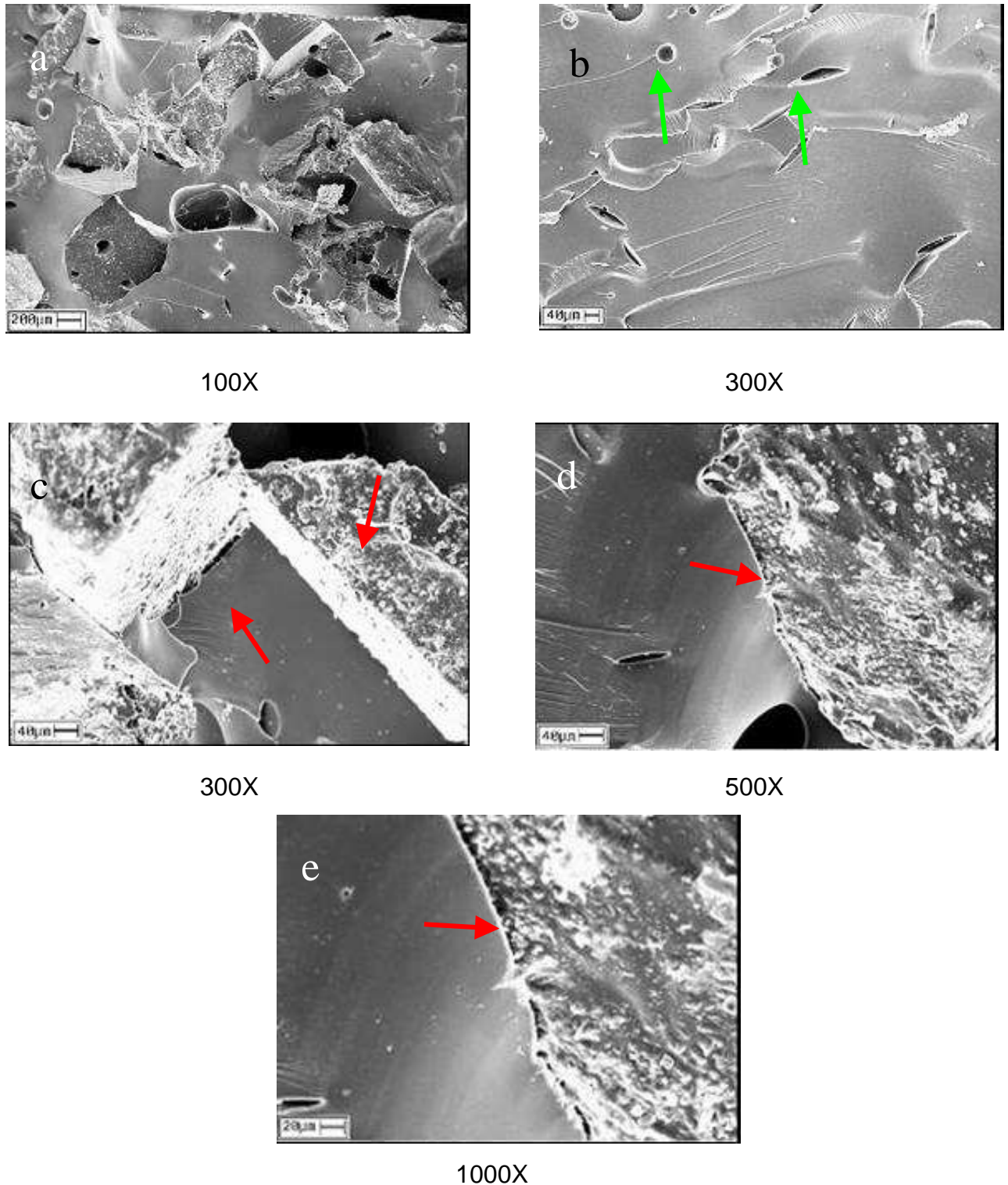


Figura 50: Micrografia do termorrígido fenólico com 3% borracha natural

Com base nas micrografias do termorrígido com borracha natural é possível justificar os resultados de resistência ao impacto do material, que não correspondem aos resultados esperados, já que a borracha foi adicionada para

melhorar o impacto. Como a borracha não se dispersou pela matriz, acabou correspondendo a introdução de heterogeneidade ao material.

4. 11. 3. Compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal

Nas figuras a seguir, tem-se as micrografias dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal de comprimento de 3, 4, 5cm.

A figura 51 apresenta a micrografias do compósito de sisal reforçado com fibras de 3cm de comprimento. Na figura 51a observa-se que houve a quebra da fibra juntamente com a matriz. Este é um indicativo de que a interação fibra/matriz é intensa, provavelmente neste caso devido ao estabelecimento de ligações hidrogênio, envolvendo grupos polares da fibra e da matriz.

Na figura 51b, pode-se observar a interface fibra/matriz e a de adesão entre a fibra de sisal e a matriz fenólica indicado pelas setas vermelhas. Também é possível observar a presença da matriz no interior do feixe de fibra, como está sendo indicado pela seta verde (Figura 51a).

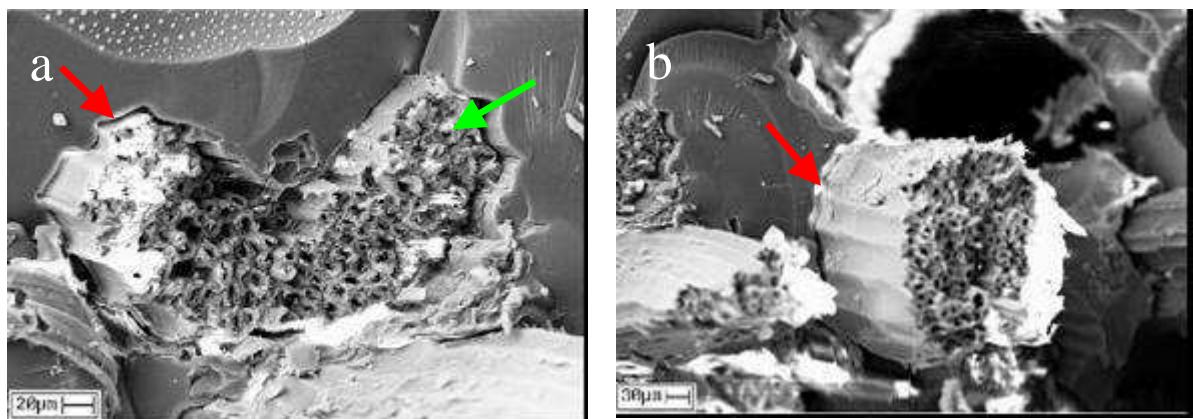


Figura 51: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de sisal 3cm (1000X).

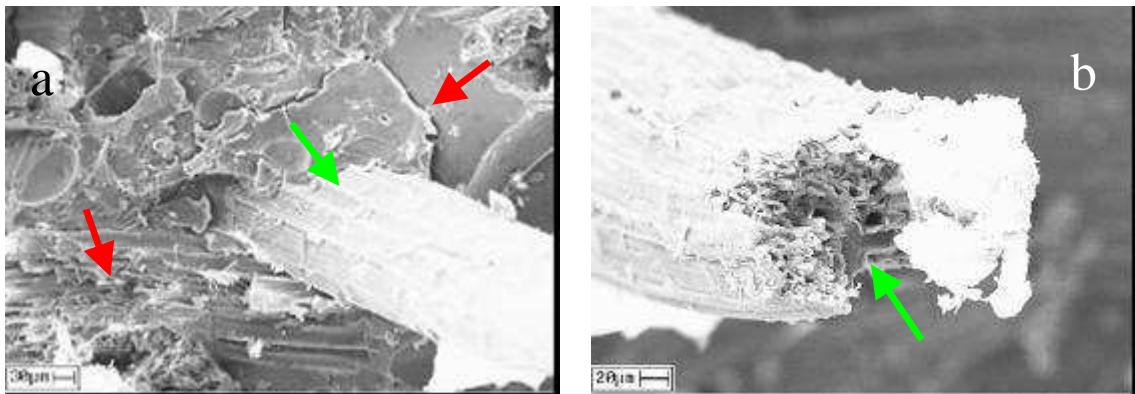
Na figura 52, estão apresentadas as imagens dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal com 4cm de comprimento, após fratura.

Na figura 52a observa-se que a fibra de sisal não foi bem recoberta pela resina, mas que houve uma boa adesão, comprovado pela interface indicada

pela seta verde. Nesta figura, também se observam alguns mecanismos de fratura, tais como, a propagação da fratura em volta da fibra e o mecanismo “pull-out”, ou seja, fibras que foram liberadas da matriz devido a adesão é não muito intensa naquela região [Sreekala, 2000; Trindade, 2005; Paiva, 2006].

As fibras celulósicas possuem arranjos celulares que podem desviar a trajetória das trincas, por isso, em compósitos reforçados com este tipo de fibra, a trinca não possui uma trajetória reta, mas se desloca em volta das “células” das fibras e finalmente é interrompida quando encontra a fibra [Chand, 1987].

A figura 52b apresenta a ponta de uma fibra de sisal 4cm, evidenciando a deformação desta e que houve pouca penetração de resina fenólica no interior da fibra.



(a) 500X

(b) 1000X

Figura 52: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibra de sisal 4cm

As micrografias da figura 55 corresponde a fotos dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal com comprimento de 5cm. Observa-se que as fibras sofreram deformação com o impacto sofrido pelo corpo de prova.

A figura 53 mostra fotos dos corpos de prova após ensaio de impacto para estes compósitos reforçados com fibras mais longas (5cm), após o ensaio de impacto, as partes dos corpos de provas permaneceram ligadas pelas

fibras, pois houve um deslizamento destas (Figura 53a) e não o rompimento como nos compósitos com fibras mais curtas (1cm) como mostra a figura 53b.

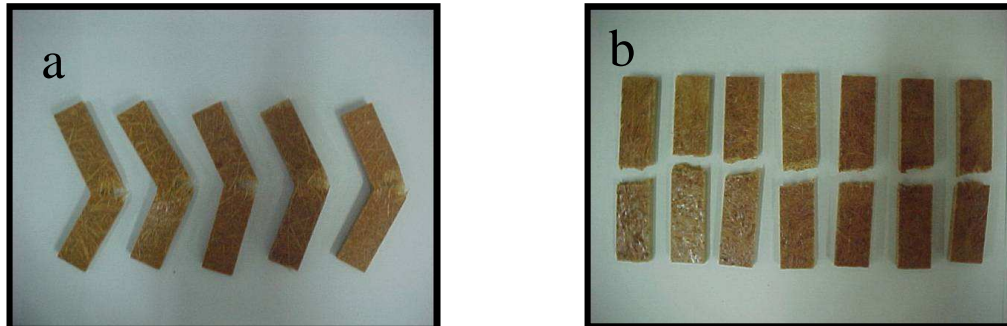


Figura 53: Foto das amostras após impacto de compósitos reforçados com fibras de sisal de comprimento a) 5cm, b) 1cm.

Nos compósitos reforçados com fibras de comprimento 3cm alguns apresentaram o rompimento completo das fibras próximo da matriz e outros não (Figura 54). Para este mecanismo em que as fibras se comportam como ponte entre as partes da amostra, devido ao comprimento das fibras, dá-se o nome de *deslizamento da fibra* originando o efeito de “*fiber bridging*” como descrito anteriormente.



Figura 54: Foto das amostras após de compósitos reforçados com fibras de sisal de comprimento 3cm.

Pode ser visto na figura 55b que as fibras não estão bem recobertas pela resina (indicado pela seta verde), mas que houve a penetração da resina no interior da fibra, revelado pela ponta da fibra (indicado pela seta vermelha). Devido ao longo comprimento das fibras foi difícil avaliar a interface fibra/matriz deste compósito, via imagens de MEV.

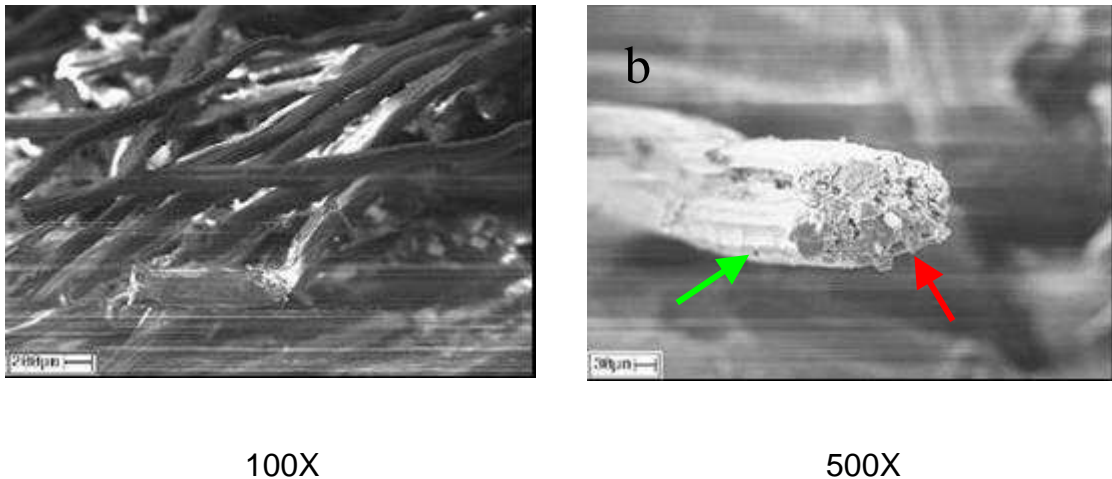


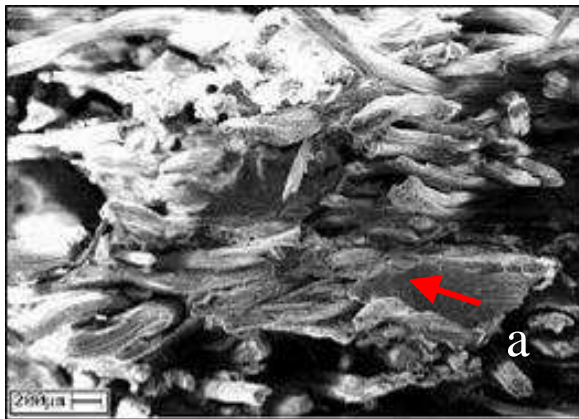
Figura 55: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de sisal 5cm.

As figuras 56 e 57 apresentam as micrografias de compósitos com 1 e 3% de borracha natural adicionada ao polímero fenólico.

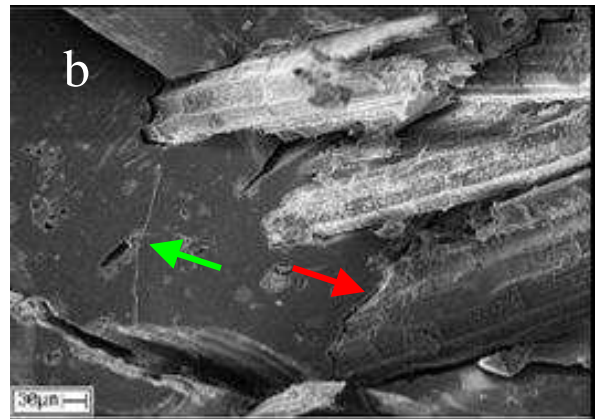
Nas micrografias dos compósitos com apenas 1% de borracha natural não é possível observar a presença de borracha nestas regiões analisadas.

Na figura 56b se destaca a interface fibra/matriz é destacada pela seta vermelha nas figuras 56b e 56c, mostrando que houve interação razoável da fibra com a matriz nesta região.

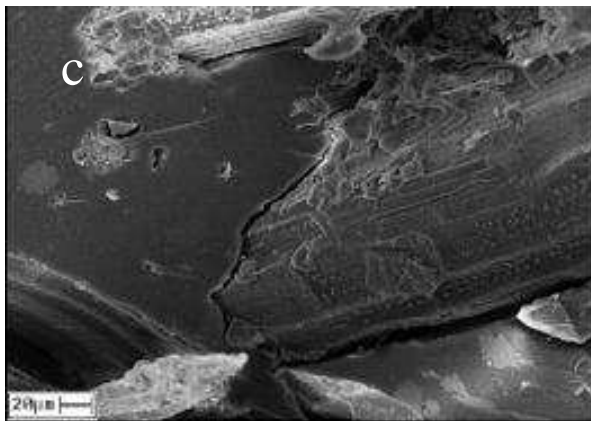
A figura 56d destaca a ponta de uma fibra preenchida com a matriz fenólica, mostrando que a adição de borracha a matriz não interfere na impregnação e penetração da resina na fibra.



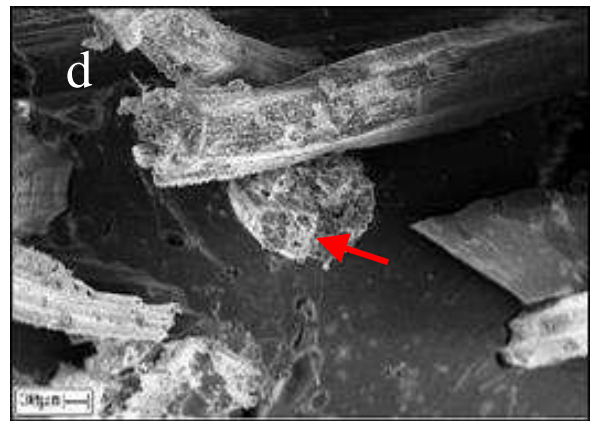
100X



300X



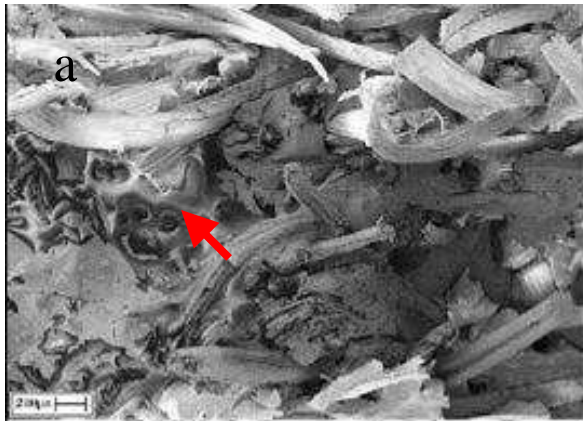
1000X



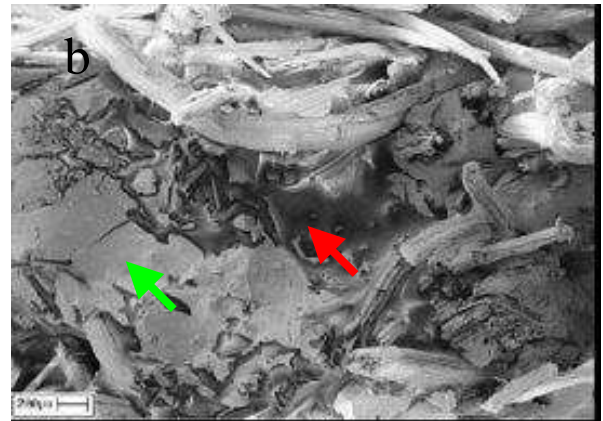
500X

Figura 56: Micrografia do compósito fenólico com 1% BN reforçado com fibras de sisal de comprimento 3cm.

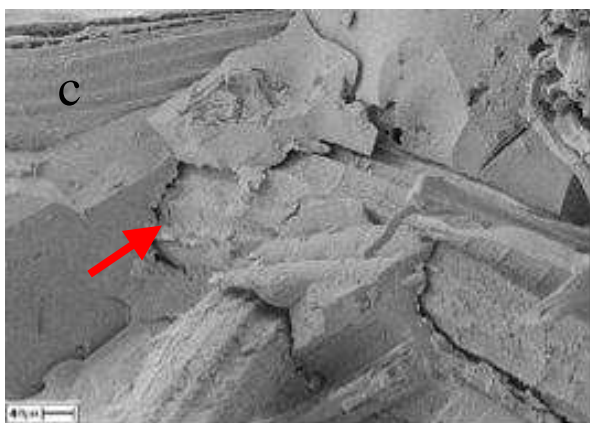
Nas micrografias dos compósitos de sisal com 3% de borracha natural na matriz é possível notar uma maior quantidade de regiões com borracha, como indicam as setas vermelhas nas figuras 57d.



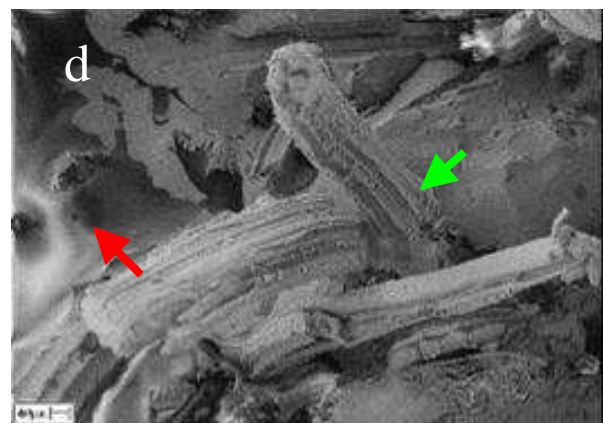
100X



100X



500X



300X

Figura 57: Micrografia do compósito fenólico com 3% BN reforçada com 30% de fibras de sisal.

Estas imagens parecem indicar que a borracha natural tem uma maior afinidade com as fibras do que com a matriz fenólica, pois no geral se encontram mais próximas das primeiras.

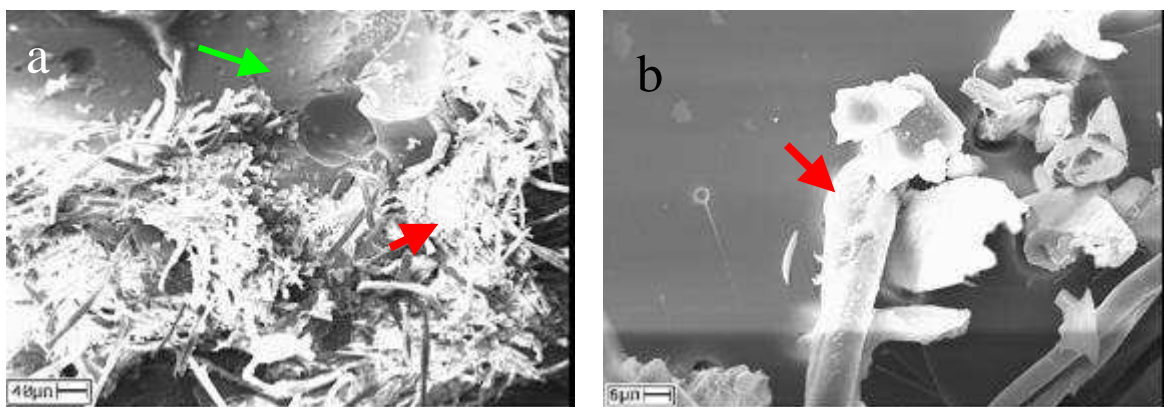
4. 11. 4. Compósitos fenólicos reforçados com fibras de algodão

4. 11. 4. 1. Compósitos fenólicos reforçados com fibras de Algodão fio A

As figuras a seguir apresentam imagens das amostras fraturadas, obtidas após o ensaio de impacto dos compósitos fenólicos reforçados com fibra de algodão (de diâmetro **A**, menor diâmetro) dentre os fios considerados.

Para este mesmo tipo de fibra foram feitos diversos compósitos, variando-se o processo de impregnação e o comprimento das fibras, como descrito anteriormente nos resultados de resistência ao impacto.

A figura 58 corresponde ao compósito moldado pelo processo 1, (impregnação realizada com o auxílio do misturador mecânico). A figura 58a mostra a distribuição dos feixes de fibras (indicado pela seta vermelha) na matriz fenólica (indicado pela seta verde). Na figura 58b é possível observar a interface fio/matriz, evidenciando que a interação entre estas foi eficaz.

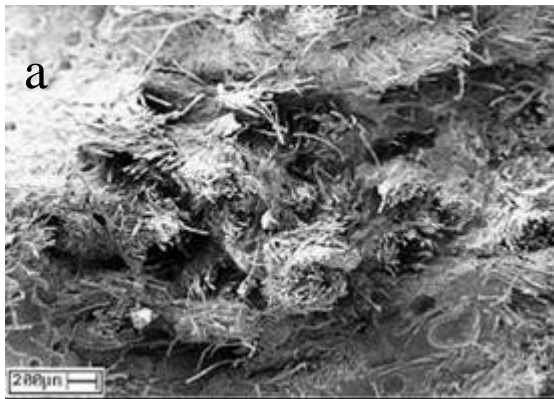


300X

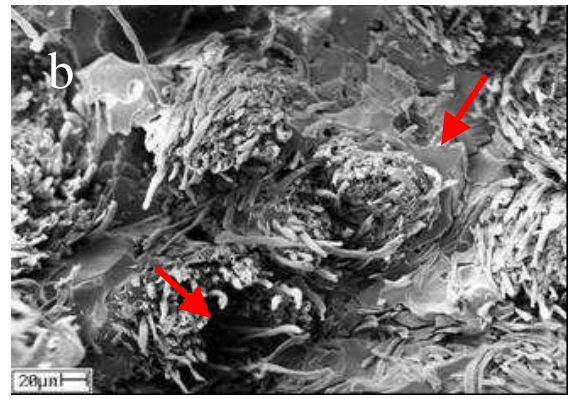
1000X

Figura 58: Micrografia do compósito fenólico reforçado com 30% de fibras de algodão (fio A) 1cm, processo 1.

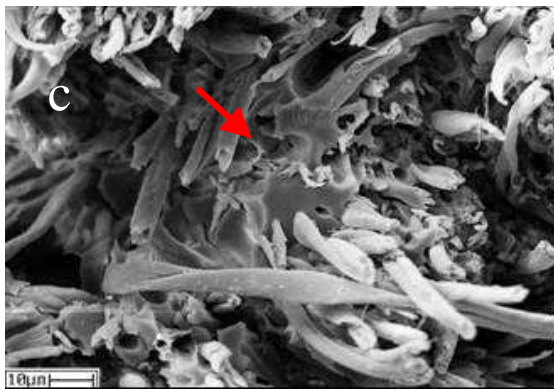
As micrografias mostradas na figura 59 correspondem ao compósito fenólico reforçado com fibras de algodão A de comprimento 1cm, moldado pelo processo 2, (impregnação das fibras realizada em um béquer, como já descrito na parte experimental).



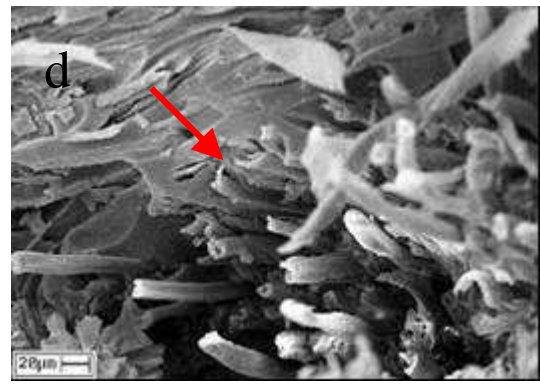
100X



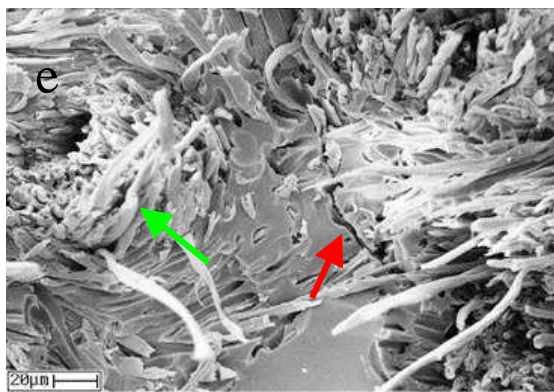
300X



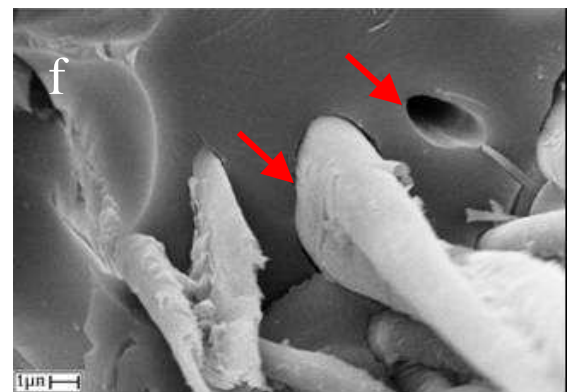
1000X



1000X



500X



5000X

Figura 59: Micrografia do compósito Fenólico reforçado com 30% de fibras de algodão (fio A) 1cm, processo 2.

Nas micrografias 59a e 59b, é possível observar a distribuição das fibras na matriz. Se comparado com a figura 58a nota-se que a distribuição das fibras na matriz melhorou, ou seja, as fibras se encontram mais dispersas, quando comparadas ao compósito obtido usando o processo de impregnação 1.

As figuras 59c e 59d evidenciam a presença de resina no interior das fibras de algodão, ou seja, entre os fios que formam o feixe.

Nas figuras 59e e 59f é possível observar a interface feixe de fibra/matriz, respectivamente, mostrando a adesão entre estas. Na maioria das micrografias é possível observar que houve a quebra das fibras próxima ao plano de fratura da matriz, sendo este fato indicativo de adesão entre fibras e a matriz.

Baseado nestas e outras micrografias, não apresentadas, pode-se observar que nas superfícies de fratura deste compósito observa-se maior quantidade de fibras quebradas (*"fiber breakage"*) do que fibras liberadas da matriz, o que ocorre quando a adesão é pouco intensa (*"pull-out"*), o que indica melhor resistência interfacial (Nair et al.,1996). Ainda, na figura 59e, nota-se a propagação de trinca pela matriz, sendo que ao encontrar a superfície da fibra, a trinca desviou a trajetória ao redor desta (indicado pela seta vermelha), sendo provável que grande parte da energia da propagação da trinca foi absorvida pela fibra, podendo até levar ao descolamento desta da matriz.

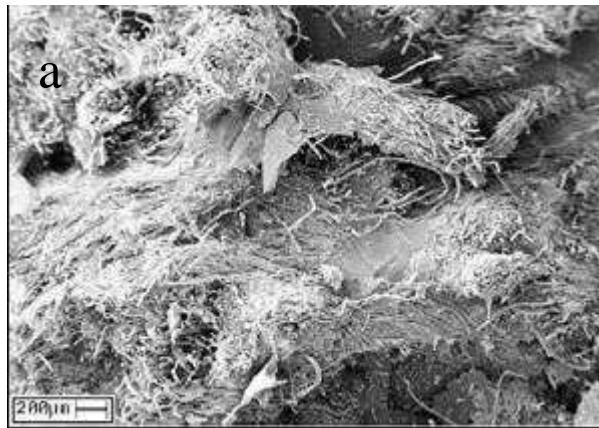
A figura 60 apresenta as micrografias dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de algodão (fio A) de comprimento 3cm. Este foi moldado pelo processo 1 (impregnação das fibras realizada com o auxílio do misturador mecânico).

Para este compósito foram moldadas duas placas na tentativa de melhorar a distribuição de fibras na matriz, sendo que ambas não apresentaram distribuição homogênea das fibras na matriz, ou seja, grandes regiões com ausência de fibra e outras regiões de aglomerados de fibras. Os resultados de resistência ao impacto foram de valores próximos, (225 ± 20 J/m) e (216 ± 12 J/m).

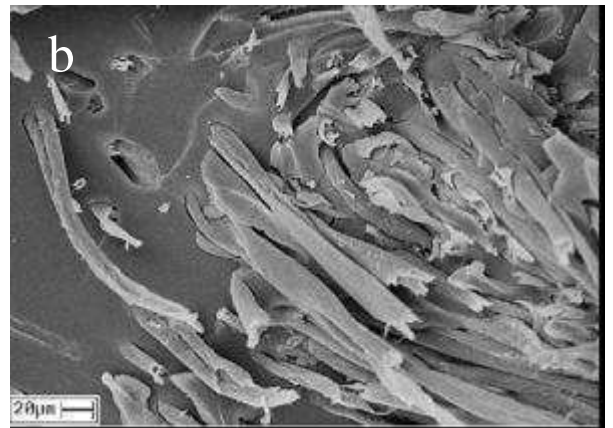
Na figura 60a pode-se ver a distribuição das fibras na matriz fenólica. Deve-se ressaltar que a distribuição das fibras na matriz deve ser a mais homogênea possível, pois as propriedades mecânicas do material podem ser influenciadas por esta característica. A figura 60b mostra o recobrimento das fibras pela resina fenólica e penetração desta entre os feixes de fios da fibra.

As figuras 60c e 60d mostram a interface dos feixes de fibra com a matriz e do fio com a matriz, respectivamente, indicando que as fibras foram bem recobertas pela resina fenólica. Na figura 60f é possível observar que a resina também está presente no interior dos feixes que formam o fio.

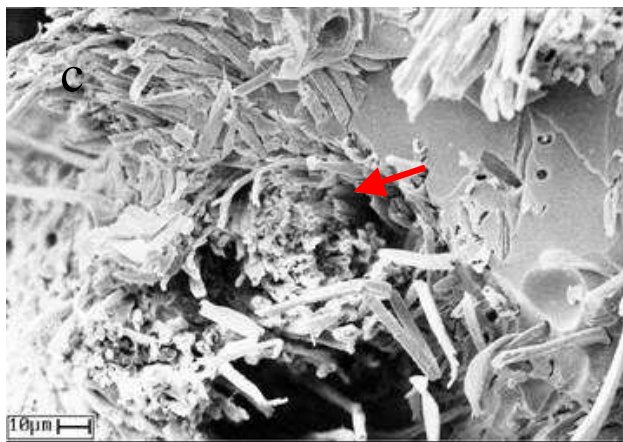
Analisando as figuras, observa-se que em algumas, como a figura 60e ocorre o descolamento na interface fibra/matriz, revelando que a adesão não é intensa. Porém, em outras regiões a adesão foi satisfatória, por exemplo, a região revelada pela figura 60d e pela figura 60f, em que várias fibras foram fraturadas juntamente com a matriz, ou seja, a adesão não foi homogênea em todas as regiões do material.



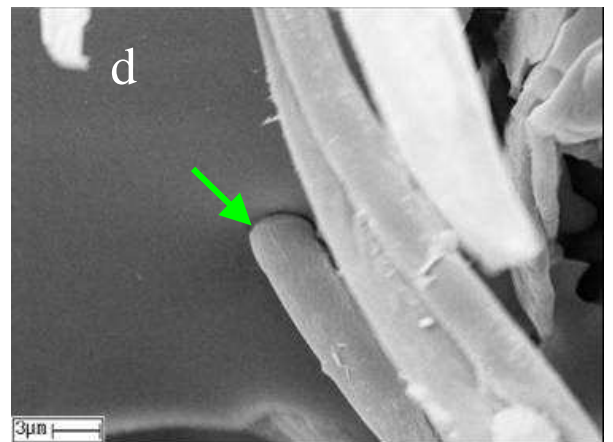
300X



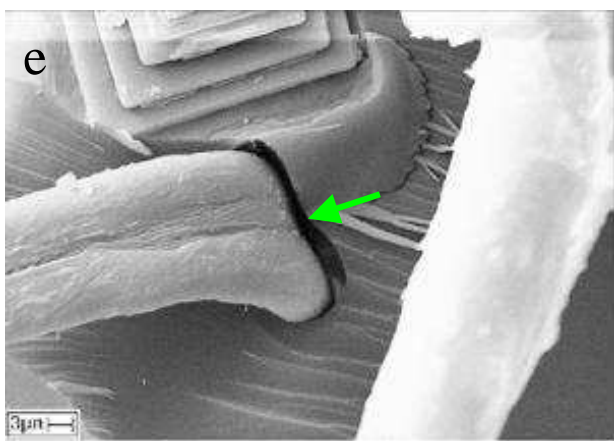
500X



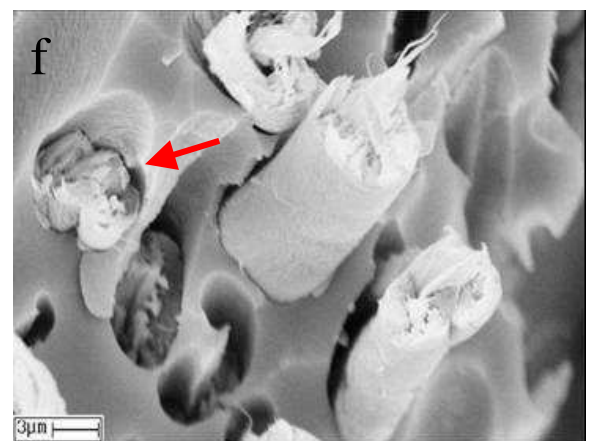
1000X



3000X



5000X



5000X

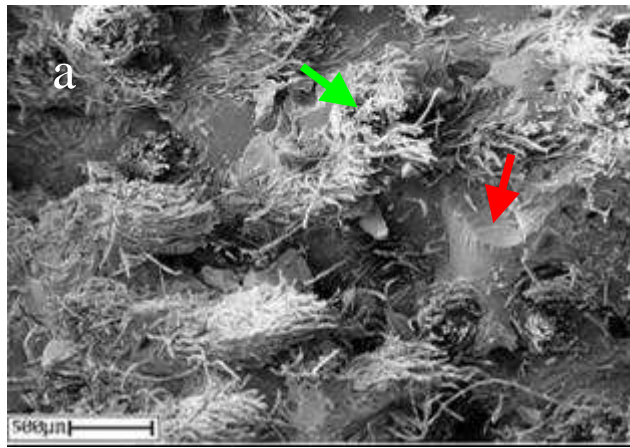
Figura 60: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio A)1cm, processo 1.

A figura 61 apresenta as micrografias dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de algodão (fio A) de comprimento 3cm. Este foi moldado pelo processo 3, (impregnação das fibras realizada diretamente no molde pré-aquecido, alternando camadas de fibras e resina fenólica).

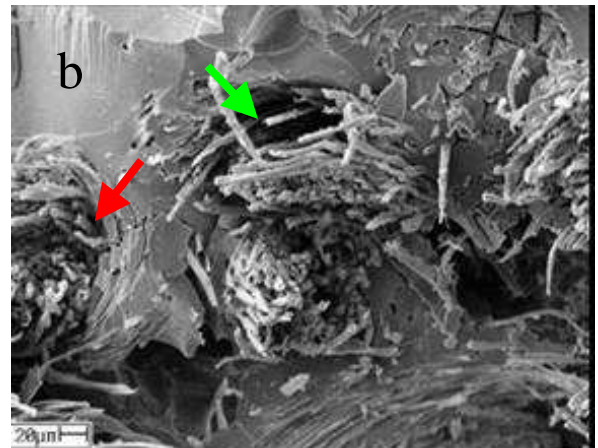
A figura 61a apresenta a distribuição das fibras (indicada pela seta verde) na matriz fenólica (indicada pela seta vermelha). Pode-se notar que, em relação a micrografia da figura 61a, houve melhora na distribuição das fibras, ou seja, distribuição mais homogênea, quando comparado a compósitos com outro métodos de impregnação.

As figuras 61b e 61c, mostram a interface das fibras com a matriz fenólica, podendo ser evidenciado alguns mecanismos de fratura, tais como, a propagação de trincas em volta das fibras (indicado pela seta vermelha), quebra e *arrancamento* de parte da fibra, mecanismo "*pull-out*" (indicado pela seta verde).

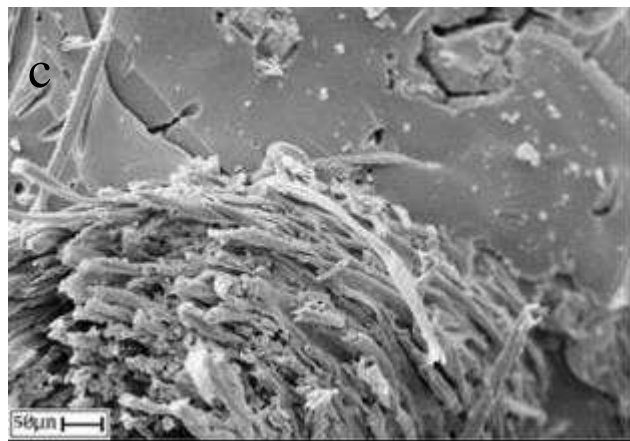
A propagação de trincas ao redor da fibra é evidenciada na figura 61d. A penetração da resina no interior da fibra e o recobrimento destas podem ser vistos na figura 61e e o recobrimento dos fios e a sua interface com a matriz fenólica na figura 61f.



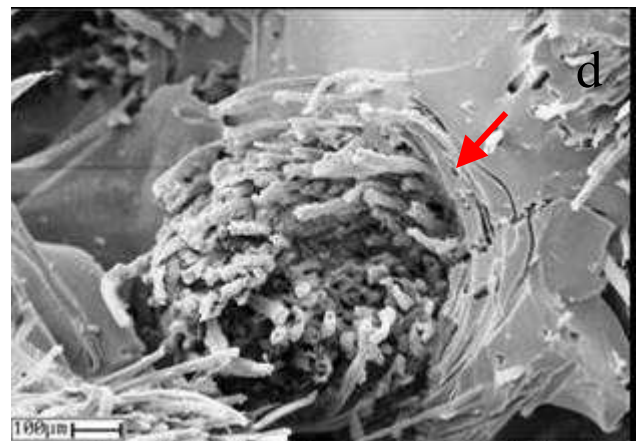
300X



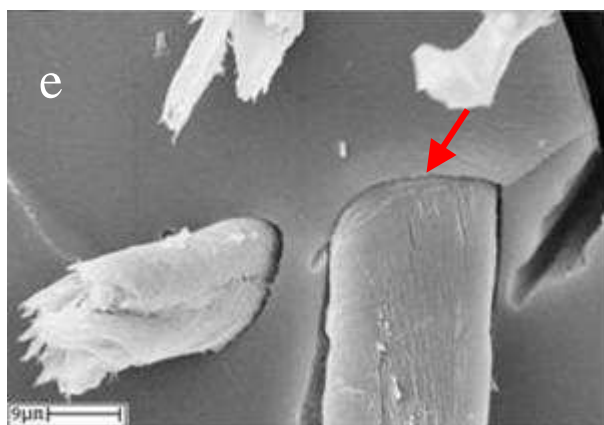
500X



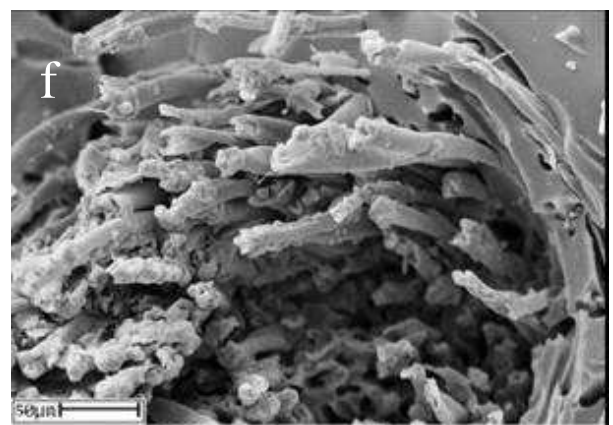
2000X



2000X



5000X



3000X

Figura 61: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio A) 3cm, processo 3.

Para este tipo de amostra, também foi realizada a moldagem do compósito utilizando-se o processo 2 para impregnação das fibras pela resina fenólica.

Considerando o compósito que tem maior valor de resistência ao impacto, com as análises via MEV, conclui-se que a amostra que apresenta melhores resultados corresponde a obtida pelo processo 3, o qual corresponde a moldagem por camadas de fibras e resina alternadas, colocadas diretamente no molde. A homogeneidade das fibras dispersas na matriz fenólica e a melhor impregnação pode ser um dos fatores que colaboraram para a melhora nos valores dos resultados de resistência ao impacto da amostra.

A figura 62 apresenta as micrografias dos compósitos fenólicos reforçados com fibras de algodão (fio A) de comprimento 5cm. Este foi moldado pelo método 2, o qual corresponde ao método de impregnação das fibras realizada com o auxílio de um béquer, alternando camadas de fibras e resina fenólica.

A figura 62a, mostra a distribuição das fibras de algodão na matriz fenólica, revelando algumas regiões de fibras aglomeradas (indicado pela seta verde) e outras regiões de ausência de fibras (indicado pela seta vermelha), ou seja, distribuição não homogênea das fibras na matriz.

Na figura 62b é possível observar na interface fibra/matriz que houve adesão intensa nesta região, e a figura 62c mostra que o recobrimento das fibras foi eficiente. Porém, em outras regiões as micrografias apresentam características de propagação de trincas (Figura 62d), descolamento (Figura 62e) e arrancamento das fibras da matriz (Figura 762f), indicativos de que a adesão das fibras com a matriz nesta região não foi intensa.

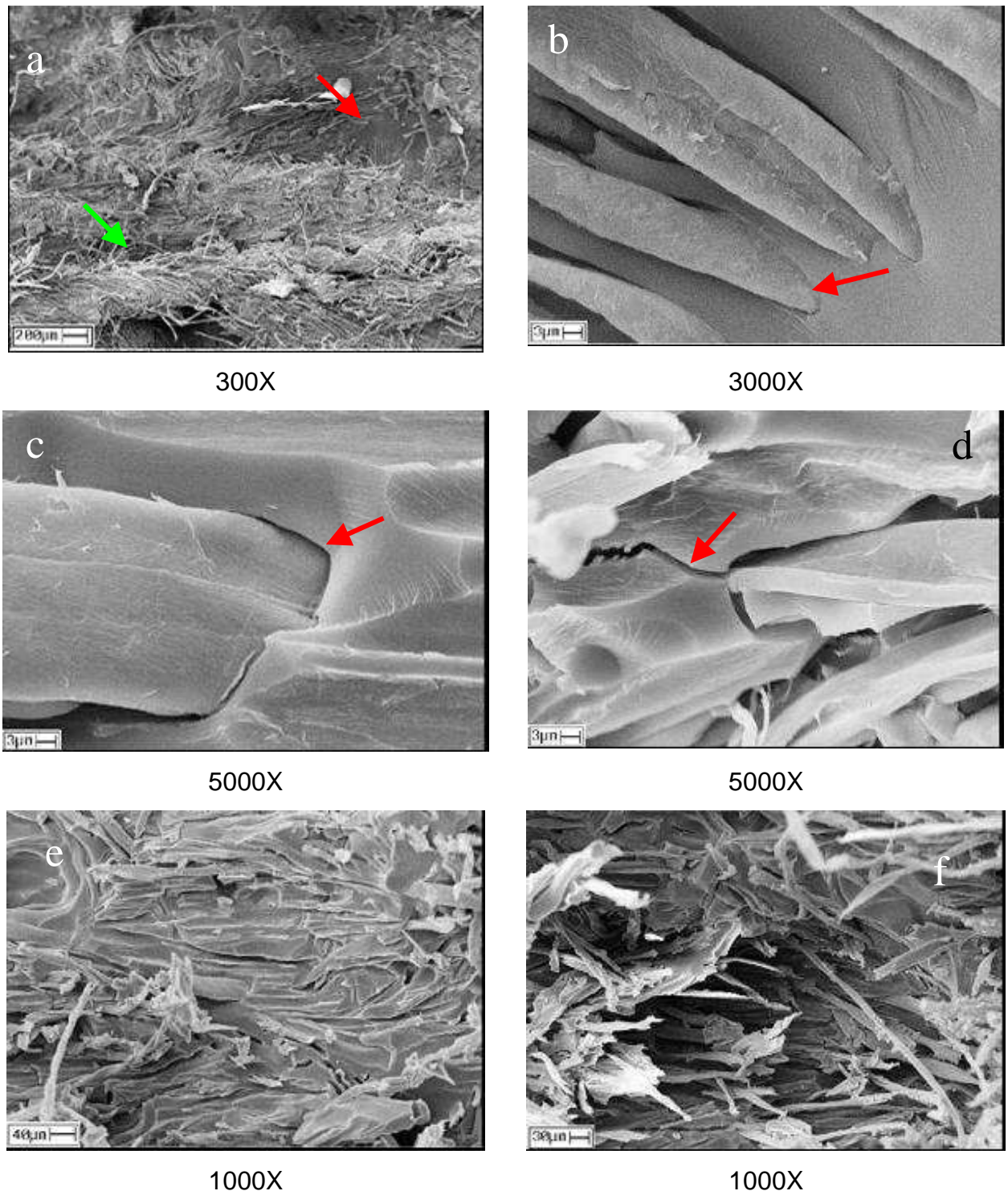


Figura 62: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio A) 5cm.

Analisando o conjunto de dados aqui presentes (MEV, resistência ao impacto), para este tipo de fio A, pode-se concluir que o aumento no comprimento das fibras de algodão para 5cm não levou a resultados melhores dos que o conjunto de dados para os compósitos reforçados com fibras com comprimento de 3cm.

Como já esperado, as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras celulósicas tendem a melhorar até determinado limite, influenciado pelo comprimento e tipo das fibras de reforço. Para este tipo de fibra, o limite de melhora das propriedades corresponde aos compósitos reforçados com fibras de comprimento máximo de 3cm, conforme já mencionado.

4. 11. 4. 2. Compósitos fenólicos reforçados com fibras de algodão fio B

A figura 63 corresponde as micrografias do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio B) de comprimento 1cm. Este foi moldado com base no processo 2 (realizado com o auxílio de um béquer mantido em banho-maria durante a impregnação das fibras, sendo dispostas no molde logo em seguida).

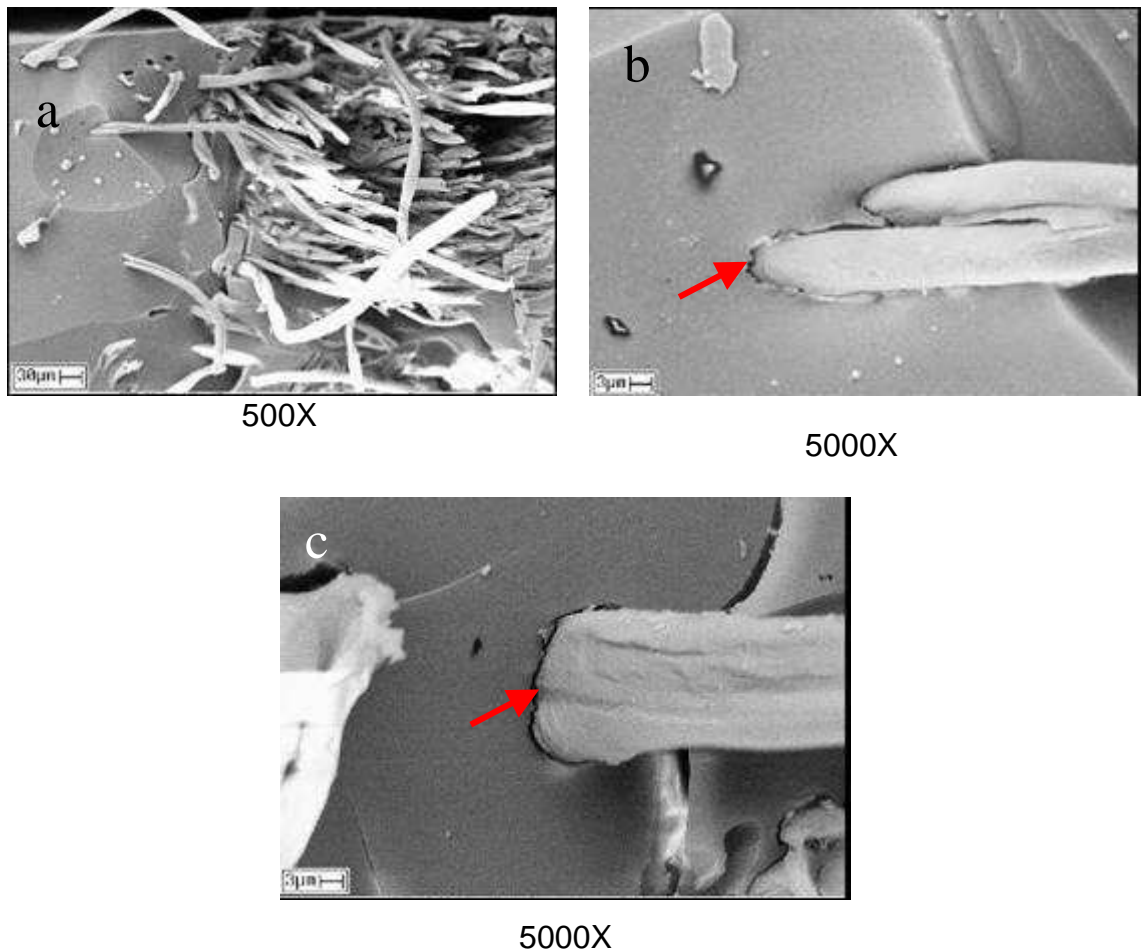


Figura 63: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio B) 1cm, processo 2.

4. 11. 4. 3. Compósitos fenólicos reforçados com fibras de algodão fio C

A figura 64 corresponde as micrografias do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio C) de comprimento 1cm. Este foi moldado com base no processo 2 (com o auxílio de um bécquer mantido em banho-maria durante a impregnação das fibras, sendo estes dispostas no molde logo em seguida).

Observando as micrografias da figura 64 pode-se ver que não há liberação das fibras da matriz, mas o rompimento destas fibras próximo ao plano de fratura da matriz fenólica (indicado pelas setas verdes). As setas vermelhas, apresentadas nas micrografias da figura 64 indicam que nesta região interação na interface entre as fibras e a matriz fenólica é intensa.

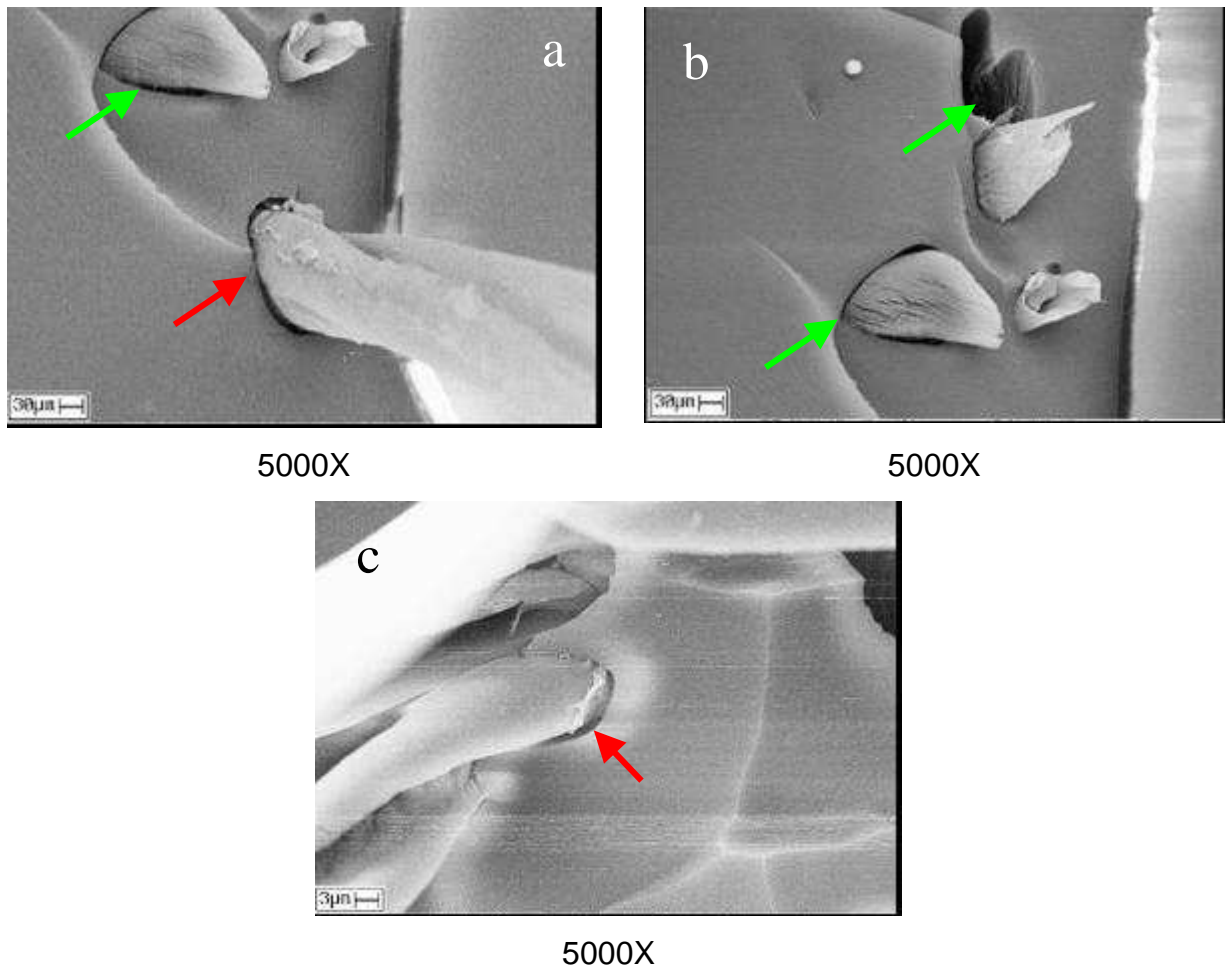


Figura 64: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio C) 1cm, processo 2.

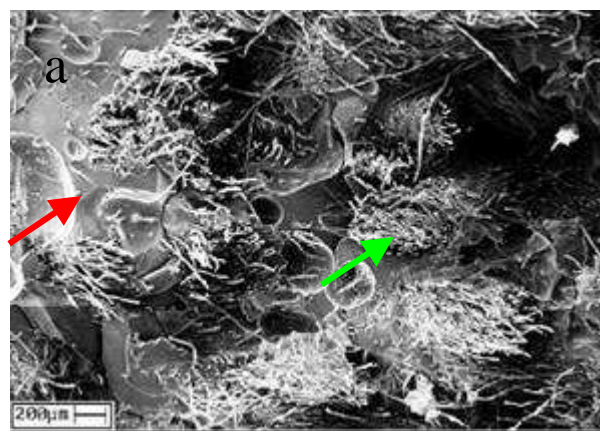
A figura 65 apresenta os resultados de MEV dos compósitos reforçados com fibras de algodão (Fio C) de comprimento de 1 cm. Para a moldagem deste, foi utilizado o processo 3 (fibras e a resina são colocados em camadas diretamente no molde).

A figura 65a mostra a distribuição homogênea das fibras (indicada pela seta verde) na matriz fenólica (indicada pela seta vermelha), ou seja, sem a presença de fibras aglomeradas. Na figura 65b e 65c é possível observar a interface da fibra de algodão e a matriz fenólica (indicado pela seta vermelha), a qual apresenta interação intensa nesta região.

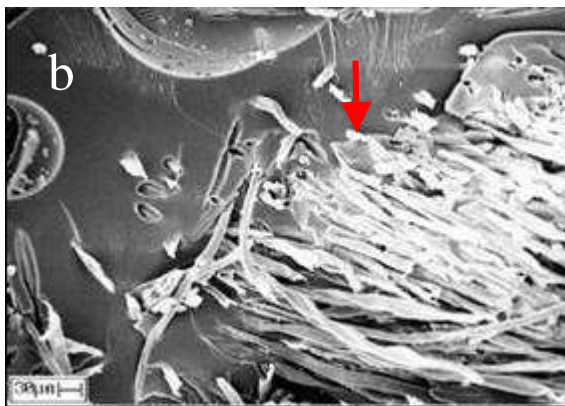
Na figura 65d nota-se nesta região da amostra, a presença da propagação de trincas em volta da fibra (indicado pela seta verde) com

descolamento de fibras. Em outras regiões desta amostra, como pode ser visto pelas demais micrografias da figura 65, estão evidentes o arrancamento, ou liberação, das fibras da matriz. As setas vermelhas das figuras 65e, 65f, 65g, este fato.

Na figura 65f a seta amarela indica que houve o descolamento na interface fibra/matriz, o que pode facilitar a liberação destas fibras, apesar de mostrar que as fibras estão bem recobertas e envolvidas pela resina.



300X



500X



500X

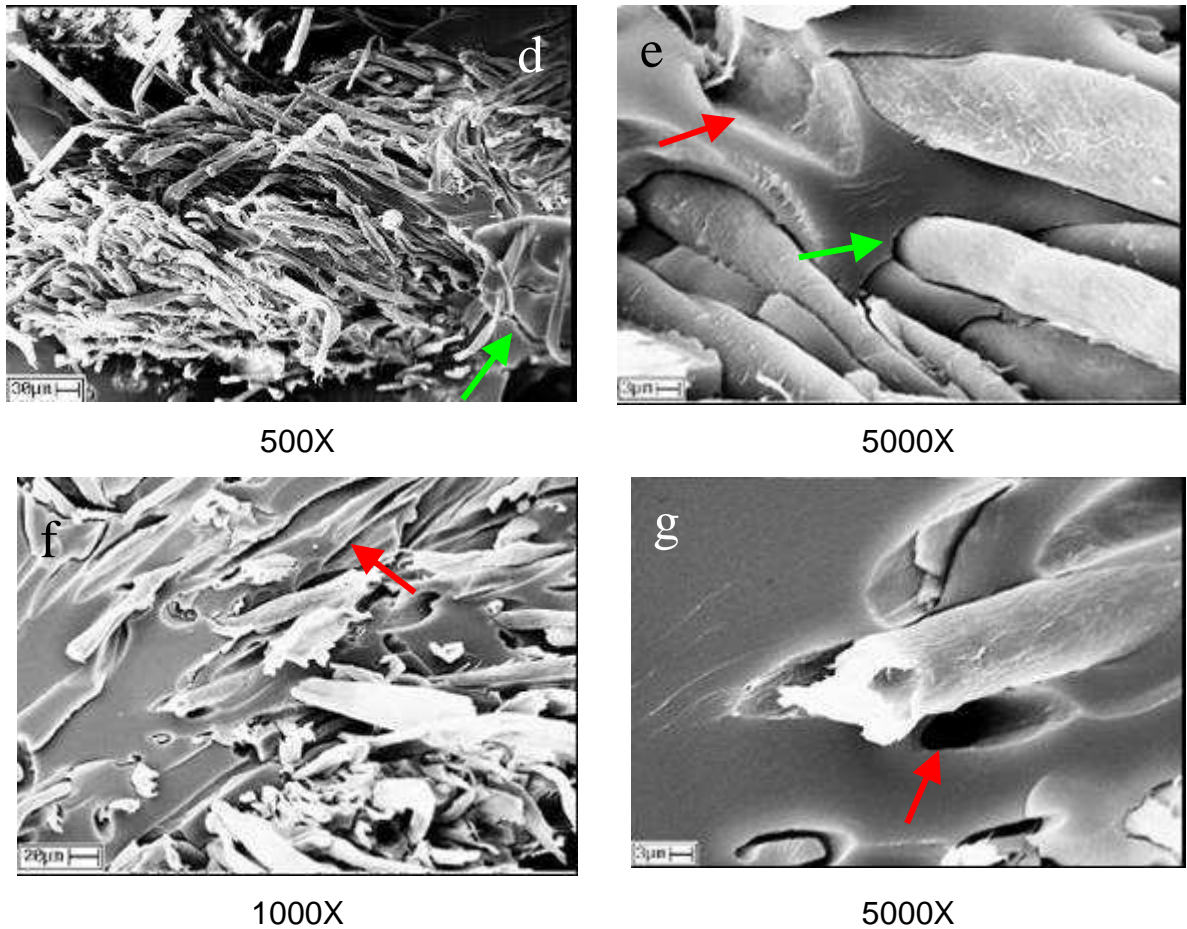


Figura 65: Micrografia do compósito fenólico reforçado com fibras de algodão (fio C) 1cm, processo 3.

Comparando estas imagens do compósito da figura 65 com as imagens da figura 64, levando em consideração diferenças nos processos de preparação destes, observa-se que o conjunto de dados (MEV e resistência ao impacto) do compósito da figura 63 apresenta melhores resultados que o compósito da figura 64.

4. 11. 5. Compósitos fenólicos reforçados com fibras de Lyocel

As figuras apresentam as imagens obtidas de MEV para compósito fenólico reforçado com fibra de Lyocel de comprimento 1cm, variando-se a proporção de fibra na matriz. A concentração de fibra, em massa, foi variada de 30 a 70%. Os compósitos foram preparados de acordo com o **processo 1**

(auxílio do misturador). As micrografias que serão apresentadas referem-se a imagens da superfície de fratura das amostras após o ensaio de impacto Izod.

A figura 66a mostra a distribuição das fibras de Lyocel na matriz fenólica com 30%, em massa, de fibras. Com base na figura 66b e em outras micrografias (não mostradas) é possível observar que em poucas regiões houve a propagação de trincas em volta das fibras, como é mostrado nesta região da amostra.

É possível observar que com o impacto sofrido pela amostra, as fibras se romperam próximas ao plano de fratura da matriz fenólica. Este fato pode ser observado em todas as micrografias da figura 66, estando em maior evidência na figura 66c e 66d.

Na figura 66d também pode-se notar a penetração da resina fenólica (indicado pela seta vermelha) entre os fios (indicado pela seta verde) que formam a fibra de Lyocel e o recobrimento destes pela resina. Observa-se na figura 66e que as fibras estão bem recobertas pela resina e que a adesão entre estas e a matriz no geral foi boa.

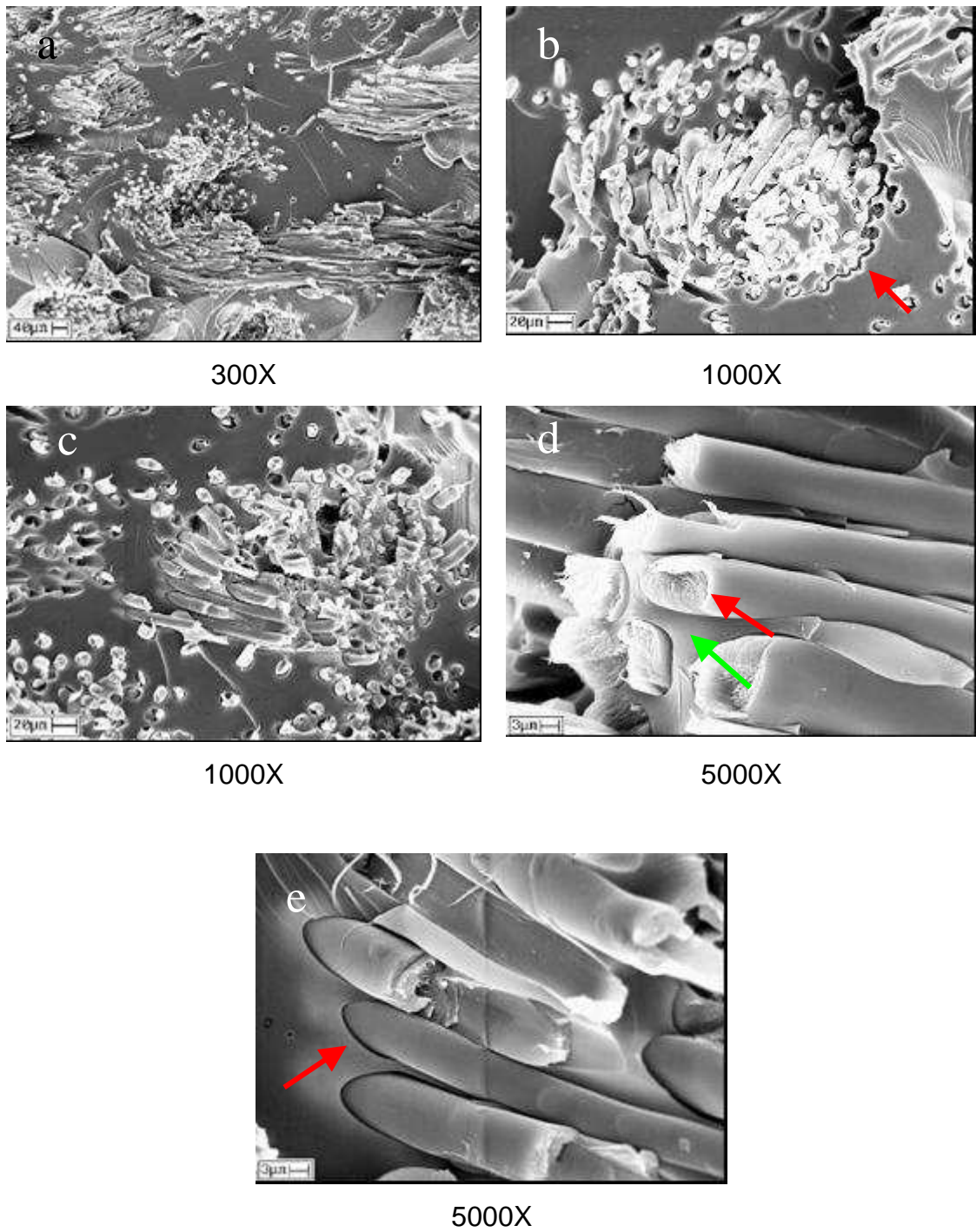
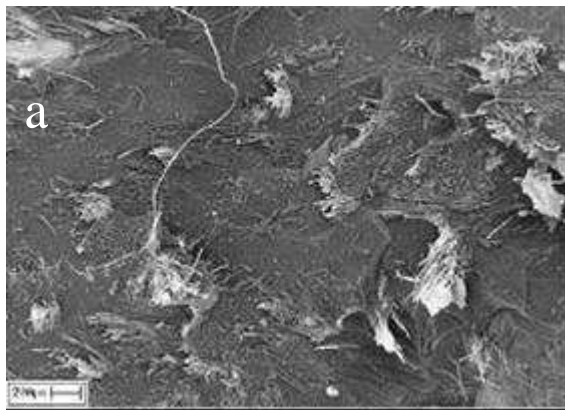


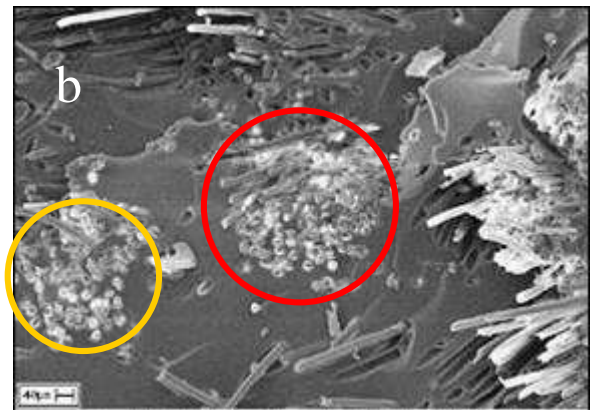
Figura 66: Micrografias do compósito fenólico reforçado com 30%, em massa, de fibras de Lyocel 1cm.

Na figura 67, têm-se as imagens do compósito fenólico com 40% de fibra de Lyocel de comprimento de 1cm. A figura 67a mostra a distribuição geral dos fios de Lyocel na matriz.

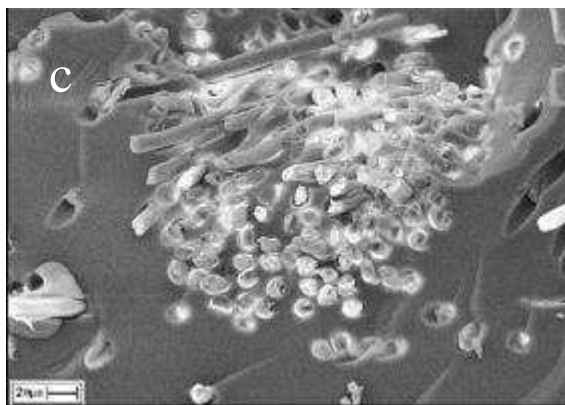
A figura 67b ressalta o feixe de fibras na matriz fenólica (círculos) e a figura 67c mostra a ampliação do feixe de fibra do círculo vermelho, revelando a penetração da resina fenólica no interior do feixe de fibra. E na figura 67d tem-se indicado pela seta, a interação fibra/matriz.



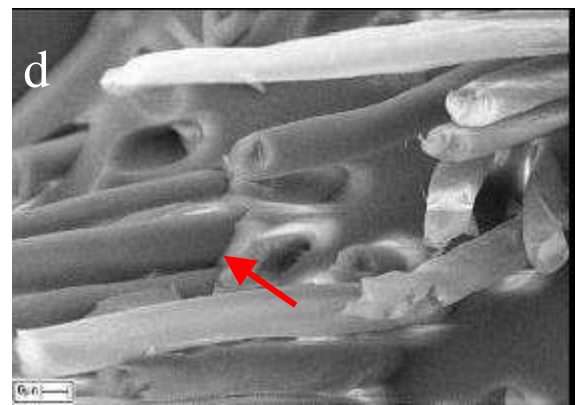
100X



500X



1000X



3000 X

Figura 67: Micrografia do compósito fenólico reforçado com 40%, em massa, de fibras de Lyocel 1cm.

A figura 68 mostra o compósito fenólico reforçado com 50% de fio de Lyocel, sendo que na figura 68a é possível observar a distribuição geral dos fios na matriz e o aumento de fibras presentes, quando comparado a figura 76 e 67a.

O círculo da figura 68b destaca um feixe de fibra e a seta destaca o descolamento de um feixe da matriz. O feixe destacado pelo círculo pode ser visto na figura 68c, onde a seta indica a interface do feixe com a matriz.

A figura 68d mostra o feixe de fio da figura 68c ampliado, sendo possível destacar a interface da fibra com a matriz (indicado pela seta vermelha).

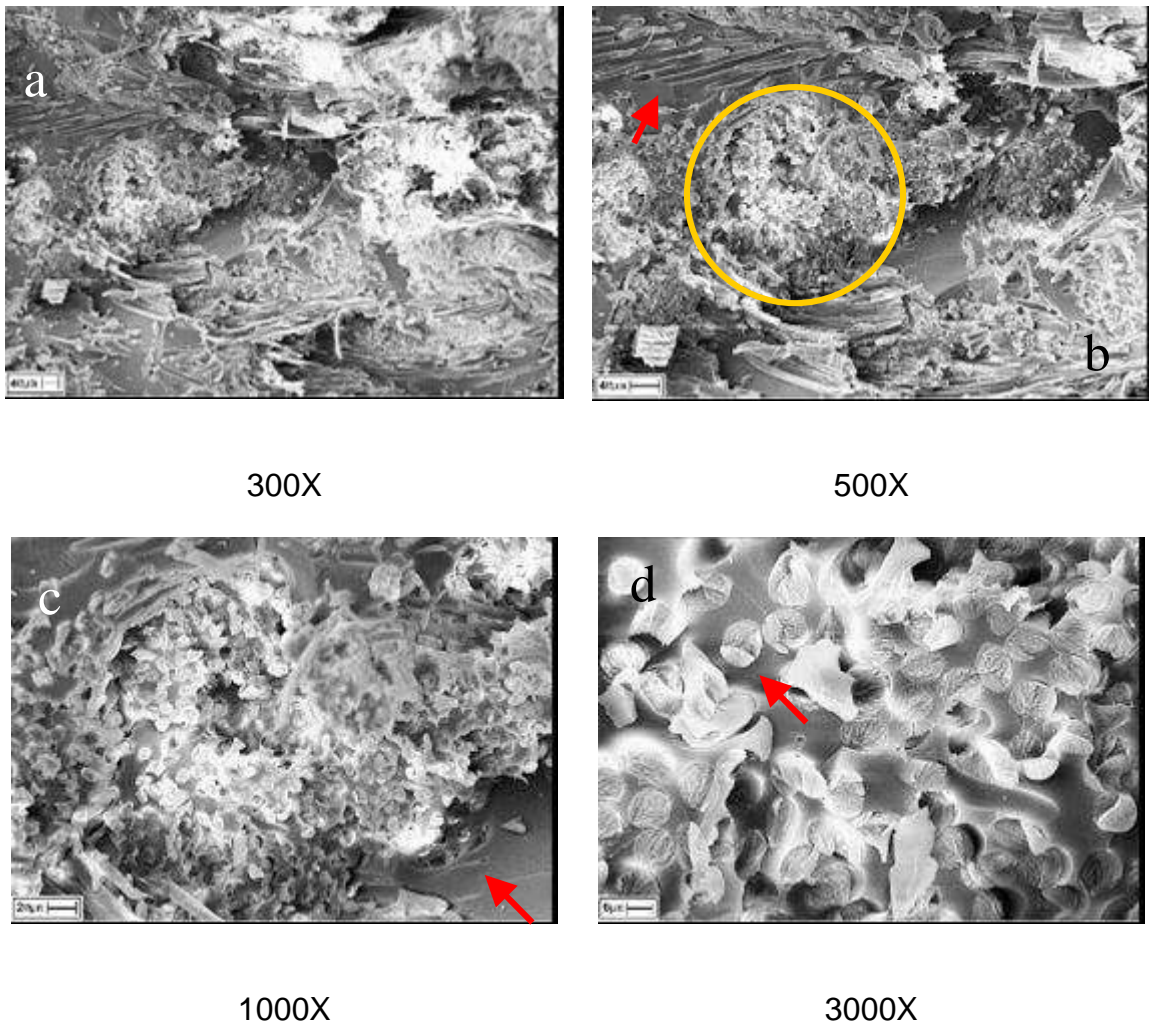
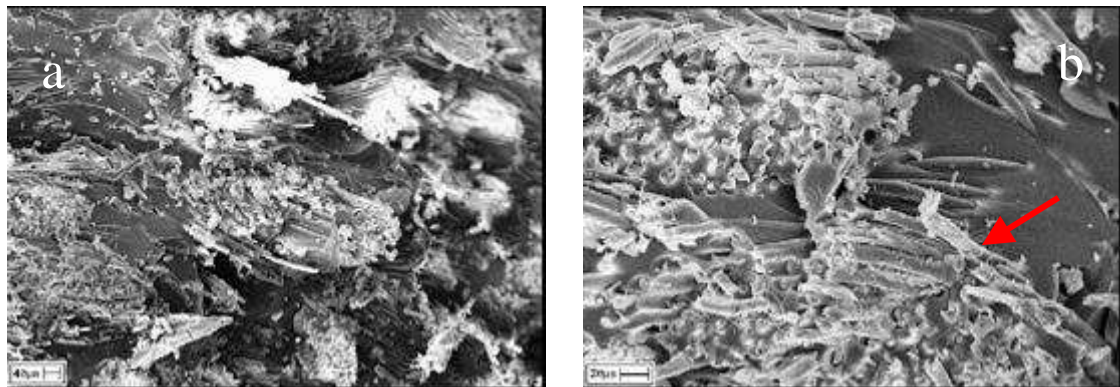


Figura 68: Micrografia do compósito fenólico reforçado com 50%, em massa de fibras de Lyocel (1cm).

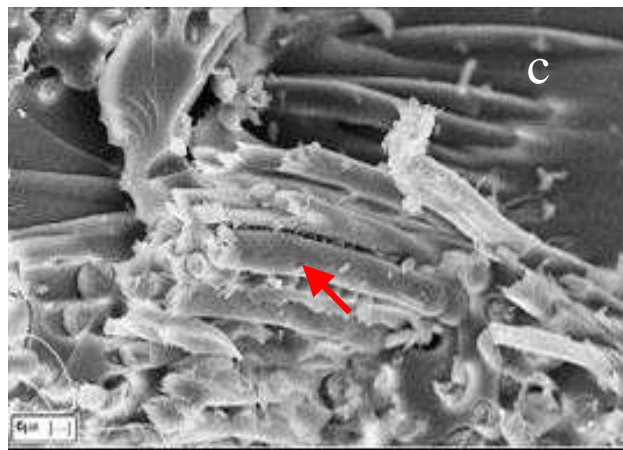
A figura 69 apresenta o compósito com 60% de fio distribuído na matriz. Na figura 69a é possível notar o aumento de fibras distribuídas na matriz, com relação às figuras dos compósitos anteriores.

Nas figuras 69b e c as setas estão indicando a interface entre feixe de fibras/matriz e fibra/matriz e a presença de polímero no interior dos feixes (Figura 69c).



300X

1000X

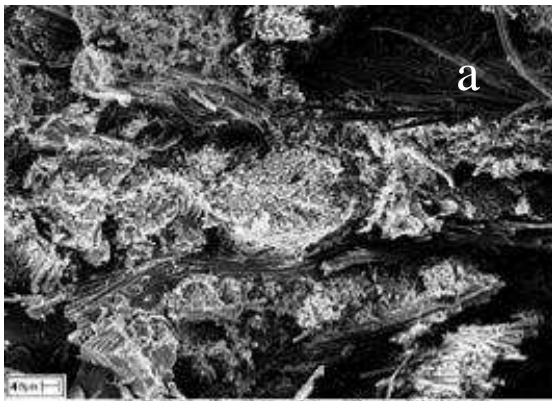


2000X

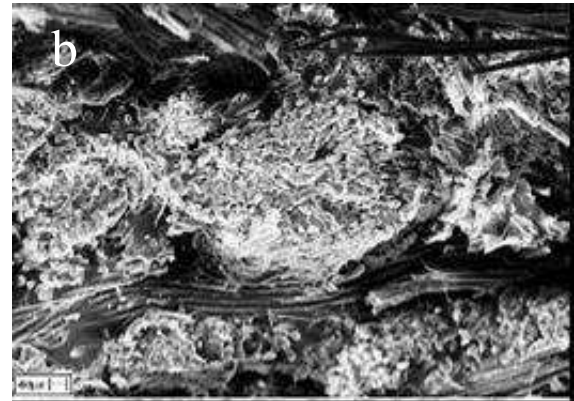
Figura 69: Micrografia do compósito fenólico reforçado com 60% em massa de fibras de Lyocel (1cm).

A figura 70, mostras as micrografias do compósito fenólico reforçado com 70% de fibra.

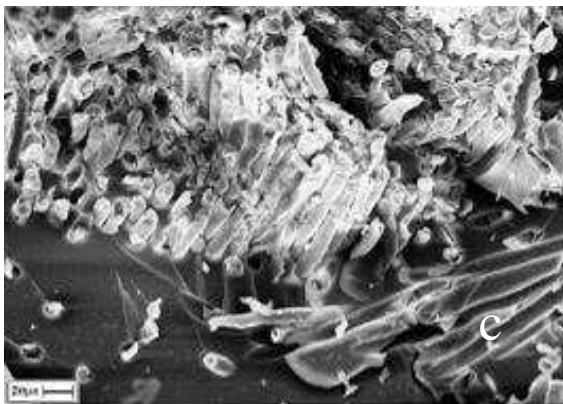
As figuras 70a e b mostra que a região de matriz (sem fibras) é cada vez menor, como seria esperado, e que o interior dos feixes de fibras estão bem envolvidos pela matriz.



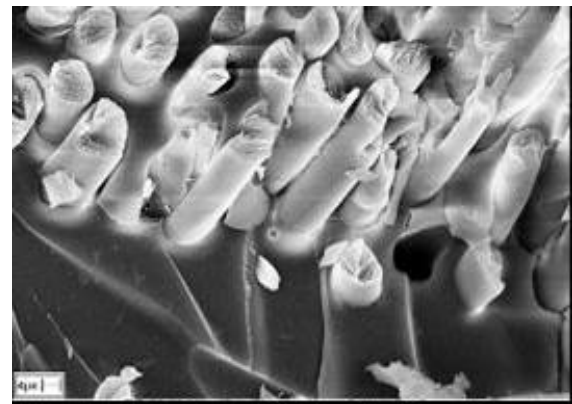
300X



500X



1000X



3000X

Figura 70: Micrografia do compósito fenólico reforçado com 70%, em massa, de fibras de Lyocel 1cm.

É válido ressaltar que em todas as micrografias apresentadas dos compósitos reforçados com fibras de Lyocel, independente da porcentagem de fibra presente, no momento do ensaio de impacto Izod as fibras se romperam no mesmo plano ou muito próximo do plano de fratura da matriz. Também

nota-se que pouquíssimas fibras sofreram o mecanismo “*pull-out*”, que ocorre quando as fibras são liberadas da matriz, em decorrência da adesão pouco intensa na região [Sreekala, 2000; Trindade, 2005; Paiva, 2006]. Este fato indica que a interação das fibras com a matriz, assim como o processo de impregnação das fibras foi eficaz. Destaca-se novamente a alta porcentagem de material proveniente de fonte renovável deste compósito e o fato do mesmo apresentou boas propriedades.

4. 12. Ensaio de absorção de água

Foram realizados ensaios de absorção de água com as amostras de termorrígido, compósito fenólico reforçado com:

-30% de fibra de sisal com comprimento de 1, 3 e 5cm;

-30% de fibra de algodão com comprimento de 1, 3 e 5cm, variando-se o diâmetro do fio **A**, **B** e **C**, das fibras de diâmetro menor para o maior (Tabela 9);

-Fibra de Lyocel com 1cm de comprimento e variando-se a concentração de fibra de 30, 40, 50, 60 e 70% em massa.

As curvas das figuras a seguir mostram os resultados referentes à absorção de água do termorrígido fenólico e dos compósitos reforçados com fibras celulósicas (algodão e Lyocel) e lignocelulósicas (sisal).

Vale a pena lembrar que os diâmetros das fibras variam de acordo com os valores da tabela 9.

A figura 71 mostra que o **compósito reforçado com fibras de Lyocel** absorve uma quantidade menor de água, quando comparado com os compósitos reforçados com **fibras de celulose de algodão**. Isso se deve ao fato das fibras de Lyocel ser melhor impregnada pela matriz (conforme discutido anteriormente), dificultando a difusão das moléculas de água até as fibras. Como visto nas micrografias de MEV, as fibras de Lyocel são menos entrelaçadas que as fibras de celulose de algodão, facilitando a penetração do pré-polímero na fibra. Comparando os diferentes diâmetros das fibras de

algodão é observado que o aumento deste leva a um aumento na absorção de água do compósito, com exceção do compósito reforçado com o fio **A**.

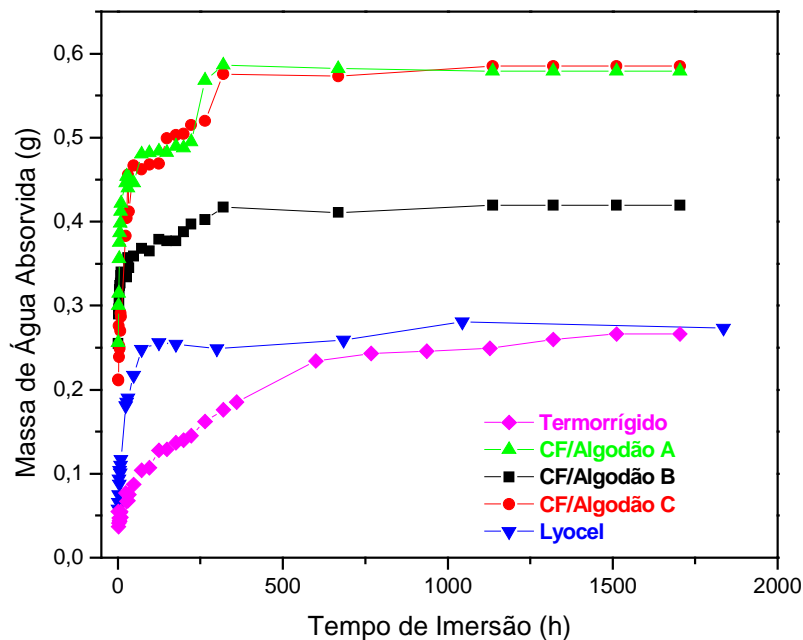


Figura 71: Absorção de água para compósitos fenólicos reforçados de fibras de algodão (Fio **A**, **B**, **C**) e de Lyocel, 30% em massa e comprimento de **1cm**.

Comparando os valores obtidos para o **termorrígido** e para os compósitos, observa-se que a introdução das fibras naturais na matriz termorrígida (compósitos) ocasiona um aumento na percentagem de absorção de água, devido à característica higroscópica das fibras.

Para o termorrígido quanto maior for a quantidade de *microvazios* presentes, maior será a quantidade de água absorvida. As moléculas de água podem se difundir por diferentes mecanismos, entre espaços vazios as moléculas podem se alojar ou ainda pode ocorrer difusão por capilaridade, entre as *microfendas* geradas no processo produção do material, como visto nas imagens de MEV (Figura 48) aumentando a quantidade de massa de água absorvida.

Para os compósitos, além do mecanismo de difusão das moléculas, o mecanismo de capilaridade pode ocorrer através do fluxo de moléculas de água na interface fibra/matriz. Por estas razões, quanto mais intensa for a adesão da fibra com a matriz, menor será o número de *microcavidades* presentes na interface, assim menor será o número de sítios possíveis para que ocorra o alojamento de moléculas de água. Merece destaque o fato do compósito reforçado com Lyocel no final quantidade de água similar a do termorrígido, apesar da presença da fibra hidrofílica. Este resultado confirma a boa adesão fibra/matriz, assim como o preenchimento do interior da fibra por resina, conforme indicado pelas imagens de MEV (Figura 67 à 70)

Foi realizado o ensaio de absorção de água para os compósitos de matriz fenólica reforçada com **fibra de algodão**, variando se o comprimento e a espessura dos fios.

Na figura 72 são apresentados os valores de absorção de água em função da variação de espessura do fio de algodão de comprimento **3cm**, mantendo-se o comprimento constante. Observa-se que para os compósitos reforçados com fios **A**, **B** e **C** não há diferença considerável na porcentagem de absorção de água entre eles, enquanto que para comprimento de 1cm (Figura 70) o compósito reforçado com fio **B** absorveu menos água.

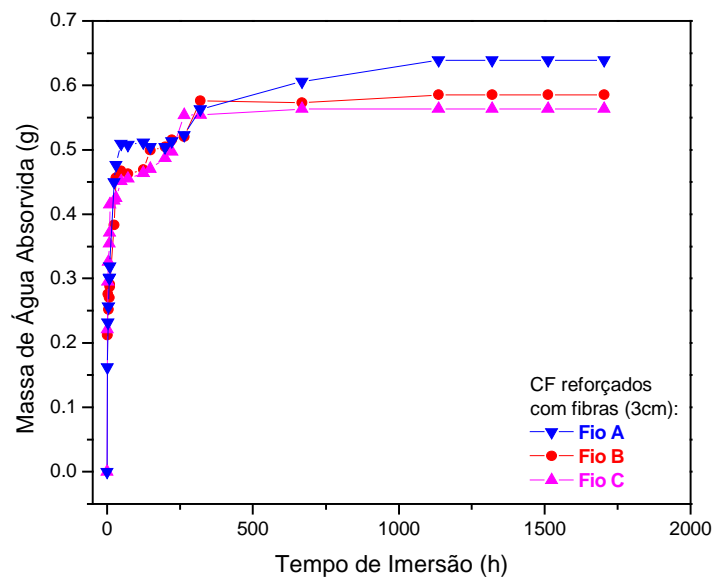


Figura 72: Ensaio de absorção de água para compósitos fenólicos reforçados com 30% de fibra de algodão (Fio A, B e C) de comprimento de 3cm.

A figura 73 mostra os resultados de absorção de água dos compósitos reforçados com fibras de 5cm (sisal e algodão). Vale lembrar que para as fibras de Lyocel, não foi feito um estudo com diferentes comprimentos de fibra, devido a limitação de tempo para término do presente trabalho.

A fibra de sisal tem hemicelulose em sua composição, um polissacarídeo que se encontra na região não cristalina, sendo mais hidrofílico que a celulose. A somatória destes fatores faz com que o compósito reforçado com sisal absorva mais água que o reforçado com algodão e Lyocel, como poderá ser visto nas figuras a seguir.

Na figura 73, observa-se que o compósito reforçado por fibras de sisal absorve mais água, conforme já mencionado. Além da presença de hemicelulose nestas fibras, que influi na absorção de água, pode ser que a difusão de resina para o interior desta fibra seja menor que no caso das fibras celulósicas, devido a menor porosidade das primeiras o que deixa o caminho mais livre para a água se difundir pela fibra. Esta difusão da resina para o interior das fibras celulósicas pode ser comprovada nas micrografias dos

compósitos, obtidas via MEV (Figura 51, 52), tanto para as fibras de algodão quanto para as de Lyocel, as quais apresentam maior porosidade.

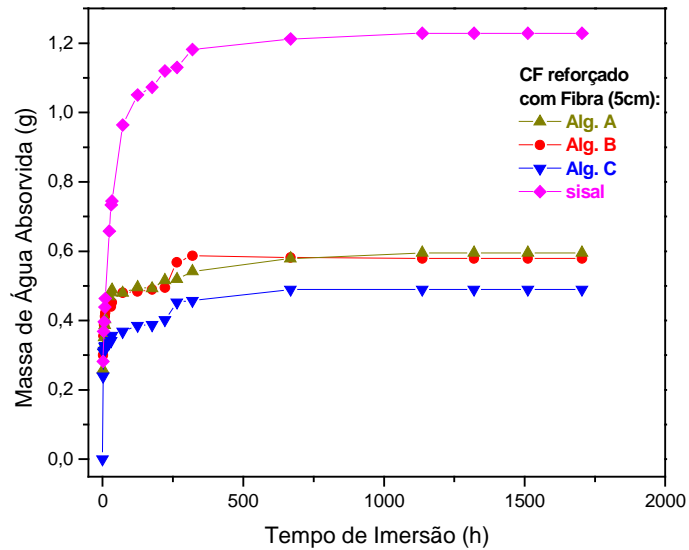
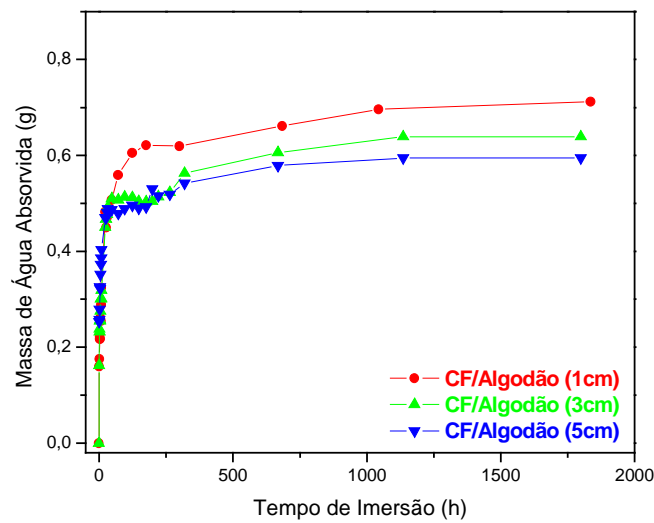
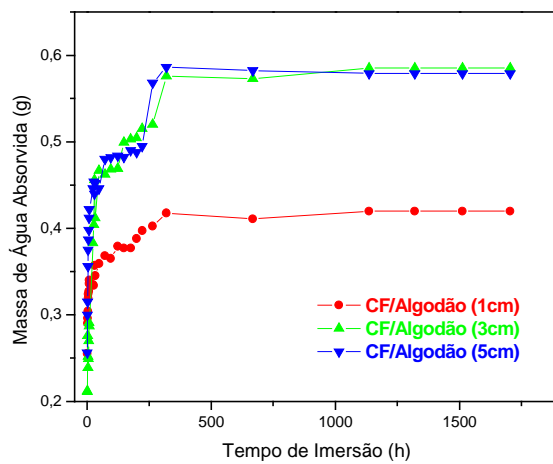


Figura 73: Absorção de água para compósitos fenólicos reforçados com fibras de algodão (Fio **A**, **B** e **C**) e de sisal, 30% em massa e comprimento de 5cm.

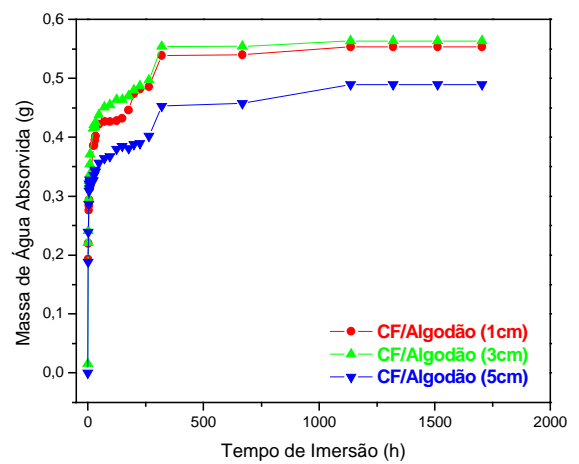
No que se refere às fibras de algodão, variando-se o comprimento dos fios em 1, 3 e 5cm e mantendo-se a porcentagem e o diâmetros dos fios constante (30%), tem-se os resultados apresentados na figura 74 (a, b, c).



(a)



(b)



(c)

Figura 74: Absorção de água para compósitos fenólicos reforçados com 30% de fibra de algodão com variação de comprimento de 1, 3 e 5cm. (a) CF/Algodão **A**, (b) CF/Algodão **B**, (c) CF/Algodão **C**.

Para os compósitos reforçados com fios A e C, observa-se que aqueles com fios de 5cm absorvem menos água, conforme esperado, pelo menor número de pontas e fibras presentes, o que diminui o número de microcavidades que podem alojar moléculas de água. Já para o compósito reforçado com fio B, aquele com 1cm apresentou melhor resultado (Figura 74b), o que é, inesperado.

A figura 75 apresenta os resultados dos compósitos reforçados com fibras de sisal para os comprimentos de 1, 3 e 5cm.

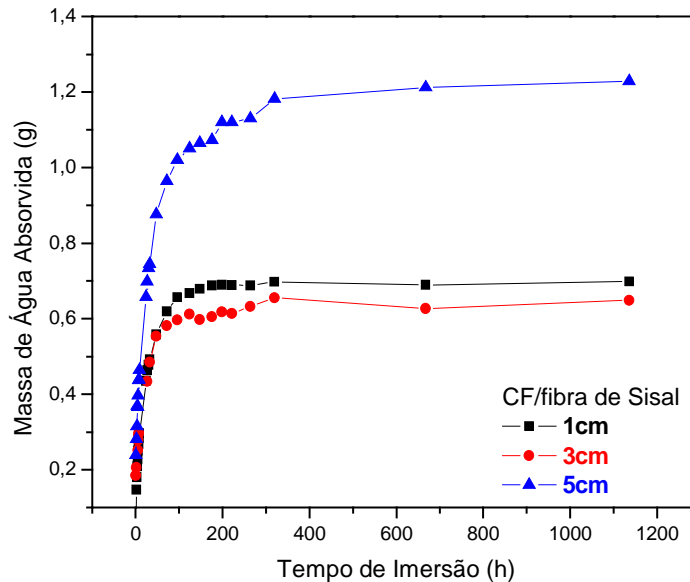


Figura 75: Absorção de água para compósitos fenólicos reforçados com 30% de fibra de sisal com variação de comprimento de 1, 3 e 5cm.

O compósito reforçado com fibras de sisal de 5cm de comprimento absorve quantidade de água significativamente superior aquela dos compósitos reforçados com fibras de 1 e 3cm. Considerando somente comprimento de fibra, também neste caso será esperado menor absorção de água nos compósitos reforçados com fibras mais longas.

A partir dos dados apresentados, pode-se observar que o aumento no comprimento das fibras provoca um aumento na % de massa de água absorvida pelas amostras.

A figura 76 apresenta os resultados do ensaio de absorção de água para os compósitos reforçados com fibras de Lyocel. Para estes, varou-se a porcentagem, em massa, de fibras de 30, 40, 50, 60, e 70% nos compósitos, mantendo o comprimento em 1cm.

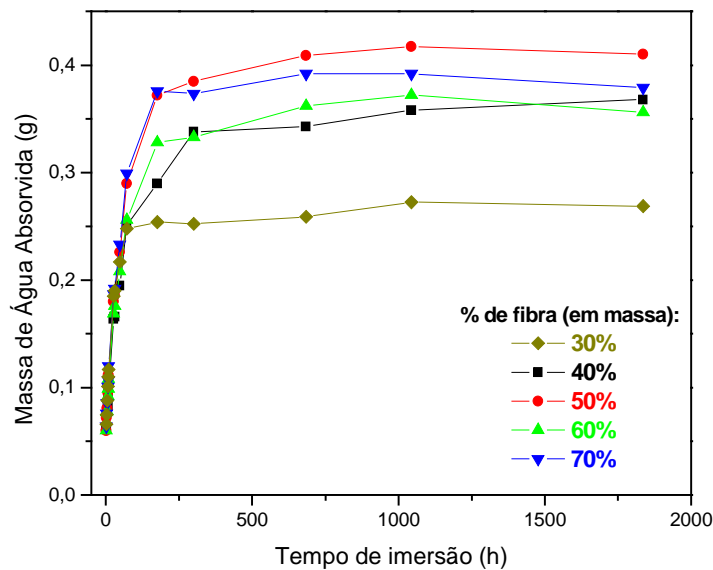


Figura 76: Absorção de água para compósitos fenólicos reforçados com 30% de fibra de Lyocel (1cm) com variação em massa de fibra (30, 40, 50, 60 e 70%).

A porcentagem de água absorvida aumenta quando são introduzidas proporções maiores de 40%, mas não de forma diretamente proporcional a quantidade de fibra adicionada.

O alto valor de massa absorvida de água pelo compósito com 50% de fibra de Lyocel confirma os resultados de resistência ao impacto e MEV deste. Como visto anteriormente, as micrografias (Figura 68) mostram regiões de descolamento das fibras da matriz, indicando baixa adesão fibra/matriz confirmando o resultados de impacto (Figura 76). Este resultado não é decorrente da porcentagem de fibras presente, já que os compósitos com 60 e 70% de fibra absorvem menos água. Provavelmente, ocorreu algum problema durante o processamento deste compósito, que não foi percebido antes da obtenção do conjunto de resultados descritos.

Os resultados de termorrígidos de matriz fenólica com borracha natural (1 e 3% em massa), são mostrados na figura 77.

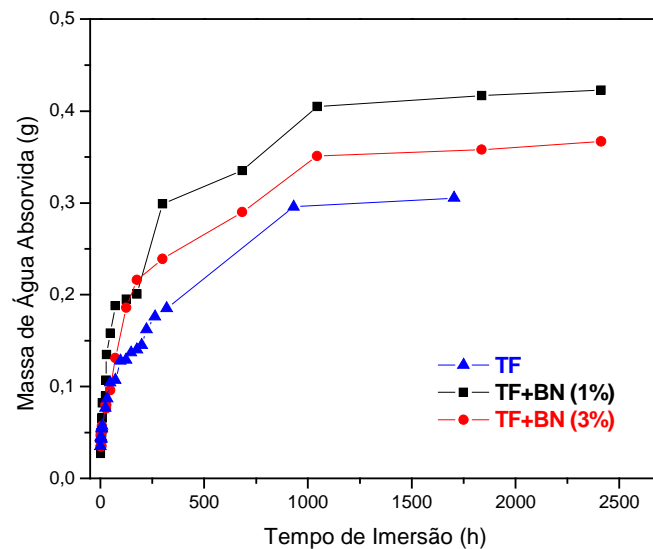


Figura 77: Absorção de água para termorrígidos fenólicos (TF) com variação em massa de borracha natural (BN) (1 e 3% em massa).

Observa-se que a presença da borracha natural na matriz fenólica, leva a um aumento na porcentagem de água absorvida por esta, apesar da borracha não ser hidrofílica. Nas micrografias de MEV (mostradas anteriormente), foi possível observar maior número de vazios (“voids”) na matriz, o que pode ter levar a maior absorção de água contendo borracha natural com relação a matriz termorrígida fenólica.

Conforme já foi mencionado, a borracha natural foi adicionada à matriz fenólica com o objetivo de melhorar a propriedade de resistência ao impacto. No entanto, a propriedade de absorção de água indica pouca compatibilidade entre a borracha e a matriz, como já mostrado pela presença de vazios nas imagens de MEV (Figura 49 e 50). Esta falta de compatibilidade fez com que somente pequenas quantidades de borracha natural fossem adicionadas (1 e 3% em massa).

Os resultados obtidos para os compósitos de matriz fenólica com borracha natural (1 e 3% em massa), e reforçados com fibras de sisal de comprimento de 3cm, com 30% em massa são mostrados na figura 78.

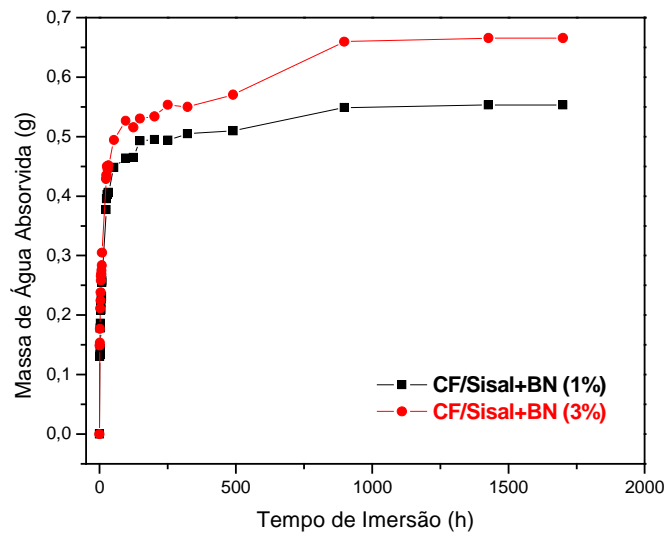


Figura 78: Absorção de água para compósitos fenólicos (CF) reforçados com sisal (3cm) com variação em massa de borracha natural (BN) (1 e 3% em massa).

O compósito em que a matriz contém mais borracha (3%) apresenta uma porcentagem maior de absorção de água, confirmando o comportamento já observado nos termorrígidos.

Os valores apresentados nas tabelas aplicando-se as equações relacionadas a teoria de Fick, descritas na parte experimental a seguir foram obtidos a partir dos gráficos que se encontram no **Anexo II**.

A tabela 15 mostra os valores de n (coeficiente de Fick), k (coeficiente de afinidade) e D (coeficiente de difusão) para o termorrígido fenólico (TF) e as blendas de termorrígido com borracha natural (BN) em 1 e 3% em massa da borracha .

Para todos os materiais, pode-se considerar que o comportamento se aproxima do fickiano, pois o valor de n se aproxima de 0,5 (Tabela 15). Também, vale ressaltar que, quando os gráficos de massa de água absorvida pelo material (M_t/M_{∞}) em função de $t^{1/2}$ apresenta linearidade (como as que podem ser vistas no *Anexo II*) considera-se que este apresenta um comportamento fickiano.

Uma porcentagem de 3% de borracha natural aumenta razoavelmente o coeficiente de difusão da água (Tabela 15). Dentre os fatores que podem ter influenciado neste resultado, destaca-se a maior presença de *microvazios* gerado pela pouca compatibilidade da borracha com a matriz fenólica e a diminuição na habilidade de estabelecer ligações hidrogênio com a água, conseqüência da menor afinidade da borracha com a água.

O coeficiente de difusão é afetado também pela velocidade com que ligações hidrogênio entre o material e a água são feitas e desfeitas. Como na região em que a borracha se encontra estas interações praticamente não são estabelecidas e o coeficiente de difusão é maior quando este material está presente. Esta menor afinidade pela água também é indicada pela pequena diminuição no valor de k , quando a borracha está presente.

Tabela 15: Parâmetros n , k e D para termorrígido fenólico(TF) com e sem borracha natural (BN), 25 °C.

Amostras	n	K	D (mm ² /h).10 ³
TF	0,3	0,08	1,4
TF+BN (1%)	0,4	0,07	1,6
TF+BN (3%)	0,4	0,07	2,6

Para os **compósitos** reforçados com fibras de **sisal** (Tabela 16), mantendo a concentração em massa (30%) e variando o comprimento das fibras, também o valor de n é próximo de 0,5, podendo-se considerar de forma aproximada que o comportamento fickiano é seguido.

Os valores de k (Tabela 16) mostram que todos os compósitos têm a mesma afinidade por água, independentemente da presença ou não de borracha, ou seja, o fator predominante é a presença da fibra hidrofílica. Ainda, comparando-se os valores de k dos termorrígidos (Tabela 15) e dos compósitos (Tabela 16), observa-se que a afinidade por água aumenta consideravelmente quando a fibra está presente.

Comparando-se o coeficiente de difusão do termorrígido (TF, Tabela 15) como dos compósitos, observa-se que a presença de fibras aumenta muito o valor deste parâmetro. Dentre os fatores que podem estar levando a estes resultados, alguns podem ser destacados. A presença de fibras leva a introdução de uma interface, que poderá ter uma maior ou menor quantidade de *microvazios*, dependendo da intensidade das interações fibra/matriz. Estes *microvazios* devem facilitar a difusão da água, que também deve se difundir mais facilmente pelos canais existentes no interior da fibra que no seio do termorrígido, colaborando para o resultado obtido.

Quando se compara compósitos reforçados por fibras de sisal de diferentes comprimentos, observa-se que fibras mais longas levam a menor coeficiente de difusão. Quanto maior o comprimento das fibras, menor o número de “defeitos” introduzidos pela presença das pontas de fibras, que podem ser consideradas como pontos de descontinuidade do material e que facilitariam a difusão da água.

A presença de borracha natural aumenta o coeficiente de difusão de compósitos reforçados por fibras de 3cm (Tabela 16), à semelhança do ocorrido para termorrígidos.

Tabela 16: Parâmetros n , k e D para compósitos fenólicos (CF) reforçados com sisal, 25 °C.

Amostras	n	k	D (mm ² /h).10 ³
CF/Sisal (1cm)	0,4	0,2	44,5
CF/Sisal (3cm)	0,4	0,2	22,7
CF/Sisal (5cm)	0,4	0,2	13,8
TF+BN (1%)/Sisal (3cm)	0,4	0,2	28,5
TF+BN (3%)/Sisal (3cm)	0,4	0,2	28,8

Uma das diferenças entre os compósitos reforçados com fibras algodão e Lyocel com relação aos compósitos reforçados com fibras de sisal está na

ausência de lignina nas primeiras. Como já descrito anteriormente, as fibras de algodão e Lyocel não apresentam em sua estrutura a lignina e outros compostos orgânicos (hemicelulose, por exemplo).

Observa-se nos resultados da tabela 17 os valores de n e k para os **compósitos com fibras de algodão** (celulose) mudam consideravelmente dos valores para os compósitos com fibras de sisal (lignocelulosicas). O coeficiente k é um parâmetro que depende principalmente da natureza química dos componentes que constituem os compósitos, fornecendo informações sobre a afinidade entre o material e a água [Poathan, 2004].

A tabela 17 mostra que para fios A com 3 e 5cm os valores de n se afastam de 0,5. No entanto, os gráficos de M_t/M_{∞} versus $t^{1/2}$ mostram uma correlação linear entre estes parâmetros (Anexo II) podendo-se considerar como aproximação que a difusão de água segue comportamento fickiano. Para estes compósitos, parece que o fato da água poder percorrer maiores extensões das fibras hidrofílicas se reflete no valor de k , que aumenta com o comprimento da fibra que reforça o compósito.

No que se refere ao coeficiente de difusão (D), a variação observada em função do comprimento do fio segue o comportamento observado para resistência ao impacto (Figura 42). O compósito reforçado com fio A, com 3cm de comprimento, apresentou maior resistência ao impacto e maior coeficiente de difusão. Para este fio, com menor diâmetro, que B e C, este comprimento de fibra deve ter facilitado a impregnação da fibra com a resina. Conforme já mencionado, a habilidade de desenvolver ligações hidrogênio com água influi no coeficiente de difusão. Como neste caso a água parece se difundir mais pelo seio da matriz que pelo interior da fibra, se difunde mais rapidamente, pois é a fibra que tem maior capacidade de estabelecer ligações hidrogênio, o que quando ocorre com extensão considerável retarda a difusão da água. A maior interação fibra/matriz facilitou a transferência de carga da matriz para a fibra durante o impacto, aumentando a resistência do material.

Tabela 17: Parâmetros n , k e D para compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras de algodão (A), 25 °C.

CF/Algodão (A) 30%	n	k	D (mm ² /h).10 ³
1cm	0,4	0,2	12,6
3cm	0,3	0,3	22,8
5cm	0,2	0,4	14,8

A tabela 18 mostra os resultados obtidos para os compósitos reforçados com fios **B**. Para estes materiais, assim como para aqueles reforçados com fios C (Tabela 19), os valores de n se afastam consideravelmente de 0,5. No entanto, novamente os gráficos de M_t/M_{∞} versus $t^{1/2}$ mostram correlação linear (AnexoII), indicando o comportamento fickiano. Para estes compósitos, parece que o parâmetro n não reflete exatamente o comportamento do material. O valor de k mostra correlação com o comprimento de fibra.

Para os compósitos reforçados com fios de algodão B, que tem diâmetro médio intermediário a B e C, o coeficiente de difusão (D) também varia de acordo com o observado para resistência ao impacto, de forma similar ao observado para compósitos reforçados com fio A. Os compósitos reforçados com fios B de 1 e 3cm apresentam valores de coeficiente de difusão (Tabela 18) e resistência ao impacto (Figura 42) próximos e aquele reforçado com fio de 5cm apresentou valores de resistência ao impacto e coeficiente de difusão consideravelmente superiores. Além dos já mencionados na discussão sobre compósitos reforçados com fio A, acrescenta-se que, neste caso, o maior comprimento de fibra e portanto menor número de defeitos introduzidos, deve estar influenciando nos resultados obtidos.

Tabela 18: Parâmetros n , k e D para compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras de algodão (B), 25 °C.

CF/Algodão (B) 30%	n	k	D (mm ² /h).10 ³
1cm	0,1	0,6	12,2
3cm	0,1	0,3	12,2
5cm	0,2	0,4	41,6

A tabela 19 apresenta os valores para os compósitos preparados com fibras de algodão de maior diâmetro e variando o comprimento. Para estes compósitos, quando o comprimento do fio varia de 1 para 3cm, se tem uma variação nos valores de D que acompanham o observado com resistência ao impacto (Figura 42), o mesmo não ocorrendo com o compósito reforçado com fibras de 5cm. Considera-se necessário uma investigação mais profunda para justificar este resultado.

Tabela 19: Parâmetros n , k e D para compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras de algodão (C), 25 °C.

CF/Algodão (C) 30%	n	k	D (mm ² /h).10 ³
1cm	0,2	0,3	26,5
3cm	0,3	0,4	34,7
5cm	0,2	0,4	46,5

O valor de k foi o mesmo para todas as proporções de Lyocel e quando comparados com os demais compósitos (reforçados com sisal e algodão, Tabelas 16, 17, 18, 19) observa-se uma diminuição nos valores de k , indicando que os compósitos reforçados com fibras de Lyocel menor afinidade pelas moléculas de água que os demais. Apesar das fibras de algodão e Lyocel apresentarem composições químicas semelhantes, os valores de k dos compósitos por elas reforçados são distintos. Isto pode ser devido à diferença

de estrutura das fibras, como pôde ser visto nas micrografias de MEV (Figura 67 à 70). As fibras de Lyocel apresentam maior separação entre os feixes de fibras facilitando a penetração da resina em seu interior, dificultando portanto a interação da água com a fibra [Paiva, 2002].

Quando comparado com os demais compósitos, os reforçados com fibras de Lyocel apresentam um coeficiente de difusão (**D**) próximo aos valores encontrados para os compósitos com fibras de algodão, reforçados com fibras de 1cm (Tabelas 20).

Tabela 20: Parâmetros n, k e D para compósitos fenólicos (CF) reforçados com fibras de Lyocel (1cm).

CF/Lyocel (1cm) % de fibra	n	k	D (mm ² /h).10 ³
30%	0,4	0,1	13,9
40%	0,4	0,1	10,2
50%	0,4	0,1	13,2
60%	0,4	0,1	11,9
70%	0,4	0,1	14,4

Os resultados da tabela 20 mostram que não existe uma correlação entre a porcentagem de fibra presente e o coeficiente de difusão. Apesar da quantidade de fibra variar em amplo intervalo (30-70%) os valores de D variam pouco. Estes resultados podem ser tomados como uma indicação que a impregnação das fibras pela matriz não foi prejudicada pela maior proporção das primeiras, confirmando a facilidade de impregnação destas fibras pela resina fenólica.

5. Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

-a borracha natural não pode ser utilizada como modificadora de impacto para termorrígido fenólico, devido a pouca compatibilidade existente entre os dois tipos de materiais. Esta borracha foi escolhida por se tratar de material proveniente de fonte renovável, mas os resultados indicam que seria necessário um estudo envolvendo agentes de compatibilização para viabilizar sua aplicação em compósitos de matriz fenólica.

-todas as fibras utilizadas atuam como excelente reforço da matriz fenólica, pois a diferença entre a resistência ao impacto do termorrígido e dos compósitos foi muito significativa.

-as propriedades dos compósitos reforçados com fibras de algodão mostraram em alguns casos que serão influenciadas pelo diâmetro médio e/ou comprimento das fibras. O compósito reforçado com fibra de algodão de diâmetro intermediário (B) e comprimento 5cm apresentaram resistência ao impacto no mesmo patamar do material reforçado com fibras de sisal, o que se reveste de importância, considerando que os fios de algodão têm disponibilidade e reprodutibilidade de propriedades praticamente garantidas, devido a aplicação na indústria têxtil. Destaca-se que, em princípio, ainda é possível obter compósitos reforçados em maior proporção que a considerada no presente trabalho (30%), o que pode levar a propriedades mecânicas ainda melhores.

-é possível preparar compósitos com alto conteúdo de fibras de Lyocel, os quais apresentaram no geral boas propriedades. Em princípio, futuramente será possível preparar materiais reforçados com fibras com comprimentos superiores ao considerado no presente trabalho (1cm). Considerando o comportamento normalmente observado para outras fibras quando comprimentos superiores a 1cm são utilizados, a expectativa é que se obtenha materiais com excelentes propriedades mecânicas.

Os resultados obtidos são promissores, e apontam no sentido que as fibras têxteis consideradas no presente trabalho podem ser utilizadas em larga escala como agente de reforço de matriz termorrígida fenólica. Uma das possíveis aplicações para este tipo de material poderia ser em partes internas de veículos automotivos.

6. Bibliografias

ACHARY, P. S.; RAMASWAMY, R. Reactive Compatibilization of a Nitrile Rubber/Phenolic Resin Blend: Effect on Adhesive and Composite Properties, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 69, p.1187-2101, 1998.

ADORJAN, I.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; SIXTA, H.; KOSMA, P. Discoloration of cellulose solutions in N-methylmorpholine-N-oxide (Lyocell). Part 1: Studies on model compounds and pulps. **Cellulose**, v.12, p. 51–57, 2005.

AGRAWAL, R.; SAXENA, N.S.; SHARMA, K.B.; THOMAS, S.; SREEKALA, M.S. Activation Energy and Crystallization Kinetics of Untreated and Treated Oil Palm Fibre Reinforced Phenol Formaldehyde Composites, **Mater. Sci. Eng., A277**, 77-82, 2000.

AGOPYAN, V.; SAVASTANO, H. JR; JOHN, V.M.; CINCOTTO, M.A. Developments on vegetable fibre–cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview; **Cem. & Concr. Compos.**, v.27, p. 527–536; 2005.

ALFREY, TURNER & GURNEE, EDWARD F. *Polímeros Orgânicos*. São Paulo, Edgard Blücher, 1971.

ALVAREZ, V.A.; VÁZQUEZ, A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of Mater Bi-Y/sisal fiber composites. **Composites, A. Appl. Sci. Man.**, v. 38, 2005. No prelo.

ALVAREZ, V. A.; FRAGA, A. N.; VASQUEZ, A. Effects of moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer-sisal fiber biocomposite. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 91, p. 4007-4016, 2004.

ALSINA, O.L.S.; CARVALHO, L.H.; RAMOS, F.G. F.; D'ALMEIDA, J.R.M. Thermal properties of hybrid lignocellulosic fabric-reinforced polyester matrix composites **Polym. Test.**, v.24, p. 81–85; 2005.

ANTICH, P.; VÁZQUEZ, A.; MONDRAGON, I.; BERNAL, C. Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers **Composites: Part A**, v. 37, p. 139–150, 2006

ASTM D256-93a. Standard Test Methods for Determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. CD-ROM.

ASTM D570. Standard Test Methods for Water Absorption of Plastics. CD-ROM.

ASTM D790-96a. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. CD-ROM.

- AVÉROUS, L.; DIGABEL, F. L. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers **Carbohydr. Polym.** p. 1-14, 2006.
- BARROS, M. A. L.; CARVALHO, O S.; SILVA, O. R. R. F. Importância Econômica e Situação da Cultura do Sisal. In: **O Agronegócio do Sisal no Brasil. Embrapa**, 13-24, 1999.
- BARROSO, P. A. V., FREIRE E, C., AMARAL, J. A. B., SILVA, M. T. **Zonas de Exclusão de Algodoeiros Transgênicos para Preservação de Espécies de Gossypium Nativas ou Naturalizadas**, Comunicado Técnico 272. Campina Grande, PB, Brazil, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2005.
- BAIARDO, M., FRISONI, G., SCANDOLA, M., LICCIARDELLO, A, Surface Chemical Modification of Natural Cellulose Fibers, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 83, p. 38-45, 2002.
- BERLIN, A. A., VOLFSON, S. A., ENIKOLOPIAN, N. S., NEGMATOV, S. S. **Principles of Polymer Composites**, Berlin, Springer-Verlag, 1986.
- BELTRÃO, N. E. M.; NETO, M. S. A., ECOFISIOLOGIA DO SISAL. In: **O Agronegócio do Sisal no Brasil. Embrapa**, 35, 1999.
- BELLMANN, C.; CASPARI, A.; ALBRECHT, V.; LOAN DOAN, T.T.; MÄDER, E.; LUXBACHER, T.; KOHL, R. Electrokinetic properties of natural fibres **Colloids Surf., A**, p. 1-5, 2005.
- BLEDZKI, A.K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites, **J. Appl. Polym Sci.**, v. 59, p.1329-1336, 1996.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Prog. Polym. Sci.**, v. 24, p. 221-274, 1999.
- BRAHMAKUMAR, M.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, R.M. The assessment of possibilities for utilisation of composites with thermosetting matrix; **J. Mat. Proces. Technol.**, v.162–163, p. 96–101, 2005.
- BROWN, J. R.; ST JOHN, N. A. Fire-Retardant Low-temperature-cure Phenolic Resins and Composites. **Trip**, p. 349-359, 1996.
- BUSCHILLER-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers, **J. Appl. Polym Sci.**, v. 45, p. 967-979, 1992.
- CANCHÉ-ESCAMILLA, G.; CAUICH-CUPUL, J.I.; MENDIZÁBAL, E.; PUIG, J.E.; VÁSQUEZ-TORRES, H.; HERRERA-FRANCO, P.J. Mechanical Properties of Acrylate-grafted Henequen Cellulose Fibers and their Application in Composites. **Compos., A**, v. 30, p. 349-359, 1999.

CANTO, E. L. Plástico: bem supérfluo ou mal necessário? São Paulo: Moderna, 1995.

CAO, Y., SHIBATA, S., FUKUMOTO, I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments **Compos.**, **A** v.37, p. 423–429, 2006.

CARASCHI, J. C. Estudo das Relação Estrutura/Propriedades de Carboximetilcelulose Obtida por Derivatização de Polpa de Bagaço de Cana-de-Açúcar. São Carlos, 1997. Tese (doutorado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CARVALHO, A.J.F.; ZAMBON, M.D.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites 1. Influence of plasticizer and fibre content; **Polym. Degrad. Stab.**, v.79, p 133–138, 2003.

CIACCO, GABRIELA TEIXEIRA. **Derivatização de celulose de sisal e bagaço de cana-de-açúcar em meio homogêneo.** 2003. 153f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003b.

CHAND, N.; VERMA, S.; ROHATGI, P. K. Tensile, Impact and Moistura Studies of Sisal-Polyester Composites. **Trop. Sci.** 215-221, 1987.

CHAWLA, K. K. **Composites Materials.** New York: Springer, 1998.

COATANLEM, P.; JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F. Lightweight wood chipping concrete durability **Construction and Building Materials**, v. 20, p. 776–781, 2006.

COMYN, J. **Polymer Permeability.** New York: Springer, 1985. p. 1-35.

D' ALMEIDA, J. R. M. Analysis of Cost and Flexural Strength Performance of Natural Fiber- Polyester Composites, **Polym. Plast. Technol. Eng.**, v. 40, p. 205-215, 2001.

DIGABEL, F. L.; AVÉROUS, L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites **Carbohyd. Polym.**, p. 2-9, 2006.

ERAKI, M. H. E.; LAWINDY, A. M. Y. E.; HASSAN, H. H.; MAHMOUD, W. E. The physical properties of pressure sensitive rubber composites **Polym. Degrad. Stab.**, v. 91, p. 1417-1423, 2006.

ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their properties. **Compos.**, **A**, v. 35, p. 1267-1276, 2004.

FENGEL, D, WEGENER, G. **Wood : Chemistry, Ultrastructure, Reactions**, New York, Walter de Gruyter, 1989.

FRANKO, A.; SEAVEY, K. C.; GUMAER, J.; GLASSER, W. G. Continuous cellulose fiber-reinforced cellulose ester composites III. Commercial matrix and fiber options. **Cellulose**, v. 8, p.171–179, 2001.

FROLLINI, E. Lignina como Substituta Parcial do Fenol em Espumas e Compósitos Reforçados com Fibras Lignocelulósicas. 2002. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FROLLINI, E, PAIVA, J.M.F, TRINDADE, W.G., RAZERA, I.A.T. , TITA, S.P. Lignophenolic and Phenolic Resins as matrix in vegetal fibers reinforced composites, In: **Natural Fibers, Polymers and Composites - Recent Advances**, F. Wallenberger, N Weston, Eds., Kluwer Academic Publishers, Norwell, USA, 193-219, 2004.

FROLLINI, E. Lignina como Substituta Parcial do Fenol em Espumas e Compósitos Reforçados com Fibras Lignocelulósicas. 2002. tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FROLLINI, E, PAIVA, J M F, TRINDADE, W G, RAZERA, I A T, TITA, S P, Lignophenolic and phenolic resins as matrix in vegetal fibers reinforced composites. In: WALLEMBERGER, F.; WESTON, N. (Ed.). **Natural Fibers, Polymers and Composites: Recent Advances**. Norwell: Kluwer, 2004. p. 193.

GASSAN, J.; BLEDZKI, A. K. Alkali treatment of jute fibres: relationship between structure and mechanical properties. **J. Appl. Polym Sci.** v. 71, 623-629, 1999.

GANSTER, J.; FINK, H. P. Novel cellulose fibre reinforced thermoplastic materials. **Cellulose**, v. 13, p.271 –280, 2006.

GEORGOPOULOS, S. T.; TARANTILI, P. A.; AVGERINOS, E.; ANDREOPOULOS, A. G.; KOUKIOS, E. G. Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 90, p. 303-312, 2005.

GHOSH, P.; DAS, D. Modification of jute by some low molecular weight glycols and a polyol under thermal treatment, **Eur. Polym. J.**, 2147-2157, 2000.

GINDL, W.; KONNERTH, J.; SCHÖBERL, T. Nanoindentation of regenerated cellulose fibres **Cellulose**, v.13, p.1 –7, 2006.

GREIL, P. Biomorphous ceramics from lignocellulosics, **J. Europ. Ceram. Soc.**, v.21, p. 105-118, 2001.

GRÖNING, M.; ERIKSSON, H.; HAKKARAINEN, M.; ALBERTSSON, A. C. Phenolic prepreg waste as functional filler with antioxidant effect in polypropylene and polyamide-6 **Polym. Degrad. Stab.**, v. 91, p. 1815-1823, 2006.

HAN, J. S.; ROWEL, J. S. Chemical Composition of Fibers. In: **Paper and Composites from Agro-Based Resources**. U.S.A., CRC Press Inc. Ed by R.M. Rowel, R.A. Young, J. K. Rowel, 86, 1997.

HERAKOVICH, C. T. **Mechanics of Fibrous Composites**, USA, John Wiley & Sons, 1-7, 1998.

HERRERA-FRANCO, P. J.; GONZALES, A. V. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Compos., B.**, v. 36, p. 597-608, 2005.

HOAREAU, W.; TRINDADE, T. G.; SIEGNUND, B.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Sugarcane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: Characterization and stability. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 86, p. 567-576, 2004.

HOAREAU, W.; OLIVEIRA, F. B.; GRELIER, S.; SIEGMUND, B.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Fiberboards Based on Sugarcane Bagasse Lignin and Fibers, **Macromol. Mater. Eng.**, v. 291, p. 829–839, 2006

ISMAIL, H.; RUSLI, A.; RASHID, A.A. Maleated natural rubber as a coupling agent for paper sludge filled natural rubber composites. **Polym. Test.**, p. 1–7, 2005.

JACOB, M.; THOMAS, J.; VARUGHESE, K. T. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber natural rubber composites. **Compos. Sci. Tech.**, v. 64, p. 955-965, 2004.

JANHOM, S.; WATANESK, R.; WATANESK, S.; GRIFFITHS, P.; ARQUERO, O.; NAKSATA, W. Comparative study of lac dye adsorption on cotton fibre surface modified by synthetic and natural polymers; **Dyes Pigm.**, v. 71. p 163-168, 2006.

JOSEPH, P. V.; RABELLO, M. S.; MATTOSO, L. H. C.; KURUVILLA, J.; THOMAS, S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Compos. Sci. Technol.**, v. 62, p. 1357-1372, 2002.

Kadolph, S.; Langford, A. *Textiles: Nona edição*. Prentice Salão. 2002

KAYNAK, C.; CAGATAY, O. Rubber toughening of phenolic resin by using nitrile rubber and amino silane; **Polym. Test.**; v. 25, p. 296–305; 2006.

KAYNAK, C.; ORGUN, O.; TINCER, T. Matrix and interface modification of short carbon fiber-reinforced epoxy; **Polym. Test.**, v. 24, p. 455–462; 2005.

KIM, H. S.; KIM, H. J.; LEE, J. W.; CHOI, I. G. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil **Polym. Degrad. Stab.**, v. 91, p. 1117-1127, 2006.

KHONDKER, O.A.; ISHIAKU, U.S.; NAKAI, A.; HAMADA, H. A novel processing technique for thermoplastic manufacturing of unidirectional composites reinforced with jute yarns **Compos., A**, p.1-11, 2006.

KNOP, A; PILATO, L. A. **Phenolic Resins**, Berlin, Springer-Verlag, 1985.

KRÍSTKOVÁ, M.; FILIP, P.; WEISS, Z.; PETER, R. Influence of metals on the phenol–formaldehyde resin degradation in friction composites **Polym. Degrad. Stab.**, v.84, p. 49–60, 2004.

KUSAK, S.G.; HILTZ, J.A.; WAITKUS, P.A. Impact Performance of Phenolic Composites Following Thermal Exposure, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 67, p. 349-361, 1998.

JOSEPH, K; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Effect of Chemical Treatment on the Tensile Properties of Short Sisal Fiber-Reinforced Polyethylene Composites. **Polymer**, v. 37, p. 5139-5149, 1996.

LEE, S. H.; WANG, S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent **Compos., A**, v. 37, p. 80–91, 2006.

LI, Y, MAI, Y. M., YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments, **Compos. Sci. Technol.**, v. 60, p. 2037-2055, 2000.

LIU, R.G.; SHEN, Y.; SHAO, H.L.; WU, C. X.; HU, X. C. An analysis of Lyocell fiber formation as a melt–spinning process. **Cellulose**, v. 8, p.13–21, 2001.

MANSOUR, O., EL-HADY, B. A., IBRAHIM, S. K., GODA, M. Lignocellulose-Polymer Composites-V, **Polym. Plast. Technol. Eng.**, v. 40, p. 311-320, 2001.

MANFREDI, L. B.; RODRÍGUEZ, E. S.; PRZYBYLAK, M. W.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres **Polym. Degrad. Stab.**, v. 91, p. 255-261, 2006.

MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 97, p. 2014-2025, 2005.

MATHUR, V.K. Composite materials from local resources **Construction and Building Materials**, v. 20, p. 470–477, 2006.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R.D. **Compos. Materials**: engineering and Science. New York: Chapman&Hall, 1994. p.352.

MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C.; CURVELO, ^a S..Sisal fiber: Morphology and Applications, In: **Lignocellulosic-Plastis Composites**. Ed. By A. L. Leão, F.X., Carvalho, E. Frollini, Brazil, 1997.p.241-266

MEDINA, J. C. **O Sisal**. Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo. Diretoria de Publicidade Agrícola, 1954. p. 271-221.

MEGIATTO JÚNIOR, JACKSON DIRCEU. **Fibras de sisal: estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica**. 2006. Tese (Doutorado) – Intituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

MISHRA, S.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. A review on Pineapple leaf fibers, sisal fibers and their composites. **Macromol. Mater. Eng.**, v. 289, p. 955-974, 2004.

MYALSKI, J.; SLEZIONA, J. The assessment of possibilities for utilisation of composites with thermosetting matrix; **J. Mater. Proces. Techn.**, v. 162–163; p. 96–101; 2005.

NAGDI, K. **Rubber as an Engineering Material: Guideline for Users**. Munich Ed. Hanser Publ., 1993

NBR9656-ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação de Umidade por Secagem em Estufa. São Paulo, 1986.

NECHWATAL, A.; MICHELS, C.; KOSAN, B.; NICOLAI, M. Lyocell blend fibers with cationic starch: potential and properties. **Cellulose**, v. 11, p. 265–272, 2004.

NOTHENBERG, M. Compósitos, *Anuário Brasileiro do Plástico*, 6-15, 1996.

O'DONNELL; A., DWEIB, M.A.; WOOL; R.P. Natural fiber composites with plant oil-based resin. **Compos. Sci. Technol.**, v. 64, p. 1135-1145, 2004.

OCHI, S. Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fiber and starch-based biodegradable resin **Compos.**, **A**, p. 1-5, 2006.

ÖZTÜRK, H. B.; OKUBAYASHI, S.; BECHTOLD, T. Splitting tendency of cellulosic fibers – Part 1. The effect of shear force on mechanical stability of swollen lyocell fibers. **Cellulose**, v. 13, p. 393 –402, 2006.

PLACKETT, D.; JANKOVA, K.; EGSGAARD, H.; HVILSTED, S. Modification of Jute Fibers with Polystyrene via Atom Transfer Radical Polymerization, **Biomacromol.**, v. 6, p. 2474-2484, 2005.

PAIVA, J.M.F., FROLLINI, E. Sugarcane bagasse reinforced phenolic and lignophenolic composites, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 83, p. 880-888, 2002.

PAIVA, J.M.F. Compósitos de Matrizes Termorrígidas Fenólicas e Lignofenólicas Reforçadas com Fibras Vegetais. São Carlos, 2001. Tese (doutorado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI E. Sugarcane bagasse reinforced phenolic and lignophenolic composites. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 83, p. 880-888, 2002.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI E. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: Thermal analyses of fibers and composites. **Macromol. Mater. Eng.**, v. 291, p. 405-417, 2006.

PICCOLO, R. S. J.; SANTOS, F.; FROLLINI, E. Sugar Cane Bagasse Lignin in Resol-Type Resin: Alternative Application for Lignin-Phenol-Formaldehyde Resins. **J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.**, v. A34, p.153-164, 1997.

PILATO, L. A.; MICHNO, M. J. Advanced Composite materials. Ed. Springer, Verlag, 1994.

POU, J., BOUTINGUIZA, M., QUINTERO, F., LUSQUINOS, F., SOTO, R., PÉREZ-AMOR, M. Comparative study of the cutting of car interior trim panels reinforced by natural fibers, **J. Las. Appl.**, v. 13, p. 90-95, 2001.

POTHAN, L. A.; THOMAS, S. Effect of hybridization and chemical modification on the water-absorption behaviour of banana fiber-reinforced polyester composites. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 91, p. 3856-3865, 2004.

RAZERA, I. A. T.; FROLLINI E. Composites based on jute fibers and phenolic matrices: properties of fibers and composites. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 91, p. 1077-1085, 2004.

ROWELL, R. M.; YOUNG, R. A.; ROWELL, J. K. **Paper and Composites from Agro-Based Resources**; New York, Ed. By CRC-Lewis, 1996.

ROWELL, R. M.; SANADI, A. R.; CAULFIELD D. F.; JACOBSON R. E. Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. In: Leão, A. L, Frollini, E., Carvalho, F.X, eds, **Lignocellulosic-Plastics Composites**, São Paulo, 23-51, 1997.

Rhodia, "Histórico das Fibras têxteis"; Centro de desenvolvimento Textil, Rhodia S.A.

RUGGIERO, R.; MACHADO, A. E. H.; GARDRAT, C.; HOAREAU, W.; GRELIER, S.; SIEGMUND, B.; CASTELLAN, A. Photodegradation of sugar cane bagasse acidolysis lignins. **J. Photochem. Photobiol.**, v. 173, p. 150-155, 2005.

SAPUAN, S.M.; LEENIE, A.; HARIMI, M.; BENG, Y.K. Mechanical properties of woven banana fibre reinforced epoxy composites, **Mater. Design**, v. 27, p. 689–693, 2006.

SEAVEY, K. C.; GLASSER, W. G. Continuous cellulose fiber-reinforced cellulose ester composites. II. Fiber surface modification and consolidation conditions. **Cellulose**, v. 8, p. 161–169, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5 ed. Rio de Janeiro, Edit. Ganabara Koogan S. A., 110, 146-151, 1994.

SHIBATA, S.; CAO, Y.; FUKUMOTO, I. Press forming of short natural fiber-reinforced biodegradable resin: Effects of fiber volume and length on flexural properties **Polym. Test.**, p. 1–7, 2005.

STAEL, G.C., TAVARES, M.I.B., D' ALMEIDA, J.R.M. Tensile and Flexural Behaviour of Sugar Cane Bagasse Waste Reinforced EVA Matrix Composites, **Polym. Polym. Compos.**, v. 8, p. 489-495, 2000.

SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Effect of Chemical Modifications on the Mechanical Performance of Oil Palm Fibre Reinforced Phenol Formaldehyde Composites. In: *Natural Polymers and Composites*, Ed. By: E. Frollini, A. L. Leão and L. H. C. Mattoso. São Carlos , Brasil, 349-354, 2000.

SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydr. Res.**, v.340, p. 97–106, 2005.

TSERKI V., ZAFEIROPOULOS N.E., SIMON F., PANAYIOTOU C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Compos., A**, v.36, p. 1110–1118, 2005

TITA, S. P.; PAIVA, J. F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: Matrizes termofixas reforçadas com fibras de bagaço de cana de açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.4, p. 228-239, 2002.

TRINDADE, W. G.; HOAREAU, W. RAZERA, I. A. T.; RUGGIERO, R.; FROLLINI, E; CASTELLAN, A. Phenolic thermoset matrix reinforced with sugar cane bagasse fibers: Attempt to develop a new fiber surface chemical modification involving formation of quinones followed by reaction with furfuryl alcohol. **Macromol. Mater. Eng.**, v. 289, p. 728-736, 2004.

TRINDADE, W. G.; HOAREAU, W.; MEGIATTO, J. D.; RAZERA, I. A. T.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface grafted furfuryl alcohol sugarcane bagasse and curaua

fibers: properties of fibers and composites. **Biomacromol.**, v. 6, p. 2485-2496, 2005.

UMER, R.; BICKERTON, S.; FERNYHOUGH, A. Characterising wood fibre mats as reinforcements for liquid composite moulding processes **Compos., A**, p. 1-15, 2006.

YOSOMIYA, R. **Adhesion and Bonding in Composites**, Marcel Dekker Inc., 1-4, 1990.

ZHANG, Z.; KLEIN, P.; FRIEDRICH, K. Dynamic mechanical properties of PTFE based short carbon fiber reinforced composites: Experiment and artificial neural network prediction. **Compos. Sci. Technol.**, v. 62, p. 1001-1009, 2002.

ZHANG, Z.; RONG, MIN Z., LU, X. Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources: All-plant fiber composites. **Compos. Sci. Technol.**, p. 1-12, 2005.

WU, W.; YANG, C. Q. Comparison of different reactive organophosphorus flame retardant agents for cotton: Part I. The bonding of the flame retardant agents to cotton **Polym. Degrad. Stab.**, v. 91, p. 2541-2548, 2006.

<http://pt.wikipedia.org/wiki> (acesso 05/09/2006)

www.embrapa.org.br (acesso 07/08/06)

<http://sisalandia.sites.uol.com.br/sisal.html> (acesso em: 09/08/2006)

7. Anexo I

Resultados de ensaio de Impacto para compósitos fenólicos reforçados com fibras de sisal e algodão:

Comprimento (cm)	Resistência ao Impacto (J/m)	Erro
Compósito reforçado com fibras de sisal		
0 (Termorrígido)	25,1	2,3
1	178,5	18,5
3	459,9	29,3
5	486,6	22,2
Compósito reforçado com fibras de algodão (fio A)		
1	184,4	19,3
1	230,6	18,4
3	225,2	19,6
3	264,1	17,6
3	321,7	17,6
3	216,0	12,0
5	263,5	24,3
5	246,8	25,6
Compósito reforçado com fibras de algodão (fio B)		
1	223,2	10,9
3	261,5	10,3
5	426,0	12,9
Compósito reforçado com fibras de algodão (fio C)		
1	288,4	13,2
1	249,4	23,4
3	360,9	12,2
5	329,9	12,1
5	353,8	15,4

Resultados de ensaio de Impacto para Termorrígido com Borracha natural:

Compósitos	Resistência ao Impacto (J/m)	Erro
Termorrígido	25,2	2,3
Termorrígido + B.N. (1%)	20,4	1,4
Termorrígido + B.N. (3%)	22,8	3,5

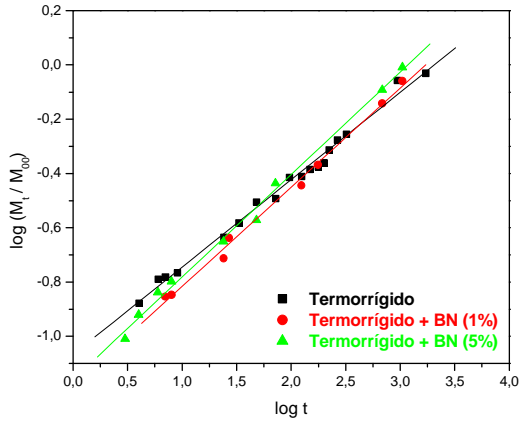
Resultados de ensaio de Impacto para Compósito Fenólico reforçado com Fibra de Lyocel:

CF/Lyocel (1 cm)	Resistência ao Impacto (J/m)	Erro
30%	132,4	24,8
40%	143,5	24,5
50%	165,9	19,8
60%	167,8	16,3
70%	232,0	22,4

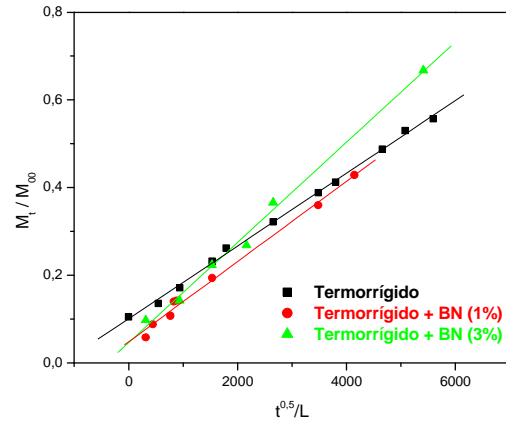
Anexo II

Absorção de Água

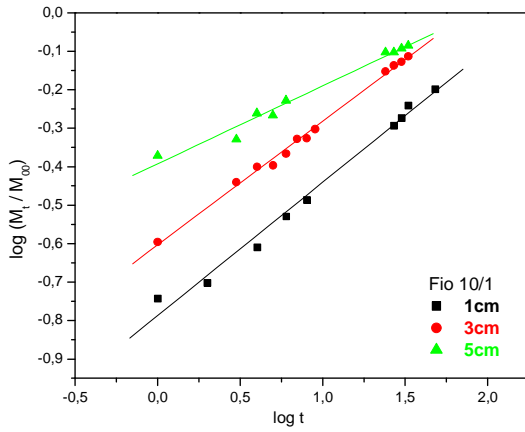
Regressão linear dos resultados de absorção de água, para determinação do regime de difusão para os parâmetros (a) n e k ; (b) D .



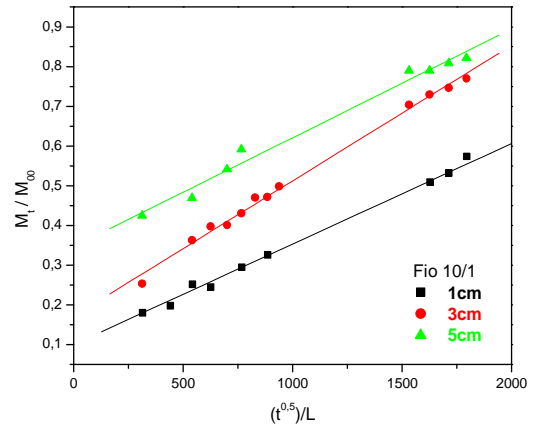
(a)



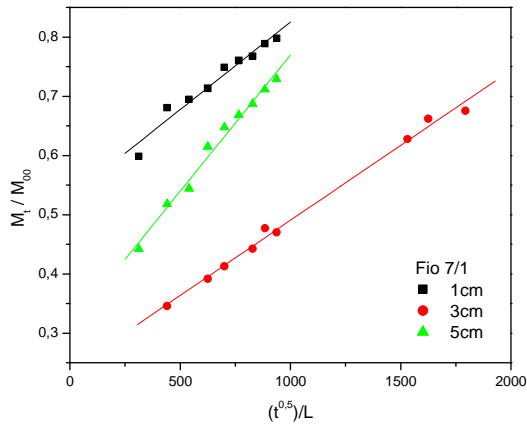
(b)



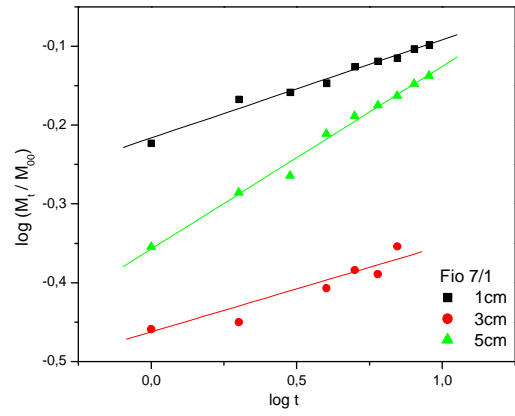
(a)



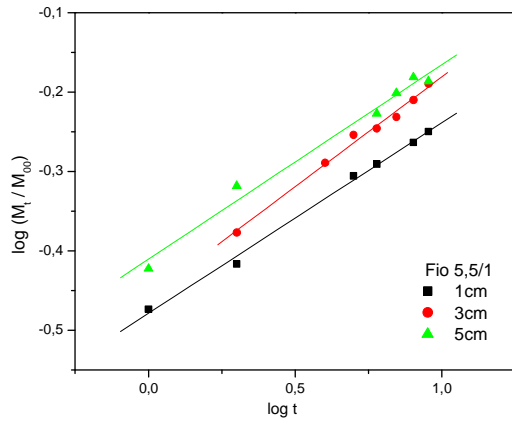
(b)



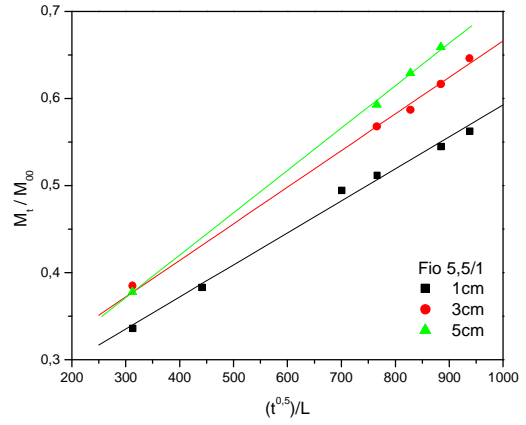
(a)



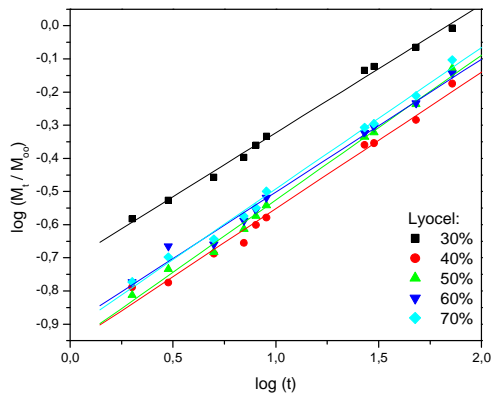
(b)



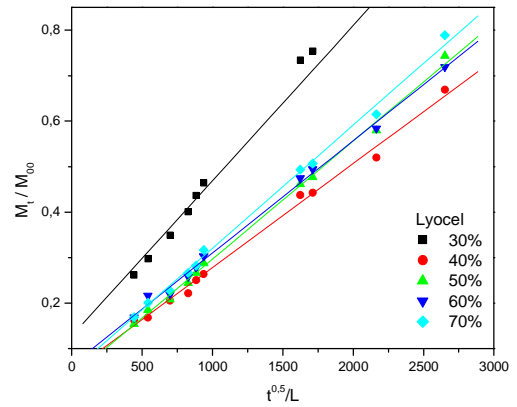
(a)



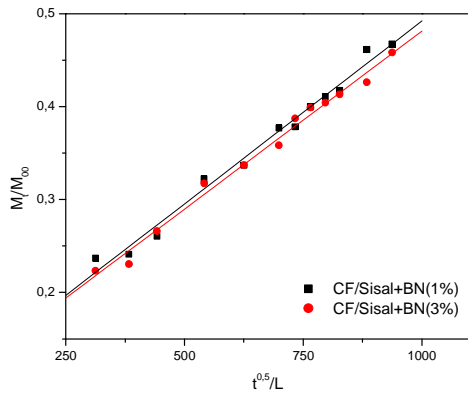
(b)



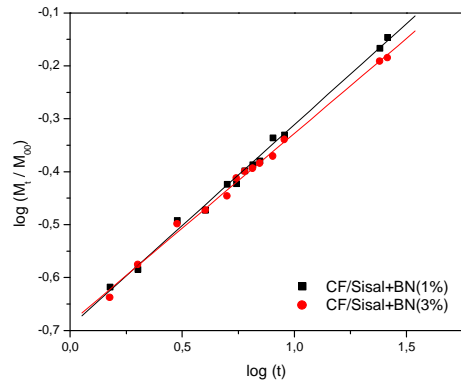
(a)



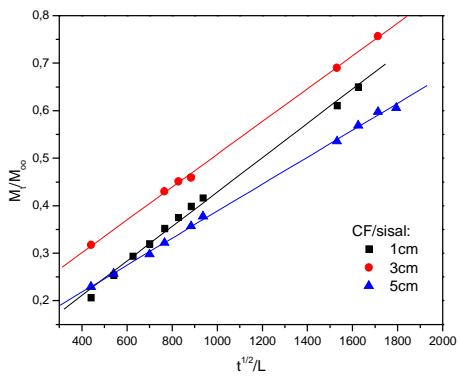
(b)



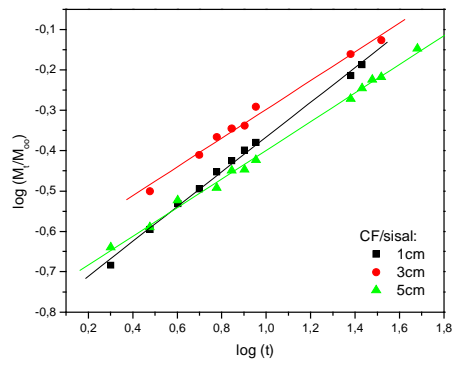
(a)



(b)



(a)



(b)

Índex

A

absorção de água	51
difusão de Fick	53
ácido acético glacial	34
ácido clorídrico	34
ácido sulfúrico	34
afinidade	13
tratamentos.....	13
agente de reforço	18
análise térmica	
Calorimetria Exploratória	
Diferencial.....	49
termogravimetria.....	49
borracha natural	70
compósitos	76
das fibras.....	61
pré-polímero	76
ângulos de Bragg	38

B

biocompósito	1
macromoléculas	1
borracha natural	29
ciclo	30
isopreno.....	29
seringueria.....	30, 31

C

Calorimetria Exploratória Diferencial	
.....	80
caracterização	
fibras.....	55
celulose	18
compósito.....	1, 2, 4
"cross ply".....	6
caracterização	50
cerâmica	3
classificação	4
degradação.....	11
fibras contínuas	5
fibras descontínuas	5

fibroso	11
metal	3
moldagem	41
processamento	11
resina	1
compósitos	40
Cromatografia de Exclusão por	
Tamanho.....	39
cura	
témica	9

D

difração de raios-X	57, 38
---------------------------	--------

E

ensaio de absorção de água	124
ensaio de tração.....	39, 67
espectroscopia na região de	
infravermelho	46, 73, 58

F

fenol.....	34
fibra	1
boro.....	3
carbono	1, 3
celulósica	2, 21
curta.....	13
de algodão	24
de Lyocel	26
de sisal.....	22
lignocelulósica.....	2, 18, 22
longa	13
naturais	1
natural	20
propriedade.....	20
sintética.....	1, 18
superfície	13
têxtil	14
vegetal	18
vidro	3
fibras vegetais	

componentes químicos.....	21
formaldeído	34

G

grau de cristalinidade	38
------------------------------	----

H

hemicelulose	18
hidróxido de potássio	34
hidróxido de sódio	34

I

Impacto Izod.....	50
interação	
física	13
físico-química.....	13
química.....	13
interface	12, 14
mecanismos	15

L

ligação	
tipo éter.....	10
lignina.....	18, 19
unidades.....	19, 20
lignina Klason.....	55
algodão.....	55
insolúvel.....	34
Lyocel	55
sisal	55
solúvel	35

M

macromolécula.....	10
matriz	
termoplástica	4
massa molar média	
pré-polímero	72
materiais	
polimérico	4
matriz	11
cerâmica.....	4
classificação	4

fenólica	2
lignina	2
metálica	4
polimérica	4
termoplástica.....	2, 3
termorrígida.....	2, 3, 4
mecanismo	
"fiber bridging".....	48
"pull-out".....	48
"interface debonding"	48
desvio de propagação.....	48
falha na matriz	48
falhas na interface.....	48
propagação de trincas	48
Método Klason	
lignina	34
MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).....	47
compósitos de algodão	104
compósitos de Lyocel	117
compósitos de sisal.....	98
fibras	68
termorrígido.....	93
termorrígido/borracha natural...	95
misturador mecânico	43
moldagem	
compressão	4
extrusora.....	4
transferência	4
monossacarídeos	19

P

polímero	1
pré-polímero	39
alcalina.....	9
catálise ácida	9
fenólico	40
tipo resol	9
propriedades	
físico-mecânica	11
módulo de elasticidade	12
resistência á corrosão.....	11
resistência mecânica	12
rigidez	18

R

reação	
--------	--

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](#)