

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DO GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**O EFEITO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ
NAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS
DE COMPÓSITOS DE POLIÉSTER**

LINCONL ARAUJO TEIXEIRA

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. SANDRA MARIA DA LUZ

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**PUBLICAÇÃO: FGA.DM – 084A/2019
BRASÍLIA/DF: 08/2019**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DO GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

LINCONL ARAUJO TEIXEIRA

**O EFEITO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ
NAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS
DE COMPÓSITOS DE POLIÉSTER**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE DO GAMA E FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. SANDRA MARIA DA LUZ

BRASÍLIA/DF

2019

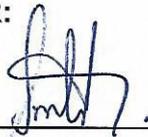
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DO GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA

"O EFEITO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ NAS
PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DE
COMPÓSITOS DE POLIÉSTER"

LINCONL ARAÚJO TEIXEIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE DO GAMA E
FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.

APROVADA POR:



Prof. Dra. Sandra Maria da Luz; FGA / UnB
(Orientador)



Prof. Dr. Daniel Monteiro Rosa; FT / UnB
(Membro Interno)



Prof. Dr. Cláudio Henrique Soares del Menezzi; FT / UnB
(Membro Externo)

Brasília / DF, 09 de agosto de 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

LINCONL ARAUJO TEIXEIRA

O efeito da modificação química das fibras de curauá nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de compósitos de poliéster, Distrito Federal, 2019. 95 f. (FGA/FT/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2019). Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Publicação FGA.DM 084A/2019. Faculdade UnB Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. POLIÉSTER

2. CURAUÁ

3. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

4. COMPÓSITOS

I. FGA/FT/UnB

II. Mestre (FGA.DM 084A/2019)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

TEIXEIRA, L. A. (2019). O efeito da modificação química das fibras de curauá nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de compósitos de poliéster. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Integridade da Engenharia, Publicação: FGA.DM 084A/2019, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, DF, 95 f.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Linconl Araujo Teixeira

TÍTULO: O efeito da modificação química das fibras de curauá nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de compósitos de poliéster.

GRAU: Mestre

ANO: 2019

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Linconl Araujo Teixeira

QSD 55 Lote 33 Apt 6/2 – Taguatinga Sul

CEP: 72020-550 Brasília, Distrito Federal – Brasil

linconl_araujo@hotmail.com

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais e irmãos.

“Até aqui nos ajudou o Senhor”.

(1 Samuel 7:12)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida. Por se fazer presente nos momentos mais difíceis e por permitir a conclusão de mais uma etapa da minha vida.

Aos meu pais, Lourinaldo e Edinamarca por todo amor, carinho, apoio, paciência e por sempre acreditarem em mim.

Aos meus irmãos, Lourinaldo Junior e Emilly pelo carinho e amizade.

À minha orientadora, professora Sandra Luz, pela oportunidade, paciência, apoio, incentivo e por se fazer presente em todas as etapas deste projeto.

Aos meus colegas de laboratório, em especial a professora Rosineide e Vilson por toda ajuda, paciência e pela amizade.

Aos meus amigos Yanne, Thiago e Maria pela amizade.

Ao professor Sandro Amico, da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), por disponibilizar o laboratório de materiais poliméricos (LAPOL) para realização dos ensaios mecânicos dos compósitos.

Ao aluno Jefferson Zeferino pelo auxílio na realização dos ensaios mecânicos.

À CAPES, pela bolsa concedida e todo apoio financeiro durante a realização deste projeto.

Ao DPG (Decanato de Pós-Graduação)/ UnB, pelo auxílio financeiro do projeto.

À FAPDF (Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal), pelo apoio financeiro e incentivo.

Aos professores da Universidade de Brasília por todo conhecimento transmitido.

RESUMO

LINCONL ARAUJO TEIXEIRA. O efeito da modificação química das fibras de curauá nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de compósitos de poliéster, Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) Faculdade UnB Gama/Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 09/08/2019, SANDRA MARIA DA LUZ.

A aplicação de fibras naturais como reforço de compósitos poliméricos requer uma investigação mais aprofundada sobre quais tratamentos são mais eficientes para melhorar a interação fibra/matriz, uma vez que, a qualidade do tratamento superficial pode melhorar as propriedades mecânicas dos materiais compósitos. Compósitos de poliéster, essencialmente hidrofóbico, podem apresentar incompatibilidade com a fibra hidrofílica. Neste contexto, diferentes tratamentos químicos foram aplicados às fibras de curauá, avaliando assim seus efeitos sobre as propriedades finais do material. A fibra de curauá (*Ananas erectifolius*) é extraída de uma planta típica da região amazônica, e vem sendo utilizada por setores da engenharia por apresentar um alto teor de celulose, baixa densidade e alta resistência mecânica. A resina poliéster é um polímero termofixo com grande número de ligações cruzadas que tornam esse polímero resistente mecanicamente mesmo a altas temperaturas. Portanto, o objetivo principal deste trabalho é avaliar o efeito que os tratamentos superficiais sobre as fibras de curauá nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de compósitos de poliéster. Os agentes de tratamento das fibras de curauá foram o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 10% (m/v), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 14% (m/v), NaOH 5% (m/v), KOH 10% (m/v) e silano 5% (m/v). As fibras tratadas e *in natura* foram caracterizadas por meio das análises térmicas, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Depois da obtenção das fibras tratadas, os compósitos reforçados com fibras 10% (m/v)/poliéster foram confeccionados pelo método *hand lay up*. Além disso, os compósitos foram analisados por meio de ensaios mecânicos de tração, flexão, impacto, análises térmicas e MEV. Todos os tratamentos aplicados às fibras de curauá foram capazes de causar modificações químicas na estrutura da fibra. Pois de uma forma geral, o mesmo padrão de remoção de lignina e hemicelulose foram detectados nas análises térmicas, DRX, FTIR e de caracterização química. Aliás, por meio da análise de DRX, pode-se observar também que houve um aumento do índice de cristalinidade das fibras tratadas. Por fim, a T_g do compósito curauá $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /poliéster

foi a maior entre todos os materiais. E o compósito de curauá silano/poliéster apresentou a maior estabilidade térmica entre os compósitos. Além disso, a inserção das fibras tratadas nos compósitos de poliéster, resultaram em melhores propriedades mecânicas de tração e flexão dos compósitos de fibras tratadas em relação aos compósitos de fibra *in natura*. Na análise das propriedades mecânicas (impacto) observou-se um aumento na resistência ao impacto dos compósitos de fibras tratadas em comparação a matriz pura.

Palavras-chave: Poliéster, Curauá, Tratamentos Superficiais, Compósitos.

ABSTRACT

The application of natural fibers as reinforcement of polymer composites requires further investigation into which treatments are most efficient to improve fiber/matrix interaction, since the quality of surface treatment can improve the mechanical properties of composite materials. Essentially hydrophobic polyester composites may be incompatible with the hydrophilic fiber. In this context, different chemical treatments were applied to the curacao fibers, thus evaluating their effects on the final properties of the material. Curaua (*Ananas erectifolius*) fiber is extracted from a typical plant in the Amazon region, and has been used by engineering sectors for its high cellulose content, low density and high mechanical strength. Polyester resin is a thermosetting polymer with a large number of crosslinks that makes this polymer mechanically resistant even at high temperatures. Therefore, the main objective of this work is to evaluate the effect that surface treatments on curacao fibers have on the morphological, thermal and mechanical properties of polyester composites. Curaua fiber treatment agents were 10% (w/v) Ba(OH)₂, 14% (w/v) Ca(OH)₂, 10% (w/v) KOH, 5% (w/v) NaOH, 10% (w/v) and 5% (w/v) silane. The treated and fresh fibers were characterized by thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). After obtaining the treated fibers, the 10% (w/v)/polyester fiber reinforced composites were made by the hand lay up method. In addition, the composites were analyzed by mechanical tests of tensile, flexural, impact, thermal analysis and SEM. All treatments applied to the curaua fibers were able to cause chemical modifications in the fiber structure. In general, the same pattern of lignin and hemicellulose removal were detected in thermal analysis, XRD, FTIR and chemical characterization. Incidentally, through XRD analysis, it can also be observed that there was an increase in the crystallinity index of the treated fibers. Finally, the T_g of Curaua Ca(OH)₂/polyester composite was the highest among all materials. And the curaua silane/polyester composite presented the highest thermal stability among the composites. In addition, the insertion of the treated fibers into the polyester composites resulted in better mechanical tensile and flexural properties of the treated fiber composites compared to *in natura* fiber composites. In the analysis of the mechanical properties (impact) an increase in the impact resistance of the treated fiber composites compared to the pure matrix was observed.

Keywords: Polyester, Curaua, Surface Treatments, Composites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática das microfibrilas de celulose, com suas regiões cristalinas e amorfas.....	25
Figura 2 – Representação esquemática dos componentes lignocelulósicos de uma fibra natural.....	27
Figura 3 - Reação esquemática da fibra de curauá tratada com hidróxido de sódio (NaOH).....	29
Figura 4 – Reação esquemática da fibra de curauá tratada com silano.....	30
Figura 5 - Reação esquemática mostrando a reação de cura do poliéster.....	33
Figura 6 - Representação esquemática do método <i>Vacuum Bag</i>	35
Figura 7 – Fluxograma de caracterização das fibras e compósitos.....	39
Figura 8 – A) Fibras após o tratamento químico; B) Fibras sendo desfibriladas; C) Fibras após serem desfibriladas.....	46
Figura 9 – Sequência esquemática da moldagem dos compósitos.....	47
Figura 10 – Processo de moldagem dos compósitos A) Distribuição das fibras, B) Fibras dispostas na fôrma; C) Degasagem da resina; D) Aplicação da resina sobre as fibras; E) Aplicação do filme Breather; F) Prensagem do compósito.....	47
Figura 11 — A) Compósito em processo de cura via vacuum bag; B) Compósito finalizado.....	48
Figura 12 – Dimensões do corpo de prova tração (valores em mm).....	49
Figura 13 - Dimensões do corpo de prova flexão (valores em mm).....	50

Figura 14 - Dimensões do corpo de prova impacto (valores em mm).....	51
Figura 15 - Micrografias das fibras de curauá com aumento de 500x: A) Fibra <i>In Natura</i> , B) Ba(OH) ₂ , C) Ca(OH) ₂ , D) KOH, E) NaOH, F) Silano.....	53
Figura 16 - Espectro de DRX das fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas.....	56
Figura 17 – Espectro de FTIR das fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas.....	58
Figura 18 – Curvas TGA e DTG para as fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas.....	60
Figura 19 – Curvas de tensão versus deformação dos compósitos de curauá tratados, não tratados e resina de poliéster pura.....	63
Figura 20 – Gráficos da análise de Dunnett poliéster puro-compósitos (A), compósitos de fibra tratadas-fibra <i>in natura</i> (B).....	65
Figura 21 – Gráficos da análise de Dunnett poliéster puro-compósitos (A), compósitos de fibra tratadas-fibra <i>in natura</i> (B).....	69
Figura 22 - Resistência ao Impacto Izod dos compósitos de curauá/poliéster.....	71
Figura 23 – Gráficos da análise de Dunnett poliéster puro-compósitos (A), compósitos de fibra tratadas-fibra <i>in natura</i> (B).....	72
Figura 24 – TG-DTG da resina de poliéster pura, dos compósitos de fibra <i>in natura</i> e tratadas.....	73
Figura 25 – Curvas DSC da resina de poliéster pura, dos compósitos de fibra <i>in natura</i> e tratadas.....	74
Figura 26 – Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de tração. Curauá <i>in natura</i> /poliéster (A-B), curauá Ba(OH) ₂ /poliéster (C-D), curauá Ca(OH) ₂ /poliéster (E-F), curauá KOH/poliéster (G-H), curauá NaOH/poliéster (I-J), curauá silano/poliéster (K-L).....	77
Figura 27 – Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de tração. Curauá KOH/poliéster (G-H), curauá NaOH/poliéster (I-J), curauá silano/poliéster (K-L).....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais.....	26
Tabela 2 – Rendimento após o tratamento químico e composição química das fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas.....	55
Tabela 3 - Índice de cristalinidade das fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas.....	57
Tabela 4 – Propriedades térmicas das fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas.....	61
Tabela 5 – Perda de massa das fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas.....	61
Tabela 6 – Propriedades mecânicas tração dos compósitos de curauá <i>in natura</i> , tratadas e resina.....	64
Tabela 7 – Propriedades mecânicas a flexão dos compósitos de curauá <i>in natura</i> , tratadas e resina.....	67
Tabela 8 - Propriedades térmicas TG-DTG da resina de poliéster pura, dos compósitos de fibra <i>in natura</i> e tratadas.....	74
Tabela 9 – Propriedades térmicas DSC da resina de poliéster pura, dos compósitos de fibra <i>in natura</i> e tratadas.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ba(OH)₂: Hidróxido de bário

Ca(OH)₂: Hidróxido de cálcio

KOH: Hidróxido de potássio

NaOH: Hidróxido de sódio

ASTM: American Society for Testing and Materials

CEAPAC: Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária, Santarém, Pará, Brasil

CP: Corpo de Prova

DRX: Difração de Raio-X

DSC: Calorimetria Diferencial Exploratória

DTG: Análise Termogravimétrica Derivada

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FGA: Faculdade do Gama

FT: Faculdade de Tecnologia

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA: Análise Termogravimétrica

UnB: Universidade de Brasília

LAPOL: Laboratório de Materiais Poliméricos

ANOVA: Análise de Variância

LISTA DE SÍMBOLOS

%m/m: Concentração percentual massa por massa

%m/v: Concentração percentual massa por volume

%v/v: Concentração percentual volume por volume

%X_c: Percentual de cristalinidade

ΔH: Variação de entalpia

°C: Grau Celsius (unidade de temperatura)

cm³: Centímetro cúbico (unidade de volume)

g: Grama

g/mol: Grama por mol (unidade de peso molecular)

GPa: Giga Pascal

h: Hora

H₂SO₄: Ácido sulfúrico

J: Joule

mg: Miligrama

min: Minuto

mL: Mililitro

mm: Milímetro

MPa: Mega Pascal

N: Nitrogênio

N₂: Gás nitrogênio

T_g: Temperatura de transição vítrea

KN: Quilo Newton

Rpm: Rotação por minuto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVO GERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 A FIBRA DE CURAUÁ NO CONTEXTO DA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS	21
2.2 A FIBRA DE CURAUÁ E SUA ESTRUTURA QUÍMICA	23
2.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE FIBRAS PARA SUA EFETIVA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS	28
2.4 O POLIÉSTER COMO MATRIZ EM COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS	30
2.5 INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DE COMPÓSITOS	36
3 METODOLOGIA	39
3.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS	39
3.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS DE CURAUÁ	40
3.2.1 TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE BÁRIO – Ba(OH) ₂	40
3.2.2 TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO – Ca(OH) ₂	40
3.2.3 TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO – KOH	40
3.2.4 TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO – NaOH	41
3.2.5 TRATAMENTO COM SILANO	41
3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ.....	41
3.3.1 TEOR LIGNINA.....	42
3.3.2 TEOR HOLOCELULOSE	42
3.3.3 TEOR DE ALFACELULOSE.....	43
3.4 DETERMINAÇÃO TEOR DE UMIDADE.....	43
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	44
3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	44
3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
3.8 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ E COMPÓSITOS POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).	45
3.9 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ	45

3.9.1 MOLDAGEM DOS COMPÓSITOS.....	45
3.9.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIO MECÂNICO.....	49
3.10 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ.....	49
3.10.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ	49
3.10.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR FLEXÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ	50
3.10.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR IMPACTO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ.....	50
3.11 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	51
3.12 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	52
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	56
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	58
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA) .	60
4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ	62
4.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR FLEXÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ	66
4.7 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR IMPACTO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ	70
4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	73
4.9 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	76
5 CONCLUSÕES	80
6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	81
Apêndice A: Análise Estatística.....	93

1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos são empregados nos mais diferentes setores econômicos da sociedade moderna, tornando-se parte integrante do cotidiano por possuir inúmeras vantagens e aplicações. Estruturalmente, os compósitos geralmente consistem na junção de dois ou mais materiais. Apesar disso, um dos grandes obstáculos enfrentados no desenvolvimento dos compósitos está na dificuldade de compatibilização de materiais de diferentes características físico-químicas.

A baixa adesão interfacial entre fibras naturais e os polímeros sintéticos é intrínseca pelas características hidrofílicas (fibras) e hidrofóbicas (polímero) que são incompatíveis.

Entre os métodos mais comuns de tratamentos superficiais pode-se destacar o tratamento com reagentes alcalinos. As soluções alcalinas são bastante eficientes na remoção superficial de graxas e gorduras, além de serem capazes de solubilizar porções amorfas (hemicelulose e lignina), modificando a cristalinidade da celulose. O processo de modificação química com os álcalis se dá por meio da quebra das ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose e dos demais componentes lignocelulósicos.

Diversos tratamentos alcalinos podem ser utilizados para tratar quimicamente as fibras naturais. O mais comum dos reagentes alcalinos utilizados na literatura é o hidróxido de sódio (NaOH) que atua com bastante eficiência na remoção de lignina [65]. Outro álcali bastante utilizado também é o hidróxido de potássio (KOH) por ser um reagente mais seletivo na remoção de hemicelulose.

Apesar disso, vários estudos apontam que tanto o tempo de reação dos produtos alcalinos em contato com a fibra quanto a concentração utilizada afetam diretamente no resultado do tratamento. Por isso, muitos autores utilizam outros tipos de reagentes alcalinos, com diferentes metodologias com o intuito de verificar alternativas ao NaOH e KOH. Entre esses outros reagentes alcalinos podem-se citar o hidróxido de bário $Ba(OH)_2$ e o hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$.

Além dos tratamentos alcalinos, outro reagente bastante eficaz é o silano. Também conhecidos como agentes de acoplamento, pois devido à presença do grupo alcóxi que é absorvida pela superfície da fibra, após a hidrólise do grupo OH das fibras

in natura, esse reagente atua com uma “cola”, fazendo uma ligação entre a fibra (polar) e o polímero (apolar).

Embora a resina poliéster apresente bons resultados mecânicos tanto em relação a sua resistência a tração quanto a flexão, ao mesmo tempo apresenta um comportamento de natureza frágil. Portanto, a adição de fibras naturais em compósitos poliméricos pode levar ao desenvolvimento de um material com melhores propriedades mecânicas e térmicas.

A melhora nas propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais tratadas, ocorre devido a remoção da parte amorfa das fibras. Esses constituintes vegetais impedem que o polímero venha a aderir a fibra de forma eficiente. Dessa forma, espera-se que após o processo de modificação das fibras, a interação fibra/matriz seja mais forte, contribuindo para que ocorra de forma mais eficaz a transmissão de qualquer tipo de estresse entre a matriz e as fibras naturais, contribuindo assim, para o desenvolvimento de compósitos poliméricos mais resistentes.

Em vista dos diversos métodos existentes ainda há dúvidas com relação ao comportamento térmico e mecânico de compósitos que utilizam poliéster reforçados com fibras de curauá. Entender como os vários processos de modificação química afetam cada um dos componentes pode contribuir para o desenvolvimento de um material que seja competitivo em relação aos compósitos reforçados com fibras sintéticas. Dado que tanto a fibra de curauá quanto a resina de poliéster apresentam boas propriedades quando analisados separadamente. Sabe-se que a fibra de curauá apresenta boas propriedades mecânicas, além de ser biodegradável e a resina poliéster é um polímero barato, de fácil manuseio e excelentes propriedades mecânicas. Portanto, este trabalho visa, avaliar o efeito que os tratamentos sobre as fibras de curauá causam nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de compósitos de poliéster.

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como objetivo avaliar o efeito que os tratamentos superficiais causam nas fibras de curauá e nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de compósitos de poliéster.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito que os tratamentos químicos com hidróxido de bário, cálcio, potássio, sódio e silano causam na estrutura das fibras de curauá, por meio de caracterização química, térmica e morfológica. Afim de se avaliar qual tratamento foi mais eficaz na remoção de constituintes amorfos.
- Analisar a influência das fibras de curauá tratadas nos compósitos de resina poliéster, por meio de caracterização mecânica, térmica e morfológica. Buscando-se analisar qual tratamento contribuiu para melhores propriedades dos compósitos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A FIBRA DE CURAUÁ NO CONTEXTO DA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS

Compósitos poliméricos reforçados com fibras têm sido amplamente utilizados nas áreas da Engenharia e Tecnologia em várias aplicações por apresentarem excelentes propriedades mecânicas e baixo peso estrutural [1]. Compósitos poliméricos reforçados com fibras são compostos basicamente por diferentes tipos de fibras e matrizes poliméricas. Os tipos de fibras podem ser divididos em duas classificações principais: fibras sintéticas/artificiais e fibras de origem vegetal/natural. De acordo com a literatura, o desempenho mecânico de compósitos reforçados com fibras sintéticas é superior quando é comparado a compósitos reforçados com fibras naturais [2]. Contudo, as fibras sintéticas, quando descartadas no meio ambiente, acarretam em grande impacto ambiental, por se tratar de um material de difícil degradação, além de serem produzidas a partir de combustíveis fósseis, fonte natural não renovável [3].

A luz de uma alternativa mais ecológica, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de substituir total ou parcialmente as fibras sintéticas em compósitos poliméricos, dependendo, obviamente, da aplicação a que esse compósito irá desempenhar. Dessa forma, as fibras naturais (sisal, curauá, juta, coco, entre outras) tornaram-se alvo de estudo de vários pesquisadores por se de um material biodegradável, com boas propriedades mecânicas e térmicas, não tóxico e com baixo custo em relação a fibra sintética [4].

Entre os vários compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, o recente progresso nas propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos reforçados com fibra de curauá despertou o interesse da indústria e engenharia sobre sua aplicabilidade nessas áreas. A fibra de curauá é extraída da planta de curauá (*Ananas erectifolius*), nativa da região norte do Brasil (Amazônia), e podem ser facilmente cultivadas em outras regiões de clima tropical. Os povos nativos da região norte já a conheciam e utilizavam para a fabricação de cordas, redes, entre outros produtos [5]. No Brasil, as fibras de curauá são produzidas principalmente no estado do Pará. E devido ao amplo escopo das aplicações das fibras de curauá, o governo paraense vem estimulando os agricultores locais a cultivarem a planta. Atualmente existe uma parceria com uma empresa do setor automobilístico que adquire as fibras

de curauá, que são cultivadas pelos pequenos agricultores para produzir partes do interior dos carros, como teto, painel e tapetes [6].

Além disso, entre as várias fibras naturais extraídas das folhas da planta (sisal, banana, abacá), as fibras de curauá estão entre as que possuem a maior porcentagem de celulose, que é o constituinte responsável pelo aumento das propriedades mecânicas da fibra, pois, é este componente que confere rigidez [7]. Sendo esse um dos motivos pelos quais a fibra é largamente usada como matéria-prima nas indústrias têxtil e automotiva, embalagens e fios. Aliás, a fibra de curauá desponta entre as outras fibras, por ser macia, resistente e inodora [8].

Há alguns anos, a Volkswagen do Brasil já utilizava a fibra em alguns modelos de carros. No caso, compósitos de matriz de polipropileno reforçado com fibras de curauá picado foram utilizados no teto e na parte interna do compartimento de bagagem de automóveis como o Fox e o Pólo [9]. Além disso, pesquisas mais acadêmicas também vêm sendo desenvolvidas para avaliar as propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de curauá. Os resultados obtidos até agora são bastante animadores, uma vez que as fibras de curauá apresentam uma alta resistência mecânica. Em outro estudo, compósitos reforçados com 30% e 40% em peso de fibras de curauá alinhados em matriz de poliéster apresentaram um substancial aumento nas propriedades globais relacionados ao impacto [10]. Em outra pesquisa com matriz polimérica de poliéster reforçado com 15% e 20 % em peso de fibras de curauá, as propriedades mecânicas relacionadas aos ensaios de tração e flexão mostraram aumento em cerca de 15% com a incorporação da fibra [11].

Castro *et al.* [8] em seu trabalho analisaram o efeito que as fibras de curauá causaram nas propriedades mecânicas do compósito de biopolietileno. Concluíram que as fibras de curauá aumentaram as propriedades mecânicas relacionadas a resistência à flexão e a resistência ao impacto dos compósitos de biopolietileno de alta densidade. Notou-se ainda que, a resistência à flexão e impacto foram maiores nos compósitos moldados por extrusão, mostrando que o tipo de processamento também interfere nas propriedades dos compósitos.

Em seu estudo, Borsoi *et al.* [12] avaliaram as propriedades de poliestireno injetado e reciclado em compósitos com 20% em peso de fibras de curauá. A adição

de fibras levou a um aumento na resistência à tração, módulo de elasticidade, rigidez e estabilidade térmica. Em outro trabalho também realizado por Borsoi *et al.* [13], onde também se estudou quais seriam os efeitos que as fibras de curauá junto a uma matriz de poliestireno expandido reciclado (EPS) causariam nas propriedades mecânicas desses compósitos. Como resultado, os compósitos mostraram-se com maior módulo e resistência à tração em comparação com a resina pura.

Vale ressaltar que em estudos sobre compósitos reforçados com fibras naturais, relataram-se que estes materiais estão sendo efetivamente usados pela indústria automobilística, até mesmo em outros setores como o aeroespacial e aeronáutica como partes internas de aeronaves e material divisório [14]-[15]. Contudo, torna-se necessário um estudo aprofundado sobre a influência da modificação química sobre a fibra de curauá atuando como reforço de materiais compósitos com função estrutural, pois, em decorrência de suas boas propriedades mecânicas, ambientais e econômicas elas têm potencial, uma vez que compósitos reforçados com fibra de curauá já estão sendo aplicados nas mais diversas áreas.

2.2 A FIBRA DE CURAUÁ E SUA ESTRUTURA QUÍMICA

Existe apenas uma espécie de curauá, no entanto, existem cinco variedades. As variedades mais comuns são as "brancas" de folhas verdes e a "roxa", com folhas roxo-avermelhadas. As fibras da variedade roxa mostraram desempenho mecânico superior em relação à variedade branca, porém a variedade branca é a mais cultivada por motivos agrônômicos [6]-[16].

A primeira safra de curauá ocorre após um ano de plantio e o número de folhas colhidas normalmente varia de 7 a 20 unidades por planta, dependendo da disponibilidade de folhas maduras que chegam ao comprimento médio de 1,5 m [17]. Com um rendimento anual que varia entre 496-1389 kg/ha do primeiro ao terceiro ano após o plantio, uma folha da planta de curauá pesa cerca de 100 g e produz cerca de 7 a 10% de fibra seca. E para que a planta cresça de forma a se obter o máximo possível de folhas deve-se tomar o cuidado com o plantio no campo que deve ter espaçamento de $0,8 \times 0,5$ m entre as plantas [18].

O intervalo de colheita varia de 3 a 4 meses durante um período de 5 ou 6 anos, o que corresponde ao ciclo de vida da planta, mas pode ser excedido dependendo do sistema de produção e do cuidado no cultivo e em um intervalo de três anos. A planta oferece em média doze colheitas, sendo as três últimas as mais abundantes, pois representam a colheita da planta-mãe e também das plantas-filha que são brotos que crescem a partir das plantas mais antigas (planta-mãe) e que são deixadas juntas para aumentar a produtividade [6]-[19]. Essa grande flexibilidade nos intervalos de colheita, permite que as folhas permaneçam maduras sem se degradarem por um longo período de tempo. Dessa forma, a curauá torna-se uma grande fonte de recurso renovável para ser aplicado na engenharia.

O método de extração das fibras envolve várias etapas. A primeira parte se dá nos campos de cultivo, onde o agricultor de forma manual, puxa as folhas da planta. A segunda etapa é o processo de decorticação, que com o auxílio de decortificador as folhas são inseridas nesse equipamento. É nessa etapa que ocorre a separação das fibras de outros componentes da folha como a mucilagem (composto utilizado como ração para animais, como fertilizante orgânico e até mesmo em produtos farmacêuticos) e soro (que é utilizado como fertilizante líquido em plantações de curauá). Após a etapa de decorticação, segue-se para a terceira etapa, que consiste na lavagem e secagem das fibras, as fibras são lavadas em tanques contendo apenas água e secas ao ar por dois ou três dias. Há o cuidado de proteger as fibras contra a ação da chuva, para evitar a presença indesejada de fungos e posterior deterioração. É nessa etapa também que ocorre a total remoção de mucilagem pelo processo de batimento das fibras [16]-[20]- [21].

Outro fator que está intrinsecamente ligado a fibra de curauá é a sua composição química, que por se tratar de uma fibra vegetal, pode sofrer variação de sua estrutura química. Dependendo do modo de cultivo da planta, idade da planta, constituintes do solo e condições climáticas, a composição dos componentes lignocelulósicos pode variar [22]. Como outras fibras naturais, a fibra de curauá também é constituída principalmente de celulose (65%), lignina (7,3%), hemicelulose (15%), umidade (15%) e outros componentes inorgânicos [23].

A celulose é um polímero que despertou a atenção da comunidade científica por apresentar características excepcionais referente a sua alta rigidez [24]. Em

diversos materiais, a celulose vem sendo incorporada por conferir melhores propriedades mecânicas e biodegradabilidade, como: nano sensores, adesivos, máscaras, curativos e roupas [25]. As matérias-primas para a fabricação de celulose são oriundas de uma fonte renovável, consideradas inesgotáveis, pois é um componente que pode ser extraído da madeira, plantas (fibras), biomassa e até mesmo microrganismos [26].

Na natureza, as cadeias de celulose são ordenadas de uma maneira que formam microfibrilas compactas, por meio das ligações intramoleculares de hidrogênio, sendo as ligações de hidrogênio e as ligações de Van der Waals, responsáveis pelo alinhamento das macromoléculas de celulose, conseqüentemente, forma-se uma estrutura altamente ordenada, as regiões cristalinas. Além disso, as ligações de hidrogênio são responsáveis por tornar as estruturas cristalinas completamente insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos, enquanto isso, moléculas com arranjo menos ordenado constituem a região amorfa [27]. Na Figura 1, são ilustradas essas regiões cristalinas e amorfas.

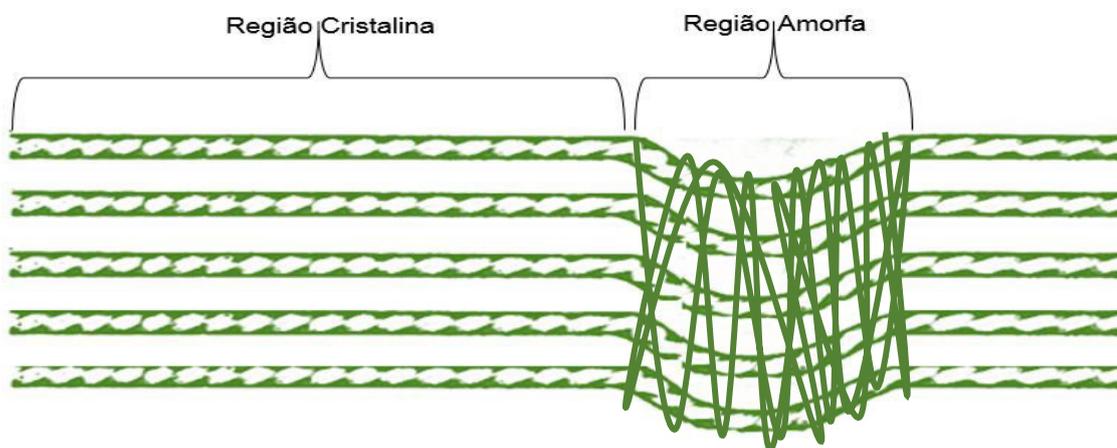


Figura 1 – Representação esquemática das microfibrilas de celulose, com suas regiões cristalinas e amorfas.

A região cristalina é a parte da fibra que regula as propriedades físicas das fibras naturais, sendo esta região responsável pela resistência à tração e propriedades mecânicas de uma fibra [28]. A seguir na Tabela 1, é apresentado um comparativo das propriedades mecânicas entre algumas fibras naturais.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais [16]-[29].

Fibra	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Curauá	620	41,7
Juta	349	20
Sisal	344	30
Coco	83	6
Piaçava	61	1,8

Com base nos dados apresentados na Tabela 1, as fibras podem ser divididas em dois grupos diferentes: as fibras com alto e baixo desempenho mecânico. As fibras de curauá, sisal e juta podem ser classificadas como fibras de alto desempenho mecânico, enquanto que as fibras de coco e piaçava como fibras de baixo desempenho mecânico. É notável que a fibra de curauá, apresentou os melhores valores de propriedades mecânicas, resistência a tração de 620 MPa e módulo de elasticidade de 41,7 GPa. De acordo com Fuqua [30], o alto desempenho mecânico da fibra de curauá é atribuído a sua composição química, que em sua maioria é constituída de celulose (65%), que conforme dito anteriormente, é o componente que confere resistência à fibra.

Além da celulose, as fibras vegetais são constituídas de outros polímeros naturais, a hemicelulose e a lignina. A hemicelulose é um polímero ramificado puramente amorfo com pouca resistência, em comparação com a celulose e sua estrutura varia dependendo do tipo de planta [31]. São altamente hidrofílicas, pois, têm uma estrutura mais amorfa que a celulose, o que as tornam mais higroscópicas, ou seja, atraem moléculas de água com mais facilidade e são consideravelmente mais solúveis, visto que em solução alcalina e em meio ácido, estas são facilmente hidrolisadas [32]. Geralmente, estão localizadas na interface entre a celulose e a lignina. A Figura 2, esquematiza os componentes lignocelulósicos de uma fibra natural.

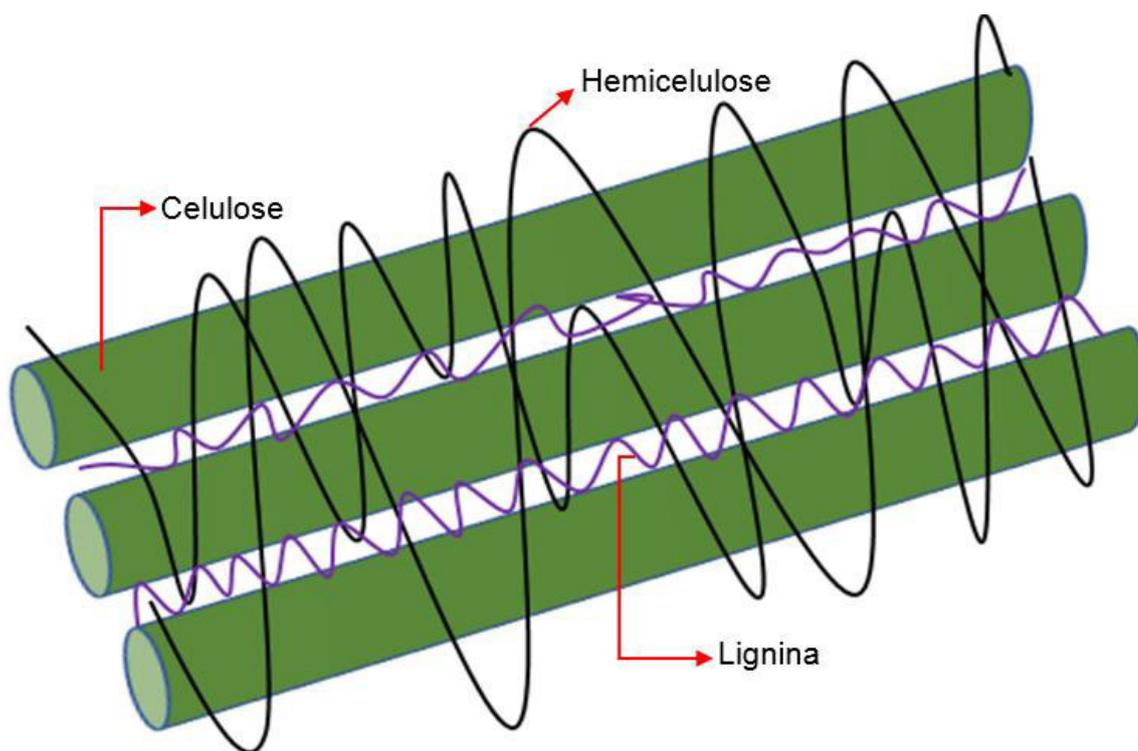


Figura 2 – Representação esquemática da distribuição dos componentes lignocelulósicos em uma fibra natural.

Já a lignina, é o terceiro polímero natural em proporção de componentes que compõe um material lignocelulósico, é altamente significativo, visto que, confere estabilidade a parede celular enquanto serve como agente ligante, mantendo as células individuais juntas [33]. Ao contrário da celulose e das hemiceluloses que são à base de carboidratos, a lignina é uma molécula altamente reticulada, amorfa e contendo estruturas aromáticas em combinação com cadeias alifáticas [34].

Enfim, as fibras vegetais têm estruturas consideravelmente complexas, formadas por uma ampla variedade de compostos orgânicos como a celulose, lignina, hemicelulose, entre outros [35]. Cada processo de modificação química resulta em remoção ou perda de componentes que poderão levar à uma maior hidrofobicidade da fibra, bem como há um aumento da rugosidade. Por isso, suas propriedades têm que ser melhor investigadas, pois essas modificações podem trazer melhorias em relação as propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais.

2.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE FIBRAS PARA SUA EFETIVA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS

As fibras naturais como reforço em compósitos poliméricos são usadas principalmente como materiais que têm propriedades estruturais limitadas a uso como ao reforço de componentes não estruturais, sendo utilizadas em forros para interiores automotivos, enchimento para isolamento acústico, materiais divisórios e embalagens eletrônicas [36]. Essa baixa aplicabilidade de materiais compósitos reforçados com fibras naturais como um material estrutural é atribuída a algumas desvantagens como uma fraca compatibilidade entre as fibras e a matriz polimérica. Em consequência disso, há baixa capacidade de transferir o estresse submetido a matriz polimérica para as fibras, reduzindo assim suas propriedades mecânicas drasticamente [37]. Além disso, as fibras tem uma alta capacidade de absorção de umidade, o que pode vir a desenvolver pontos de fraturas no compósito, isso pode ocorrer no caso da fibra dentro da matriz tentar absorver água, vindo a romper as ligações de hidrogênio entre a fibra e a matriz ou entre as próprias fibras [38].

Portanto, torna-se necessário, que as fibras sejam submetidas a tratamentos superficiais, sendo que essa é uma alternativa frequentemente usada para melhorar o desempenho mecânico de compósitos reforçados com fibras naturais, suprimindo essa lacuna em relação a compatibilidade entre fibras hidrofílicas e matrizes hidrofóbicas [39]. Deste modo, a interface entre fibra/matriz é um fator crucial da estabilidade de um compósito. A adesão permite a transferência de carga entre os componentes e isso se dá por meio de interações intermoleculares entre os grupos químicos na superfície da fibra que se ligam aos grupos químicos presentes na matriz polimérica [40]. Existem inúmeras técnicas que podem ser aplicadas para que ocorra o processo de modificação nas fibras naturais, e esses processos podem ser tanto físicos quanto químicos [41]. Nos tratamentos físicos (exemplos: alongamento, termoterapia, e descarga elétrica) não ocorre a alteração da composição química da fibra, apenas as suas propriedades estruturais e a superfície da fibra sofrem modificação [42]. Entre os métodos químicos comumente usados para modificação da superfície da fibra estão a alcalinização, acetilação, benzoilação, tratamento com silano, entre outros [43].

O tratamento alcalino, comumente chamado de mercerização, é o método mais popular utilizado em tratamentos superficiais de fibras naturais. Neste tratamento

químico, deve-se levar em consideração uma variedade de parâmetros como o tipo e concentração da solução alcalina, temperatura operacional e tempo de tratamento. Todos esses parâmetros interferem nas propriedades da fibra tratada [33]. Os tratamentos alcalinos são capazes de reduzir o diâmetro da fibra, além de remover impurezas (ceras e óleos) que cobrem sua superfície. Ademais, o processo de mercerização também é capaz de remover componentes amorfos (hemicelulose e lignina), visto que, esses componentes inibem a boa compatibilidade entre fibra/matriz, além de causar instabilidade térmica nas fibras naturais [44].

Além disso, os tratamentos alcalinos podem levar o desenvolvimento de uma topografia rugosa (áspera) sobre a superfície das fibras tratadas, além de contribuírem com o aumento do número de celulose (cristalina) exposta na superfície da fibra [39]-[43]. A reação que ocorre durante o tratamento com álcali é mostrada na Figura 3.

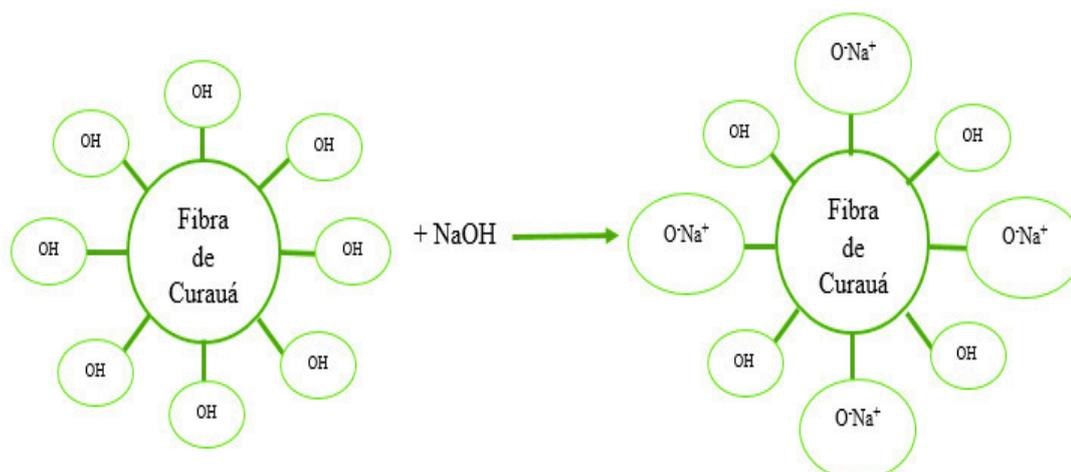


Figura 3 – Reação esquemática da fibra de curauá tratada com hidróxido de sódio (NaOH).

Na literatura, encontra-se muitos reagentes alcalinos utilizados no tratamento superficial de fibras vegetais. O mais empregado é o hidróxido de sódio (NaOH), seguido de outros reagentes, como o hidróxido de bário - $Ba(OH)_2$, hidróxido de cálcio - $Ca(OH)_2$ e hidróxido de potássio (KOH).

Diferentes tratamentos resultam em remoção de diferentes componentes, bem como mudanças na topografia da superfície da fibra. A modificação química com o agente silano é um outro tratamento que apresenta uma reação completamente diferente quando entra em contato com uma fibra natural. Diferentemente dos

reagentes alcalinos, que agem com um reagente dissolvidor, o silano é utilizado como um agente de acoplamento permitindo que as fibras venham a aderir a uma matriz polimérica. O silano atua reduzindo os grupos hidroxilas (OH) presentes nas fibras naturais, pois, na presença de umidade, o grupo alcóxi presente no silano, é hidrolisável levando a formação dos silanóis.

O grupo silanóis reagem quando entram em contato com o grupo hidroxila da fibra, formando ligações covalentes estáveis à parede celular que são absorvidas quimicamente pela superfície da fibra, dessa forma, as cadeias de hidrocarbonetos fornecidas pela aplicação de silano restringem o inchamento da fibra criando uma rede reticulada devido às ligações covalentes entre fibra/matriz [45]. A reação química que ocorre durante o tratamento com agentes silano é mostrada na Figura 4:

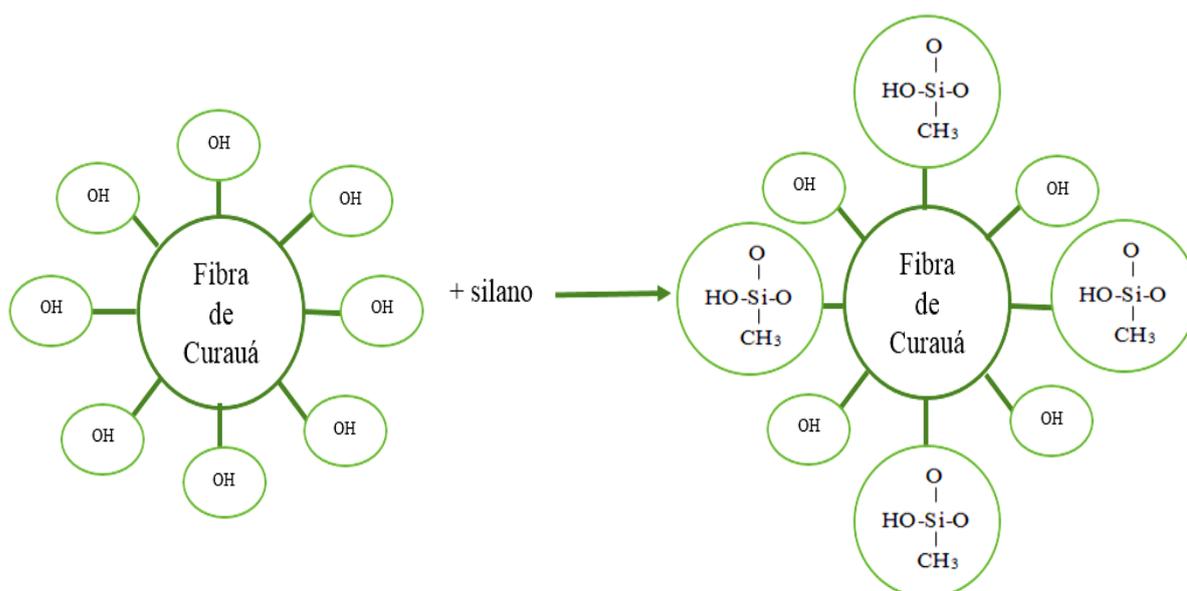


Figura 4 – Reação esquemática da fibra de curauá tratada com silano.

2.4 O POLIÉSTER COMO MATRIZ EM COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

Na literatura científica, diversos trabalhos relatam o uso da resina poliéster como matriz polimérica reforçada por fibras naturais. De um modo geral, essas pesquisas avaliam os efeitos que as fibras naturais causam nas propriedades desse

novo material desenvolvido. É notável que a inserção das fibras naturais à resina poliéster resulta em propriedades mecânicas mais elevadas quando se faz uma comparativo com a matriz pura [46]. Esse aumento observado nas propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos termofixos é atribuído ao fato de que as fibras carregam efetivamente a carga aplicada e distribuem dentro da matriz, diminuindo a natureza frágil da matriz [47].

Menciona-se ainda que compósitos de poliéster reforçados com fibras naturais possuem uma menor densidade, um módulo de elasticidade similar a compósitos de fibra de vidro. Entretanto, possui uma menor resistência ao impacto em comparação com compósitos de fibra de vidro [48]. Devido a sua importância e suas aplicações, os compósitos devem ser projetados para que possuam alta rigidez e que as relações força-peso sejam governadas por esse critério [49]. Mesmo os compósitos de fibras naturais apresentando propriedades equivalentes a compósitos de fibras sintéticas, esse nível de desempenho ainda não é o suficiente para torná-los capazes de competir com os atuais compósitos reforçados com fibras sintéticas em componentes estruturais.

Abilash *et al.*[50], em sua pesquisa, desenvolveram um compósito a partir da combinação da fibra de bambu com uma matriz de poliéster. Os autores afirmam que esses compósitos podem competir com compósitos de material sintético em termos de propriedades mecânicas. No entanto, para que os compósitos reforçados com fibras naturais possam competir com os compósitos de fibras sintéticas em relação as suas propriedades mecânicas, deve-se levar em conta dois aspectos, o comprimento (curto, longo) e a orientação das fibras. Pois, conforme afirmam os autores, os melhores resultados mecânicos são obtidos quando a orientação da fibra é paralela à direção de carregamento.

A resina poliéster é largamente usada no setor automotivo, principalmente a do tipo insaturado, uma vez que, essa resina cura de forma rápida, saindo do estado líquido para o sólido em apenas alguns minutos. Nas décadas de 1930 e 1940, Henry Ford (fundador da *Ford Motor Company*) defendia fortemente o uso de materiais naturais como parte integrante dos veículos produzidos em sua empresa. Chegou até a produzir compósitos de resina de soja reforçado com fibra de cânhamo, mas devido ao longo tempo de cura do material e a dificuldade na moldagem das peças, o projeto

foi descartado [51]. Superado o problema do tempo de cura enfrentado por Henry Ford, atualmente os desafios são outros, pois, embora compósitos de poliéster reforçados com fibras naturais oferecem peças com muitos benefícios em comparação a algumas fibras sintéticas, muitos desafios devem ser considerados antes da aplicação na engenharia. Dentre os desafios, pode-se citar a homogeneização das fibras, o grau de polimerização, a cristalização, a adesão entre a fibra e a matriz, repelência à umidade.

A resina poliéster, polímero termofixo, é aplicada como matriz que juntamente com fibras sintéticas desenvolve-se compósitos (peças) que são utilizados em barcos, carros, bancadas, painéis ou como material de revestimento [52]. A produção de materiais em poliéster é rentável porque exige custos de instalação mínimos, pode ser facilmente moldada em diferentes formas e as propriedades físicas podem ser adaptadas a aplicações específicas [53].

Resinas termofixas apresentam uma característica que quando são aquecidas (calor) por meio de um catalisador ou acelerador, dá-se o início do processo de cura do polímero por meio do estabelecimento de ligações cruzadas (*cross-links*). Essa reação converte a resina de baixa viscosidade a um polímero termofixo tridimensional [53]. Diferentemente das resinas termoplásticas que na presença de calor amolecem. Com as resinas termofixas ocorre o oposto, sendo que a medida que a temperatura aumenta as propriedades das resinas termofixas aumentam, entretanto, isso só acontece até uma determinada temperatura, pois passando do limite dessa temperatura a resina começa a degradar [52].

As unidades poliméricas do poliéster são interligadas por grupos éster. A cadeia principal do poliéster contém ligações $C = C$, sendo que são essas ligações que permitem as ligações cruzadas ou reticulação. Quando as ligações $C = C$ entram em contato com o grupo vinílico inicia-se o processo de reticulação da resina de poliéster. Deve-se notar que a ligação $C = C$ não participa da reação de condensação que resulta na unidade do monômero de poliéster, somente nas ligações cruzadas [54]. Um esquema da reação de cura do poliéster é mostrado na Figura 5.

O sistema de cura para a resina geralmente consiste em um catalisador ou em um acelerador. Na ausência do acelerador, a resina com catalisador pode ser curada a quente, enquanto na presença de acelerador, o processo é a frio [53].

Um grande desafio relacionado aos materiais compósitos está associado ao custo e processo de fabricação, que deve ser realizado minimizando os defeitos microestruturais, almejando alta integridade estrutural do material, prolongando assim, a sua vida útil. Entre as mais diversas opções de fabricação de materiais compósitos, vale destacar o método *wet lay-up* que é um processo de fabricação de materiais compósitos que apresenta algumas vantagens, tais como, baixo custo das matérias-primas, custo mínimo de ferramentas e facilidade de aplicação. Devido a essas características esse método vem sendo amplamente utilizado nos mais diversos setores da indústria, devido à facilidade de processamento. Durante o procedimento de impregnação do tecido fibroso, normalmente, utiliza-se rolos com o intuito de espalhar de forma homogênea a matriz polimérica, garantindo que toda a peça fibrosa seja molhada, além de remover possíveis bolsas de ar que possam estar presas na manta [55]. Contudo, durante o processo de fabricação, um alto conteúdo de vazios forma-se entre as fibras e apenas os rolos não são capazes de remover todos os espaços vazios, o que leva a esses materiais a apresentarem baixas propriedades mecânicas.

Uma outra técnica que pode ser aplicada após o processo *wet lay up*, que é capaz de remover os espaços vazios é o método *vacuum bag*. Nesse método, consegue-se desenvolver compósitos (peças) de melhor qualidade sob vácuo [56].

Pelo método *vacuum bag* os compósitos são curados dentro de uma bolsa a vácuo, sendo compactados apenas pelo diferencial de pressão atmosférica, visto que, durante a aplicação do vácuo dentro da bolsa, ocorre a evacuação da maior parte do ar existente dentro da camada do compósito [57]. Essa característica distinta, juntamente com vários arranjos de ensacamento e modificações no ciclo de cura, permitem a fabricação de peças com menor número de defeitos e com alta qualidade microestrutural. No entanto, a falta de pressão durante o processamento torna os compósitos curados por esse método mais suscetíveis à porosidade superficial [55].

Diferentemente do processo de cura em autoclave, o *vacuum bag*, pode produzir peças com dimensões mais precisas e com melhor integridade microestrutural, além do desempenho mecânico (por compactação) ser derivado exclusivamente pelo diferencial de pressão [56]. Aliás, o *vacuum bag* representa um passo significativo em direção a fabricação de compósitos de alto desempenho fora da fabricação por autoclave. Visto que, o processo de fabricação de compósitos pelo método de autoclave possui algumas limitações como o alto custo da fabricação de compósitos estruturais, devido a despesas operacionais associadas a autoclave [58]. Apesar disso, é necessário identificar as melhores opções de fabricação e processamento, sendo que no processo de fabricação de materiais compósitos há muitas variáveis envolvidas, pois em muitos casos, o valor incorporado da peça muitas vezes justifica os investimentos na confecção dos materiais [59].

A fabricação de compósitos por meio do método *vacuum bag* resulta em compósitos com menos defeitos e particularmente com menos porosidade em relação a autoclave que conforme dito anteriormente, durante o processo de cura da matriz polimérica, a quantidade de vazio pode ser controlada/eliminada quando o ar dentro da bolsa é evacuado [59]. A seguir, a Figura 6 representa o processo de montagem do método *Vacuum Bag*.

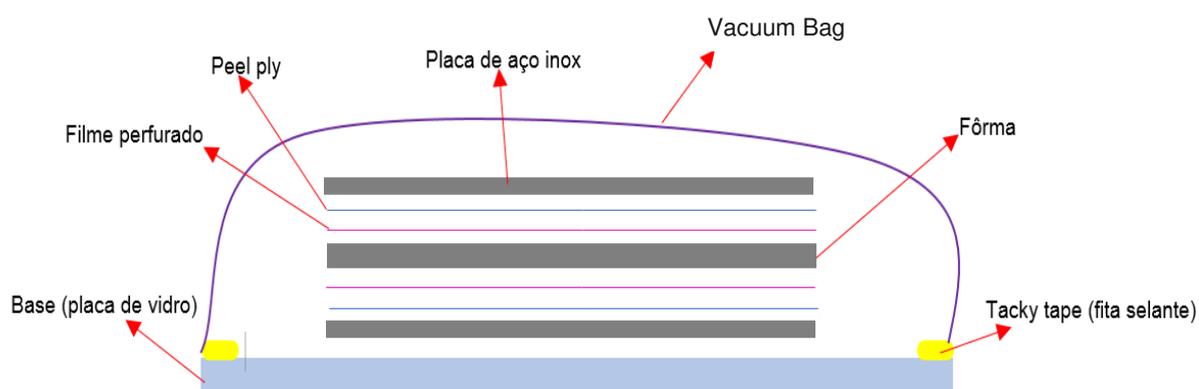


Figura 6 – Representação esquemática do método *Vacuum Bag*.

2.5 INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DE COMPÓSITOS

Várias técnicas têm sido relatadas na literatura para melhorar efetivamente as propriedades globais das fibras naturais, conseqüentemente, espera-se melhorar as propriedades globais dos compósitos. Por isso, é essencial que ocorra a modificação superficial das fibras naturais e com o auxílio de alguns tratamentos químicos com álcali, silano, entre outros, torna-se mais fácil chegar nesse objeto. Pois, durante o tratamento químico, a modificação da superfície é geralmente alcançada por diferentes níveis de concentração e variados tempos de imersão das fibras naturais em soluções químicas.

A seguir, relata-se o tipo de influência que os mais diversos tratamentos químicos com Ba(OH)_2 , Ca(OH)_2 , KOH, NaOH e com agente silano causaram na estrutura química das fibras vegetais e a influência dessas modificações nas propriedades dos compósitos poliméricos reforçados com essas fibras tratadas.

A utilização do Ba(OH)_2 como uma técnica de tratamento superficial de fibras naturais, até o momento, é algo totalmente novo, sendo encontrado poucos estudos referente a utilização utilizando este produto químico. Thiyagarajann *et al.*[60] investigaram o efeito que o carbonato de sódio e o hidróxido de bário causariam nas propriedades mecânicas das fibras de banana como reforço de uma matriz polimérica de resina epóxi. Neste trabalho concluíram que a resistência à flexão dos compósitos de fibra de banana tratado com Ba(OH)_2 10% (m/v) foi a mais alta em relação aos compósitos de fibras *in natura*. Além disso, as fibras tratadas com Ba(OH)_2 apresentaram menor porcentagem de absorção de umidade em comparação aos compósitos de fibras tratadas com carbonato de sódio e compósitos de fibra *in natura*. Os autores reportam que como houve bons resultados mecânicos (flexão) e a porcentagem de umidade diminuiu, o Ba(OH)_2 foi mais seletivo a hemicelulose pois este componente é o responsável tanto por absorver umidade quanto por impedir que a matriz polimérica venha a aderir a fibra. Além disso, Valášek *et al.* [61] afirmam que por se tratar de um álcali o processo de reação química será basicamente o mesmo de outros álcalis, onde o reagente ao entrar em contato com o grupo hidroxila das fibras, removerá grande parte desses grupos, promovendo melhores propriedades as fibras tratadas.

Já a utilização do Ca(OH)_2 como reagente para tratamento superficial de fibras naturais vem aumentando, pois este álcali em comparação com outros álcalis é mais barato além de ser mais seletivo na remoção dos grupos acetila da hemicelulose [62]. Mayandi *et al.*[63] em seu estudo onde trataram as fibras de uva com Ca(OH)_2 10% (m/v) relatam que a estabilidade térmica tanto das fibras tratadas quanto dos compósitos aumentaram após o tratamento aplicado, além disso, houve um aumento significativo nas propriedades mecânicas (impacto) dos compósitos de fibras tratadas. Ainda de acordo com o autor essa elevação tanto das propriedades térmicas quanto mecânicas (impacto) se deu pela remoção das partes amorfas que compõem as fibras vegetais, uma vez que, estes componentes lignocelulósicos são responsáveis por causar instabilidade térmica.

A literatura científica também relata o uso do KOH como um reagente químico mais seletivo a solubilização da hemicelulose. Pois, este produto químico quando entra em contato com os grupos ácidos alifáticos encontrados na estrutura química da hemicelulose na forma dos seus ésteres com glicerol (gordura e óleo) ou com álcoois (ceras), promovem a remoção desses grupos por meio de sua solubilização, dessa forma, ocorre o aumento do índice de cristalinidade (celulose cristalina), das fibras naturais tratadas, sendo essa celulose cristalina a responsável por conferir rigidez a fibras vegetais [64].

Já o NaOH é o álcali mais utilizado e mais efetivo no processo deslignificação uma vez que esse reagente atua rompendo as interações que existem entre a estrutura da lignina com a celulose, pois no processo de reação química o NaOH age quebrando as ligações dos grupos hidrofílicos (OH), o que resulta na dissolução da lignina e hemicelulose [65]. Em seu estudo, Kabir *et al.*[66] analisaram o efeito que diferentes concentrações causariam estrutura química da fibra de cânhamo e descobriram que a maior concentração a de 10% NaOH (m/v) foi a que de forma mais eficaz removeu lignina em comparação com as outras concentrações que foram de 0%, 4%, 6%, 8 % NaOH (m/v). Além disso outros autores atribuem essa eficácia na remoção de lignina ao fato que os íons provenientes do NaOH serem capazes de quebrar as ligações de hidrogênio provocando uma separação entres os componentes amorfos, pois quando em contato com as fibras naturais o NaOH causa o inchamento das fibras facilitando assim o acesso do reagente na sua estrutura molecular [67].

Uma alternativa aos tratamentos alcalinos que vem ganhando destaque são os tratamentos com agente silano. É uma técnica que age diferente dos reagentes alcalinos, pois atua como agente de compatibilização [68]. Sreekumar *et al.* [69] estudaram o efeito que a modificação química causaria nas propriedades mecânicas de compósitos de poliéster reforçados com fibra de sisal. As fibras foram tratadas com agente silano e os resultados mostraram uma melhor ligação interfacial entre reforço/matriz e em relação as propriedades mecânicas a resistência à tração e à flexão aumentaram em 36% e 25% respectivamente, para os compósitos de fibras tratados com agente silano quando comparadas com os compósitos de fibras *in natura*. De acordo com os autores esse aumento das propriedades mecânicas é atribuído as ligações que ocorrem entre os grupos pertencentes ao silano que se ligam ao grupo OH das fibras formando assim ligações covalentes à parede celular que são absorvidas quimicamente pela superfície das fibras, dessa forma a resina poliéster aderiu a fibra de forma mais eficiente.

Por fim, existem diversos estudos que relatam melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de seus compósitos após a inserção de fibras naturais tratadas, e uma gama de condições podem levar a bons resultados, tais como o tempo de tratamento, a concentração utilizada, tipo de reagente, o tipo da fibra e até mesmo a própria matriz polimérica, são fatores que contribuem para se obter os melhores resultados mecânicos possíveis.

3 METODOLOGIA

3.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS

As fibras de curauá utilizadas nessa pesquisa são provenientes da cidade de Santarém – PARÁ e foram cedidas pela CEAPAC – Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária. As fibras foram disponibilizadas *in natura* e longas, com um comprimento médio de 80 cm. A resina de poliéster AZ 14.0 da marca *E-composites* foi utilizada como matriz polimérica, juntamente com o acelerador *Demelox* 14.0 da marca DML Produtos Químicos. O fluxograma mostrado na Figura 7 resume a parte experimental desse trabalho, desde os diferentes reagentes usados em cada proposta de modificação química, bem como as análises das fibras e dos compósitos.

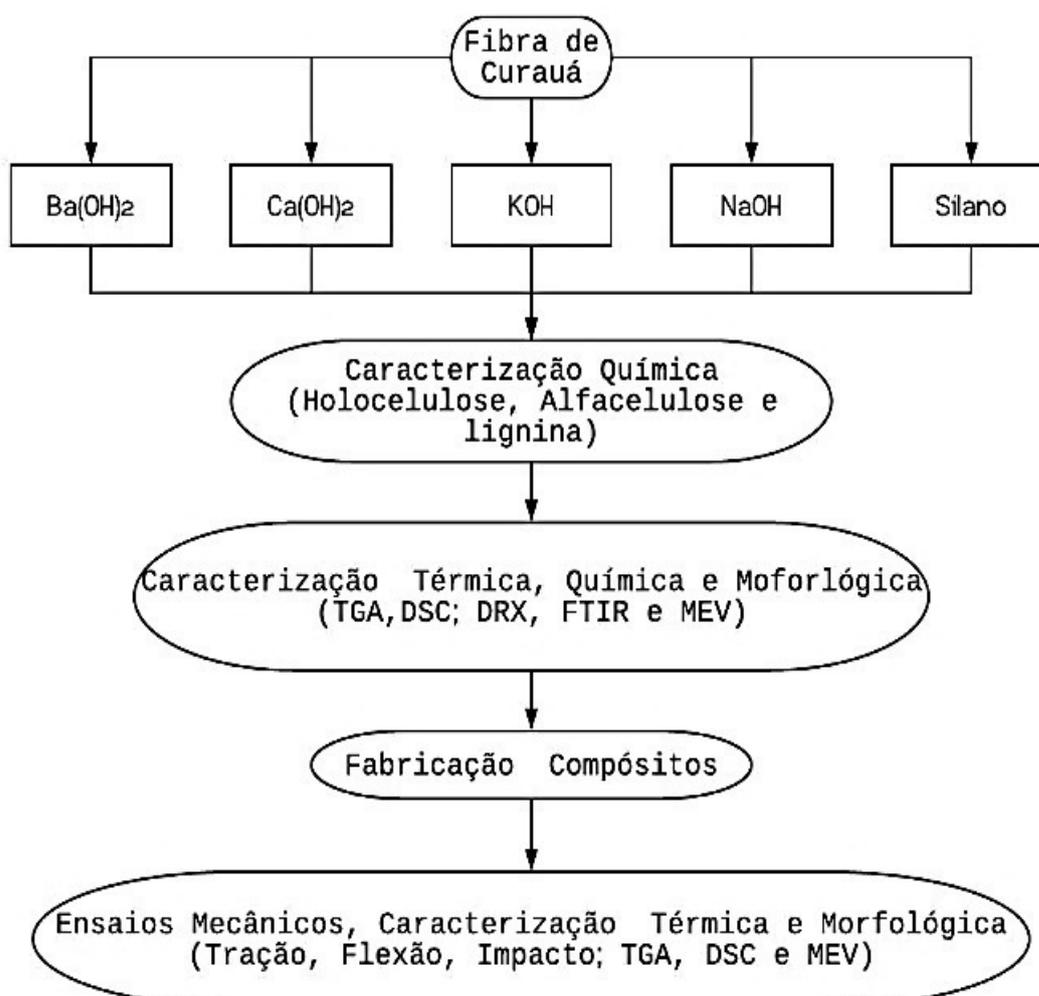


Figura 7 - Fluxograma de caracterização das fibras e compósitos.

3.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS DE CURAUÁ

Inicialmente, as fibras de curauá *in natura* foram cortadas com 6–8 cm de comprimento para serem submetidas aos tratamentos químicos e posterior fabricação dos compósitos. O rendimento de cada tratamento foi calculado pela Equação 0.

$$R(\%) = \frac{M_i - M_s}{100} \times 100 \quad (0)$$

Onde M_i é a massa inicial, M_s é a massa após o tratamento e seca.

3.2.1 TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE BÁRIO – $\text{Ba}(\text{OH})_2$

As fibras foram imersas em uma solução de hidróxido de bário - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ com uma concentração de 10% (m/v). As fibras foram mercerizadas na solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ na proporção de 10:1 (solução: fibra) em temperatura ambiente por 48 h. Em seguida, as fibras foram lavadas com água destilada, para remoção do excesso de hidróxido de bário, até a neutralização do pH (utilizou-se papel de pH, para verificar a neutralidade). Logo depois, as fibras foram secas em temperatura ambiente por 120 h [60].

3.2.2 TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO – $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Neste tratamento, primeiramente, as fibras foram dispostas em um béquer com água destilada por 3 h. Em seguida, foi realizada a secagem das fibras à temperatura ambiente até que estivessem completamente secas. Posteriormente, as fibras foram imersas em uma solução de hidróxido de cálcio - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com uma concentração de 14% (m/v). As fibras foram imersas na solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na proporção de 10:1 (solução: fibra) a uma temperatura de 70 °C durante 4 h e com agitação manual. Após o tempo de reação, as fibras foram lavadas com água destilada até a neutralização do pH e secas em temperatura ambiente durante 120 h [115].

3.2.3 TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO – KOH

Inicialmente, as fibras foram submersas em água destilada na proporção de 10:1 (água/fibra) por 1 h à temperatura ambiente e depois filtradas. Em seguida as fibras foram imersas em uma solução de hidróxido de potássio - KOH com uma concentração de 10% (m/v). O material foi agitado mecanicamente à velocidade de

50 rpm e em agitação orbital de 150 rpm simultaneamente, durante 3 h à temperatura ambiente. Logo em seguida, as fibras foram lavadas com água destilada até a neutralização do pH e secas em temperatura ambiente durante 120 h [64].

3.2.4 TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO – NaOH

As fibras foram tratadas com uma solução de hidróxido de sódio com uma concentração de 5% (m/v). As fibras foram imersas na solução de NaOH na proporção de 10:1 (solução: fibra), a uma temperatura de 50 °C por 2 h e com agitação manual. Em seguida, as fibras de curauá foram lavadas várias vezes com água destilada para remoção de resíduos químicos e conseqüentemente neutralização do pH. Após a lavagem, as fibras foram secas em temperatura ambiente durante 120 h [17].

3.2.5 TRATAMENTO COM SILANO

Primeiramente, as fibras foram mercerizadas em uma solução de hidróxido de sódio - NaOH com uma concentração de 5% (m/v). As fibras foram imersas na solução de NaOH na proporção de 10:1 (solução: fibra), a uma temperatura de 45 °C por 6 h e com agitação manual. Logo em seguida, as fibras foram lavadas com água destilada e secas em temperatura ambiente. Após essa primeira rota de tratamento, as fibras foram submetidas ao tratamento com silano. Neste tratamento, as fibras foram mercerizadas em uma solução de silano com uma concentração de 5% (m/v) diluída em solução aquosa de 50% de metanol. As fibras ficaram imersas na solução durante 4 h à temperatura ambiente. Após o tempo as fibras foram lavadas com água destilada até pH neutro e secas em temperatura ambiente por 120 h [97].

3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ

Para determinação dos teores de lignina, holocelulose e alfacelulose das fibras de curauá *in natura* e das fibras após o tratamento superficial, utilizou-se o método adotado pela EMBRAPA – Procedimentos para análise lignocelulósica (Documento - 236) [70]. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata.

3.3.1 TEOR LIGNINA

Em um almofariz, colocou-se 1 g de fibra, adicionou-se 17 mL de solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 72% (m/m). A solução foi previamente resfriada, e o material macerado com ajuda de um pistilo por cerca de 15 min e deixado em repouso por 24 h. Após esse tempo, acrescentou-se 306 mL de água destilada à mistura. Esse material foi transferido para uma vidraria de fundo redondo com capacidade de 500 mL e colocado em um condensador sob refluxo e aquecimento durante 4 h. Após o tempo, lavou-se (neutralização pH) e filtrou-se com um funil de buchner de vidro. O material retido no funil foi levado a estufa a 105 °C por 3 h. O teor de lignina foi determinado pela Equação 1.

$$TL\% = \frac{MFL - MF}{MA} \times 100 \quad (1)$$

TL: teor de lignina,

MFL: massa funil + lignina seca;

MF: massa do funil seco;

MA: massa da amostra.

3.3.2 TEOR HOLOCELULOSE

Aproximadamente, 3 g de fibras foram colocados em um Erlenmeyer de 500 mL juntamente com 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio, 1 mL de ácido acético glacial e uma barra magnética para a agitação. Tampou-se o frasco com uma rolha e colocou-se o conjunto em banho de glicerina a temperatura de 70 °C por 1 h. Depois, adicionou-se 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial, após 1h, adicionou-se novamente 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial. O aquecimento em banho de óleo de glicerina continuou por mais 3 h, contabilizando assim, 5 h de aquecimento. Após a finalização do aquecimento, o Erlenmeyer foi colocado em banho de gelo por 30 min, e filtrou-se o material em funil de buchner. O material retido no funil foi levado a estufa a 105 °C por 18 h. O teor de holocelulose foi determinado pela Equação 2.

$$TH\% = \frac{MFH-MF}{MA} \times 100 \quad (2)$$

TH: teor de holocelulose;

MFH: massa funil + holocelulose seca,

MF: massa do funil seco;

MA: massa da amostra.

3.3.3 TEOR DE ALFACELULOSE

Para determinação do teor de alfacelulose, colocou-se em um almofariz, 1 g de holocelulose seca, adicionou-se 15 mL de solução de NaOH 17,5% (m/v). Esperou-se 2 min e após esse tempo, o material foi macerado por 8 min. Logo após, acrescentou-se 40 mL de água destilada à mistura e transferiu-se o conteúdo para o funil buchner. A mistura foi filtrada e lavada até pH neutro. Em seguida, o funil com o material retido fora colocado na estufa a 105 °C por 18 h. O teor de alfacelulose foi determinado pela Equação 3.

$$TA\% = \frac{MFA-MF}{MA} \times 100 \quad (3)$$

TA: teor de alfacelulose;

MFA: massa funil + alfacelulose seca;

MF: massa do funil seco;

MA: massa da amostra.

3.4 DETERMINAÇÃO TEOR DE UMIDADE

Inicialmente, 1 grama de fibra de curauá foi colocado em pesa filtro (triplicata). Logo em seguida, as fibras foram secas em estufa a temperatura de 105°C por 24 h. Ao fim das 24 horas, as fibras foram colocadas em dessecador por 30 minutos e pesadas. Em seguida, as fibras foram colocadas em estufa por mais 5 h, resfriadas novamente em dessecador por mais 30 min e por fim pesadas. O teor de umidade foi determinado pela Equação 4.

$$H = \frac{P_{ar} - P_{est}}{P_{est}} \times 100 \quad (4)$$

H = teor de umidade (%);

P_{ar} = peso das fibras em temperatura ambiente;

P_{est} = peso das fibras após secagem em estufa.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As fibras de curauá (*in natura*) e as fibras que sofreram modificação química, foram analisadas para determinação do índice de cristalinidade. As amostras foram analisadas por um difratômetro da marca RIGAKI modelo ULTIMAV, em modo de reflexão com um ângulo incidente de 1,54 Å, fonte de radiação CUK α , com ângulo de incidência 2 θ variando de 5 a 50° e com velocidade de varredura de 3°/min, equipamento disponível no Laboratório de DRX - departamento de Geologia, UnB. O índice de cristalinidade foi calculado usando a seguinte Equação (5) utilizando o método de Segal *et al.* [71]

$$\% X_c = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (5)$$

Onde I_{002} ($2\theta = 22,5^\circ$) e I_{am} ($2\theta = 18^\circ$) são a intensidade máxima do pico cristalino e o halo amorfo, respectivamente. E $\%X_c$ é o índice de cristalinidade.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As amostras de curauá foram submetidas a essa análise para determinar os grupos funcionais presentes tanto nas fibras *in natura* quanto nas tratadas superficialmente. Utilizou-se um espectrofotômetro NICOLET IS10 da Thermo Scientific, com acessório de Refletância Difusa (DRIFT), disponível no Laboratório de Nanotecnologia, FGA (UNB). As fibras foram analisadas na faixa do infravermelho entre 4000 - 400 cm⁻¹ com intervalos de 4 cm⁻¹ e 128 scans.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da superfície das fibras *in natura* e das fibras tratadas foi analisada para avaliar a eficácia dos tratamentos aplicados. Primeiramente, antes de serem analisadas as amostras foram metalizadas em ouro. Em seguida, utilizou-se um microscópio da marca JEOL modelo JSM-7001F, operando com aceleração de 15 kV e corrente de emissão de 81 μ A com aumentos de 500x e 1000x. Equipamento disponível no Departamento de Biologia – Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UNB.

3.8 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ E COMPÓSITOS POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).

O comportamento térmico das amostras de curauá e compósitos foram caracterizados por meio da análise termogravimétrica (TGA-DSC). Equipamento disponível no Laboratório de Análise Instrumental, FGA (UnB). A análise foi realizada em equipamento da TA Instruments SDT Q600. Nesta caracterização, aproximadamente 15 mg de amostras foram dispostas em cadinho de alumina. As amostras foram aquecidas, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 600 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL/min.

3.9 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ

3.9.1 MOLDAGEM DOS COMPÓSITOS

Primeiramente, para iniciar o processo de produção dos compósitos, as fibras de curauá (*in natura*) e as que passaram pelos processos de modificação química tiveram que ser desfibriladas com o auxílio de uma rasqueadeira. Os tratamentos químicos nos quais as fibras de curauá foram submetidas resultaram em embaraçamento, que após o processo de desfibrilação, foram desfeitos. A Figura 8 mostra as etapas antes e após desfibrilação.



Figura 8 - A) Fibras após o tratamento químico; B) Fibras sendo desfibriladas; C) Fibras após serem desfibriladas.

Com o fim do processo de desfibração, iniciou-se o processo de moldagem dos compósitos. A priori, secou-se as fibras em estufa da marca QUIMIS modelo Q317M-22, a 105 °C por 24 h, afim de eliminar umidade das fibras. Em seguida, utilizou-se uma placa de vidro com dimensões (300 X 390 X 3mm) como base para a montagem dos compósitos. O esquema com a sequência das camadas para a fabricação dos compósitos é mostrado na Figura 9 e fotos de cada parte do processo, na Figura 10. Em cima da placa de vidro, colocou-se a primeira placa de aço inoxidável, que serviu como base da fôrma de moldagem. Logo após, colocou-se a primeira camada de *peel ply* (tecido que tem a característica de não aderir a resina, sendo responsável pela separação entre as camadas posteriores), seguida de uma camada de filme perfurado (responsável pela passagem da resina em excesso). Após esse passo, utilizando-se de método manual, as fibras de curauá foram dispostas na fôrma com dimensões de 200 x 220 x 3 mm e com a ajuda de um rolo de mão, da marca ANIDOLAR, as fibras eram compactadas, a fim de se visualizar os espaços vazios, com a fôrma preenchida de fibras, seguiu-se para a aplicação da resina de poliéster. A mistura resina/acelerador também se deu de forma manual e após o processo de mistura da resina com o acelerador, o conjunto foi degasado (3 min) em banho ultrassônico, da marca KONDORTECH, para a remoção de bolhas de ar do material. Finalmente, aplicou-se o conjunto (resina/acelerador) sobre a manta fibrosa. Com a resina sobreposta as fibras de curauá, colocava-se mais uma camada de filme perfurado e outra camada de *peel ply*, seguida da segunda placa de aço inox. Ao fim dessa sequência, optou-se em utilizar uma prensa hidráulica, marca RIBEIRO, para que ocorresse uma distribuição mais homogênea da resina, a pressão aplicada foi de 12,5 N/m², sob uma carga de 0,5 tonelada por 5 minutos.

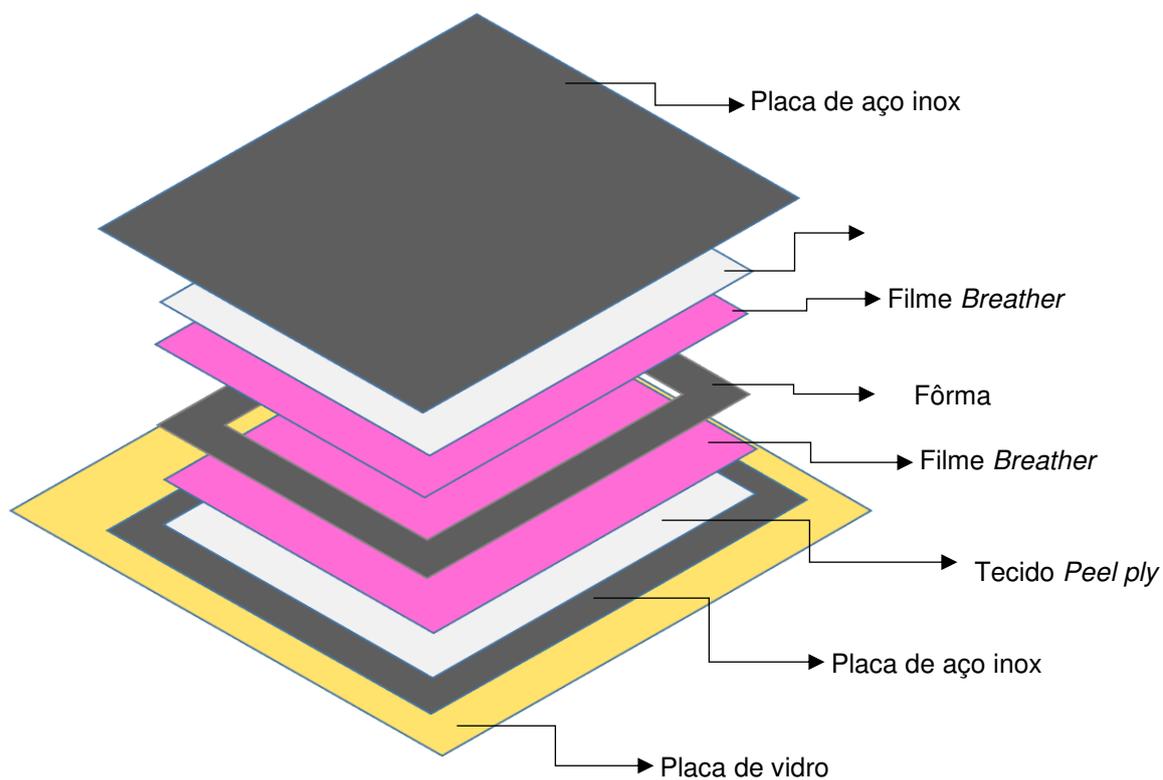


Figura 9 – Sequência esquemática da moldagem dos compósitos.

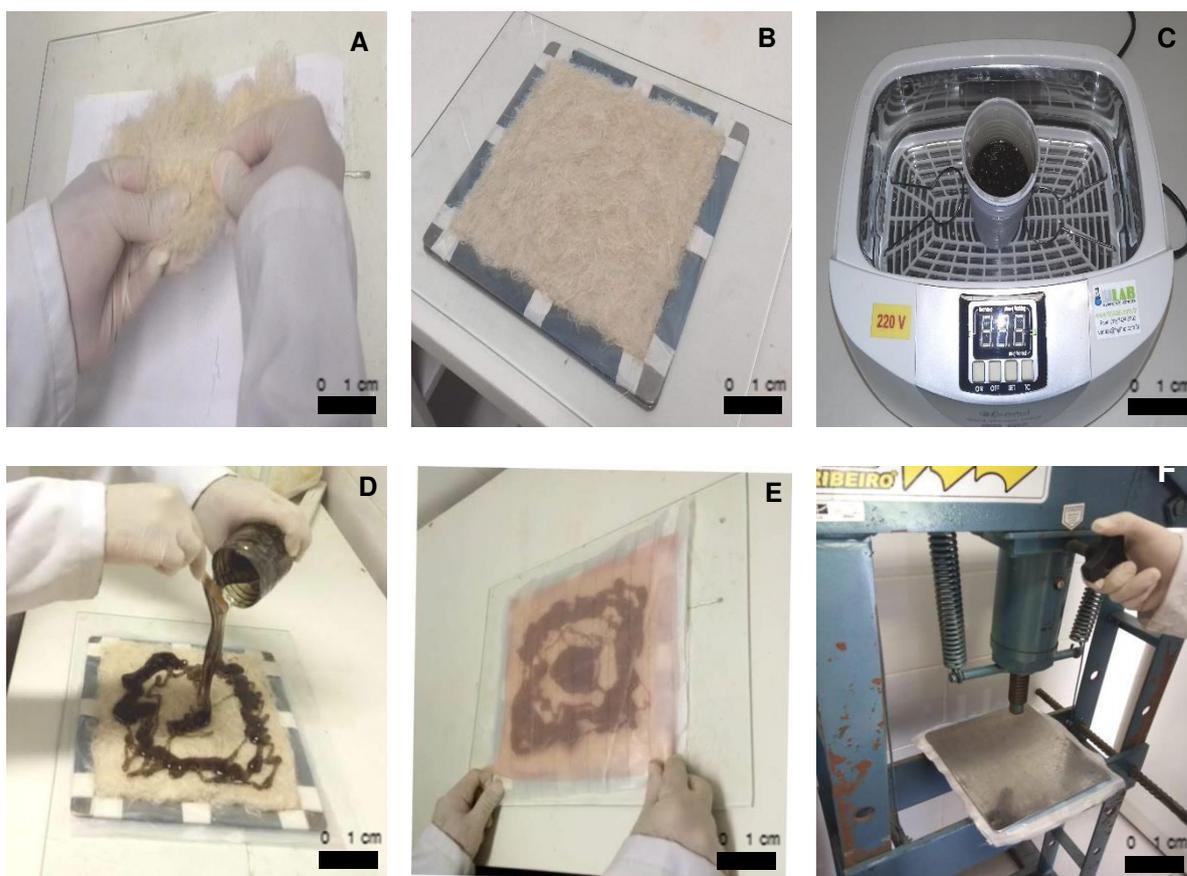


Figura 10 – Processo de moldagem dos compósitos A) Distribuição das fibras, B) Fibras dispostas na fôrma; C) Degasagem da resina; D) Aplicação da resina sobre as fibras; E) Aplicação do filme *Breather*; F) Prensagem do compósito.

Produziu-se compósitos (placas) com uma concentração de fibra de 10% em massa, já o material polimérico foi preparado com uma mistura da resina de poliéster com acelerador na proporção (99:1) em temperatura ambiente. Para o cálculo da fração volumétrica, adotou-se a Equação 6:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (6)$$

Onde ρ : densidade da resina (g/cm³); m : massa total (g) e v : volume do compósito (cm³).

Após a moldagem dos compósitos partiu-se para o processo de cura dos compósitos. A cura do material foi realizada via vácuo, onde colocou-se o material prensado em cima de uma placa de vidro (300 x 390 x 3 mm). O molde foi então envolto em filme de vácuo e selado com fita (*tacky tape*) nas extremidades da placa de vidro (Figura 11). A bolsa de vácuo foi conectada a uma mangueira que possuía um registro que controlava a sucção do ar de dentro da bolsa. Por fim, conectou-se a mangueira a bomba de vácuo, e o vácuo foi aplicado. Após aplicação do vácuo, fechou-se o registro e o compósito foi curado a vácuo por 24 h à temperatura ambiente. Logo após o processo de cura, o material foi tirado da bolsa de vácuo para pós-cura de 2 h à 80 °C.

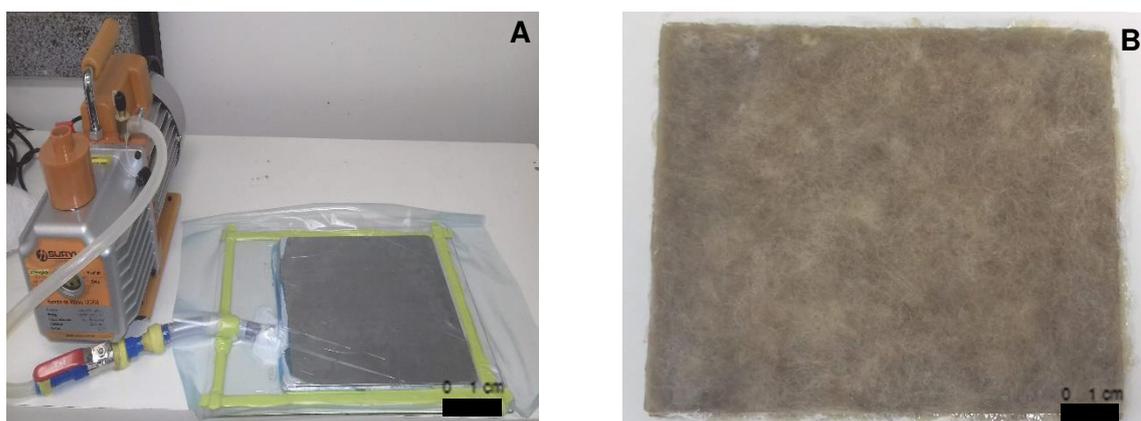


Figura 11 – A) Compósito em processo de cura via *vaccum bag*; B) Compósito finalizado.

Ao todo, foram produzidas 14 placas de compósitos. Duas placas para cada tipo de tratamento químico, duas placas para compósitos de fibra *in natura* e duas placas para polímero puro, que serviu para comparação.

3.9.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIO MECÂNICO

Após a moldagem dos compósitos, iniciou-se o processo de corte das placas para posteriores análises mecânicas. Utilizou-se a máquina de corte da marca PANTEC modelo POLIPAN 2D, lixa de número 100 e com a ajuda de uma politriz da marca DREMEL, deu-se o acabamento necessário nos corpos de prova (CPs). Cortou-se os corpos de provas nas dimensões específicas para os ensaios mecânicos de tração (ASTM D3039-14) [112], (Figura 12), flexão (ASTM D790-17) [113], (Figura 13) e impacto (ASTM D256-10) [114], (Figura 14). A espessura foi a mesma em todos os ensaios, 2,5 mm.

3.10 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ

3.10.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ

Para os ensaios de tração foram ensaiados 5 amostras com dimensões 200 mm de comprimento, 20 mm de largura e 2,5 mm de espessura conforme Figura 12. Os corpos de prova foram analisados em equipamento da Universal marca INSTRON modelo 3382 com célula de carga de 100 KN com velocidade de 2 mm/min do Laboratório de Polímeros (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Determinou-se os valores de resistência a tração e módulo de elasticidade em tração.

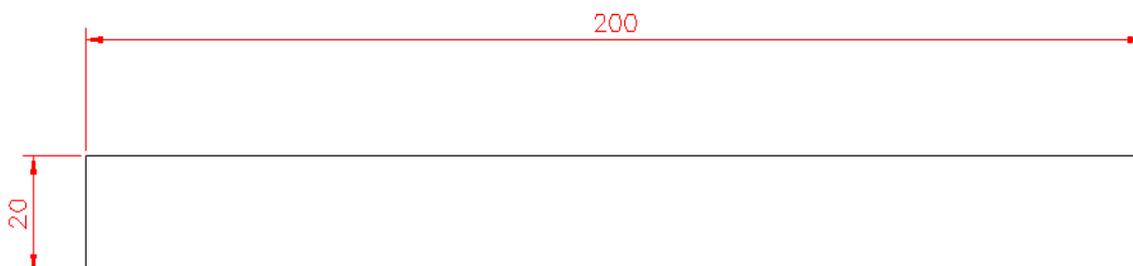


Figura 12 – Dimensões do corpo de prova tração (valores em mm).

3.10.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR FLEXÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ

Para os ensaios de flexão foram analisados 5 amostras, adotando-se o método de 3 pontos. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Polímeros da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com máquina Universal da INSTRON 3382, com velocidade de 1,06 mm/min, vão livre de 40mm. As amostras apresentaram dimensões de 120 mm de comprimento, 12,7 mm de largura e 2,5 mm de espessura, conforme Figura 13. A velocidade do ensaio foi determinada pela Equação 7, de acordo com a norma ASTM D790-17:

$$R = \frac{Z.L^2}{6.d} \quad (7)$$

Onde R é a velocidade de ensaio (mm/min), L é o comprimento do suporte (mm), d é a espessura do corpo de prova (mm) e Z é uma constante que vale 0,01 min⁻¹. Foram obtidos: módulo de elasticidade em flexão, limite de resistência à flexão.

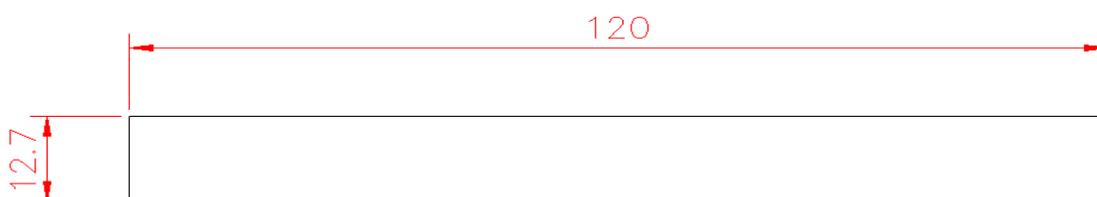


Figura 13 –Dimensões do corpo de prova flexão (valores em mm).

3.10.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR IMPACTO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ

Para realização do ensaio de impacto Izod foram ensaiados no mínimo 6 corpos de prova, utilizou-se uma máquina da marca CEAST modelo Impactor II martelo de 2,75 J do Laboratório de Polímeros (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As amostras de ensaio de impacto também foram entalhadas com equipamento de marca CEAST NOTCHVIS.

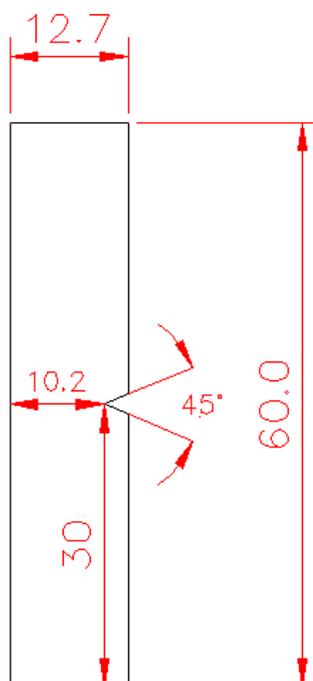


Figura 14 – Dimensões do corpo de prova impactado (valores em mm).

3.11 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Após os ensaios mecânicos de tração, a região de ruptura dos compósitos foi analisada. Inicialmente, antes de serem analisadas, os CPs foram metalizados em ouro. Posteriormente, utilizou-se um microscópio da marca JEOL modelo JSM-7001F, operando com aceleração de 15 kV e corrente de emissão de 81 μ A com aumentos de 100x e 500x. Equipamento disponível no Departamento de Biologia – Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UNB.

3.12 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS

A análise estatística foi realizada pelo programa SPSS 20.0 através da comparação par a par do poliéster puro com cada um dos compósitos, por meio do teste de média de Dunnett. As amostras foram avaliadas pela análise de variância. Foi realizado o teste de Tukey, onde foi observado se houve ou não diferença significativa entre os compósitos e o poliéster puro. Todas as análises foram consideradas significativas ao nível de $\alpha = 0,05$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise superficial das fibras de curauá sem tratamento e após o processo de modificação química foram observadas por meio do MEV, afim de se analisar o efeito que as modificações causaram na superfície das fibras devido aos tratamentos aplicados. A Figura 15 mostra as micrografias do MEV para as amostras analisadas, observa-se na superfície da fibra *in natura* (Figura 15A) uma estrutura fibrilar típica de vegetais, essa estrutura é rica em celulose, hemicelulose, lignina.[86]. Além disso, pode-se analisar, que após o processo de mercerização, a superfície das fibras tornou-se mais ásperas e com diâmetro reduzido, devido a remoção dos componentes amorfos [87]. O processo químico envolvido na remoção desses constituintes se deu por meio do ataque dos reagentes no rompimento das ligações de hidrogênio, que em contato com o grupo da hidroxila (-OH) da hemicelulose e lignina, ocasionam a desfibrilação [88].

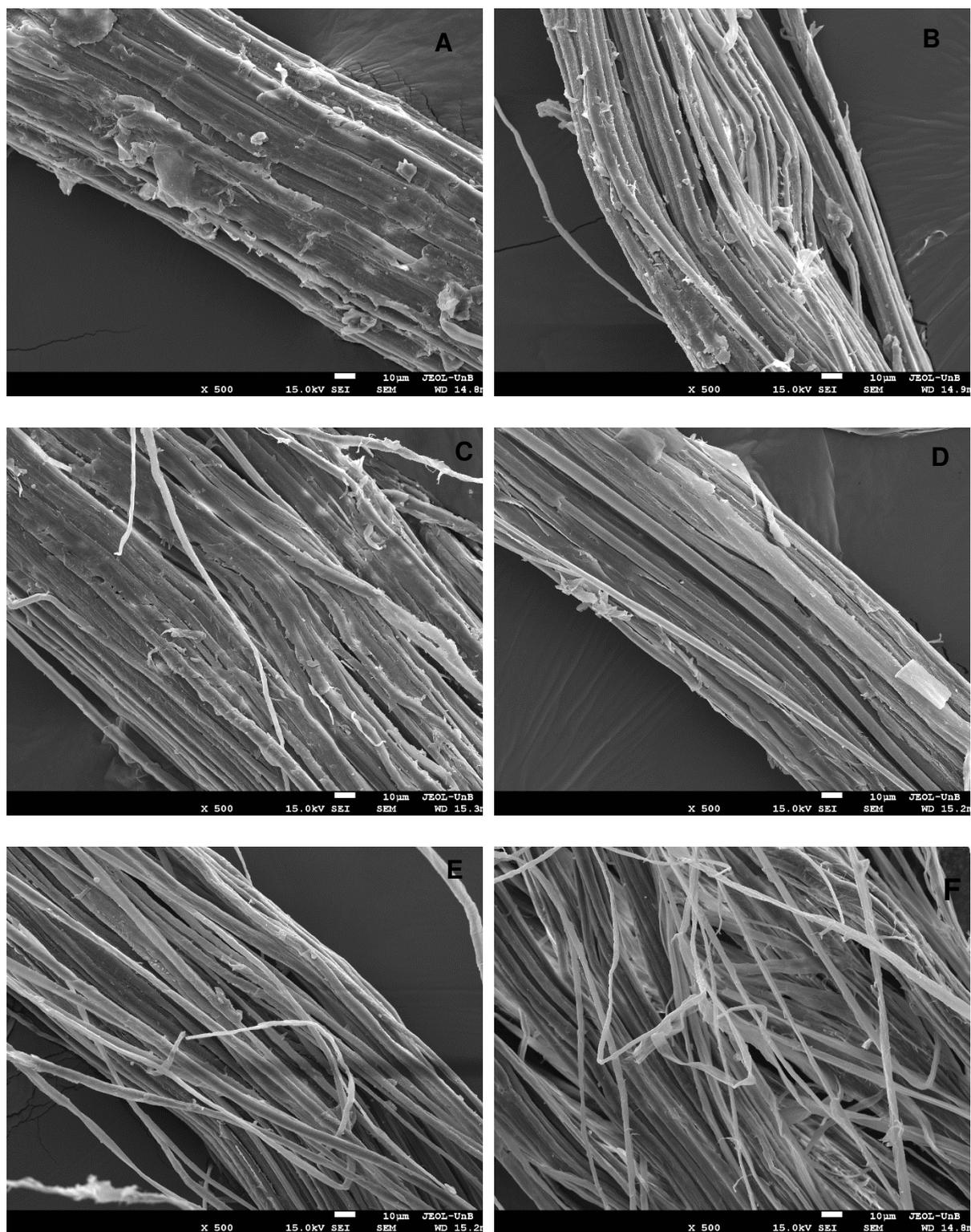


Figura 15 - Micrografias das fibras de curauá com aumento de 500x: A) Fibra *In Natura*, B) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, C) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, D) KOH , E) NaOH , F) Silano.

As micrografias das fibras tratadas com $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figuras 15B e 15C) demonstram que o tratamento foi capaz de remover constituintes da superfície das fibras, causando desfibração. Verificou-se também que nas Figuras 15D e 15E,

fibras tratadas com solução de KOH e NaOH, apresentaram uma exposição mais pronunciada das fibrilas, aumentando a rugosidade superficial das fibrilas expostas. Autores sugerem que o aumento da rugosidade é consequência da remoção de hemicelulose, lignina e revestimentos cerosos [89]. Uma superfície mais rugosa, é benéfica, para uma posterior adesão entre a fibra e uma matriz polimérica, pois ocorre uma melhora na interface entre fibra/matriz [86]-[89]. Pode-se observar na micrografia da fibra tratada com silano (Figura 15E), uma superfície com desagregação das fibrilas, infere-se que devido ao tratamento aplicado ocorreu a quebra das ligações de hidrogênio, contribuindo para uma superfície lisa e livre de impurezas, essa característica mais lisa é atribuída a camada superficial polissiloxano depositado sobre a fibra, essa camada é responsável pela compatibilidade entre fibra e matriz, pois o polissiloxano, diminui a polaridade da fibra, melhorando assim, a aderência fibra e materiais poliméricos [45]-[87]. É interessante notar também que não houve o depósito de resíduos sobre a superfície da fibras tratadas. Erdoğan *et al.* [45] em seu estudo sobre o efeito que os tratamentos superficiais com NaOH 5% (m/v) e silano 5% (m/v) causariam sobre a superfície da fibra de juta, encontraram o mesmo padrão de desfibrilamento para a fibra de juta após o processo de modificação química.

A Tabela 2 mostra os resultados relacionados ao rendimento e a composição química das fibras de curauá após os tratamentos superficiais. Evidenciou-se que em todos os tratamentos aplicados, as fibras perderam massa em relação a sua massa inicial. Chen *et al.* [72], que investigaram em sua pesquisa o efeito que o tratamento superficial causou sobre a estrutura química, absorção de umidade e propriedades mecânicas da fibra natural esponja luffa, concluíram que essa perda de massa corresponde a remoção de constituintes amorfos (ceras, lignina, hemicelulose) presentes em fibras naturais. Tal remoção comprova que tanto o tratamento alcalino quanto o tratamento com agente silano, são capazes de alterar as propriedades químicas das fibras de curauá. Uma vez que, com a remoção desses componentes amorfos, ocorre a desfibrilação das fibras, aumentando assim sua área superficial, o que é desejável para um posterior contato com uma matriz polimérica [73].

Ainda de acordo com os dados da Tabela 2 pode-se observar os dados relacionados a composição química das fibras de curauá *in natura* e tratadas. De acordo com os dados apresentados nesta Tabela, nota-se que após o processo de

mercerização, o teor de holocelulose (celulose e hemicelulose) aumentou em todas as rotas de tratamento aplicados quando comparado à fibra *in natura*.

Tabela 2 – Rendimento após o tratamento químico e composição química das fibras de curauá *in natura* e tratadas.

Amostra	Holocelulose (%)	Alfacelulose (%)	Lignina (%)	Umidade (%)	Rendimento (%)
<i>In Natura</i>	76,89	61,87	6,83	12,41	-
Ba(OH) ₂	82,57	68,92	6,78	11,87	82,79
Ca(OH) ₂	81,28	65,81	4,81	11,21	82,47
KOH	87,44	74,39	5,62	11,93	75,59
NaOH	80,64	68,74	6,81	11,92	77,70
Silano	88,78	71,27	5,37	11,70	74,95

Outro aspecto observado, é o teor de lignina que diminuiu nas fibras tratadas com Ca(OH)₂ (4,81%), KOH (5,82%) e silano (5,37%) em relação ao teor da fibra sem tratamento 6,83%. Observa-se ainda que as fibras que foram tratadas com Ba(OH)₂ (6,78%) tiveram uma pequena redução do teor de lignina em comparação com as fibras sem tratamento. Com isso, é possível inferir que os tratamentos propostos foram capazes de causar a remoção parcial de lignina, visto que, de acordo com a literatura esses reagentes químicos quando em contato com a lignina solubilizam esse componente, em consequência, da quebra e ruptura das ligações de hidrogênio [74]. Já as fibras tratadas com NaOH (6,81%) tiveram teor de lignina similar com o teor de lignina das fibras *in natura* 6,83%. Ainda de acordo com Yue *et al.* [74] esse comportamento de pouca remoção do teor de lignina atribuído ao NaOH, corresponde a baixa concentração utilizada que foi 5% (m/v), sendo essa a menor concentração utilizada entre os tratamentos alcalinos. Em contraste das concentrações utilizadas com o Ba(OH)₂ 10% (m/v), Ca(OH)₂ 14% (m/v) e KOH 10% (m/v).

Nota-se também que as fibras tratadas com KOH tiveram o maior teor de alfacelulose (74,39%), seguido do tratamento com agente silano com teor de alfacelulose de (71,27%), aliás, o aumento na porcentagem do teor de alfacelulose (celulose não degradada ou celulose cristalina) ocorreu em todas as rotas de tratamentos, o que implica, mais uma vez, na redução parcial de hemicelulose e

lignina durante o processo de modificação química, sem causar a quebra das ligações de alfacelulose, permitindo dizer que os reagente e as concentrações utilizadas foram seletivas a hemicelulose e lignina. O que conferiu às fibras tratadas um maior teor de celulose em suas estruturas. Pois, de acordo com Chaw *et al.* [89] essa remoção dos constituintes amorfos se dar pela rápida hidrólise da hemicelulose e despolimerização da lignina causada pelos tratamentos aplicados as fibras.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A cristalinidade das fibras de curauá foi analisada por DRX técnica utilizada afim de se verificar o efeito que os tratamentos químicos causaram em sua estrutura. O índice de cristalinidade representa a quantidade de celulose presente nas fibras vegetais, esse componente é quem confere rigidez e flexibilidade às fibras lignocelulósicas devido a sua estrutura que possui um grande número de fortes ligações cristalinas [75]. A Figura 16, mostra o padrão de difração de raios X obtido para as amostras analisadas.

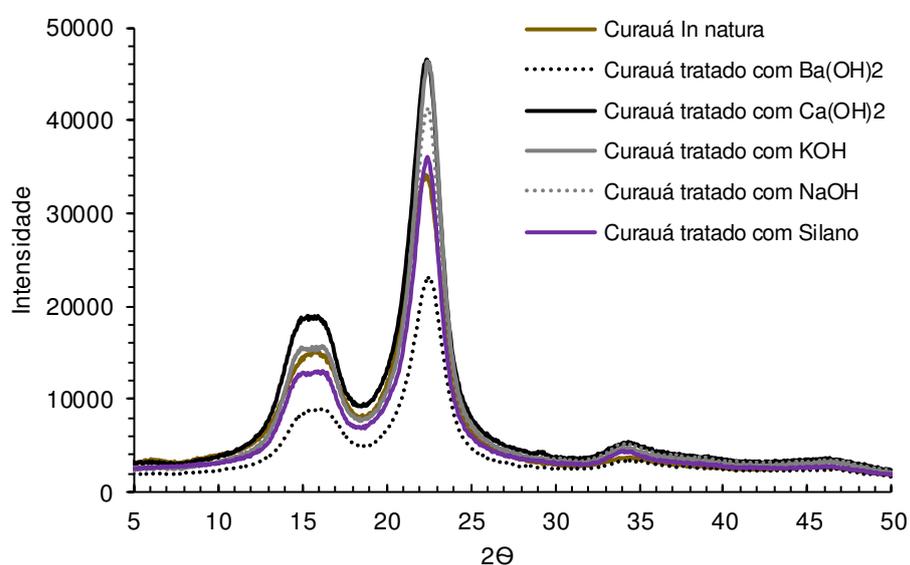


Figura 16 - Espectro de DRX das fibras de curauá *in natura* e tratadas.

De acordo com a Figura 16 pode-se observar o espectro de DRX para as amostras de curauá tratadas e não tratada. Nota-se que todas as amostras de fibras analisadas apresentaram comportamento de difração similares, com três picos de reflexão principais, variando apenas suas intensidades. O primeiro pico observado em

$2\Theta=16^\circ$ é atribuído ao plano cristalográfico (0 0 -1), o segundo pico $2\Theta=22,5^\circ$ corresponde ao plano cristalográfico (0 0 2) e terceiro pico $2\Theta=34,5^\circ$ está associado ao plano cristalográfico (0 4 0), todos picos característicos de celulose 1 [76]. Conforme dito anteriormente, ocorreu uma variação na intensidade dos picos das fibras analisadas, isso mostra que os tratamentos aplicados aumentaram a cristalinidade das fibras, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Índice de cristalinidade das fibras de curauá *in natura* e tratadas

Fibras	%Xc
<i>In Natura</i>	55,96
Ba(OH) ₂	62,34
Ca(OH) ₂	59,77
KOH	67,29
NaOH	62,18
Silano	64,47

De acordo com os valores descritos na Tabela 3, observa-se que o índice de cristalinidade das fibras de curauá tratadas com álcali e silano são maiores que as fibras *in natura*. Thiagarajann *et al.* [61] em seu estudo sobre a modificação química da fibra de uva veldt tratada com solução Ca(OH)₂ 15% (m/v), solução de NaOH 15%(m/v) e silano 5% (m/v), encontraram o mesmo padrão de aumento do índice de cristalinidade das fibras tratadas com esses reagentes em relação as fibras *in natura*. Com o índice de cristalinidade mais elevado das fibras de curauá tratadas em relação as fibras não tratadas, é possível dizer que o processo químico aplicado foi capaz de causar remoção do conteúdo amorfo da fibra de curauá. As fibras tratadas com KOH e silano tiveram o maior índice de cristalinidade com 67,29 % e 64,47 % respectivamente.

Fazendo-se um comparativo com os dados apresentados na Tabela 2, nota-se que os teores de alfacelulose do KOH e silano aumentaram enquanto que os valores de lignina diminuíram, mantendo o mesmo padrão de destaque na análise de DRX, evidenciando a remoção de componentes amorfos com maior eficácia para esses tratamentos. Portanto, com base na análise de DRX, assume-se que a modificação da fibra de curauá utilizando solução alcalina e solução de silano foram capazes de

fazer uma reorganização das características estruturais, além de aumentar o comportamento cristalino da fibra de curauá.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 17 mostra os espectros de FTIR para as amostras de curauá *in natura* em comparação com os espectros das amostras tratadas. Nota-se que a curva das fibras de curauá *in natura* apresentam picos típicos dos principais componentes de fibras vegetais de acordo com a literatura [77]-[78]-[79]. Observa-se também que após o processo de modificação química ocorreu um aumento na intensidade do pico em torno de 893 cm^{-1} em todos os espectros, isso ocorreu devido a remoção de constituintes amorfos, evidenciando assim, uma maior exposição da celulose, essa banda corresponde ao estiramento das ligações glicosídicas C–H, o mesmo comportamento também é relatado por Vishnu *et al.* [80], onde os autores trataram superficialmente a fibra de banana.

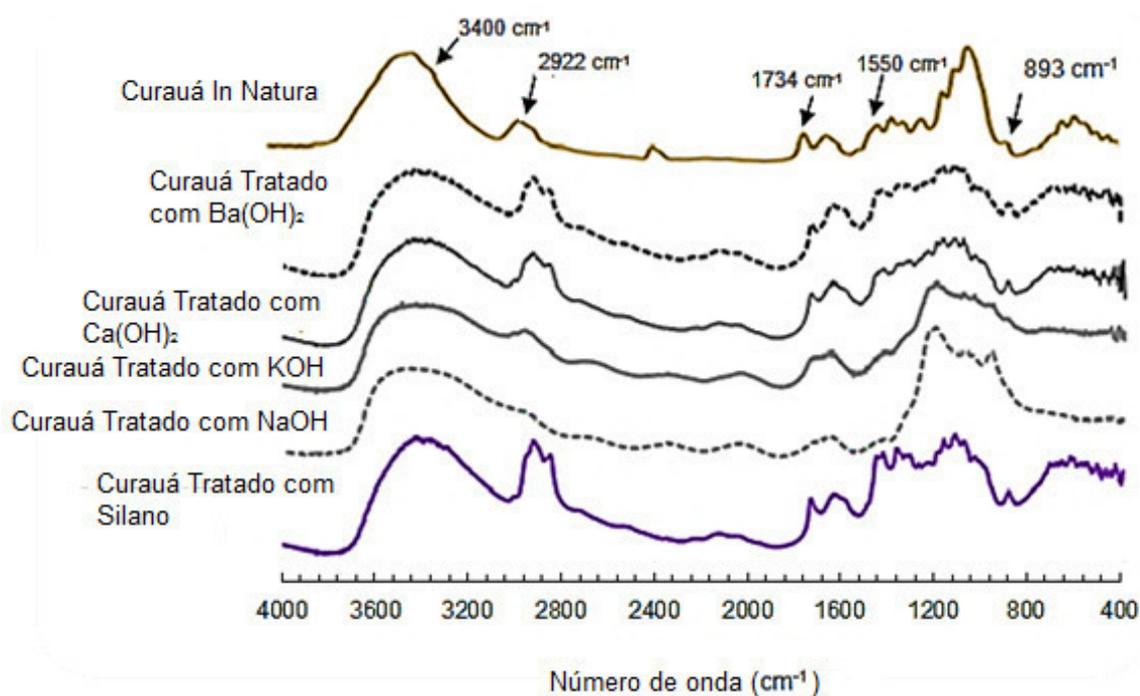


Figura 17 - Espectro de FTIR das fibras de curauá *in natura* e tratadas.

Em todos os espectros de fibras tratadas houve uma diminuição da intensidade dos picos presente na região entre $1021\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ que correspondem ao estiramento da ligação C–O, isso revela que alguns grupos de aldeídos da lignina e alguns grupos

ácidos da hemicelulose presentes na fibra de curauá foram removidas [81]. Asim *et al.*[82], relata que o pico na região de infravermelho entre 1320-1373 cm^{-1} também é atribuído ao grupo C-O do anel aromático da lignina, indicando mais uma vez a eficiência de soluções alcalinas e do silano na remoção de lignina.

Evidenciou-se que os picos presentes entre 1520-1690 cm^{-1} no espectro de fibra *in natura* são picos típicos de fibras vegetais que apresentam uma estrutura de lignina nessa região, essa banda é atribuída ao estiramento das ligações C=O e C=C conjugado com anel aromático de lignina [79]. Nota-se que após os tratamentos alcalinos ocorreu uma redução dos picos nessa região, mostrando que em solução alcalina esses componentes lignocelulósicos foram removidos [82], o mesmo aconteceu com as fibras tratada com silano que apresentou espectro similar aos tratados com álcali, no entanto, as bandas dessa região estão associadas ao estiramento do grupo Si-O-Si, conforme Mahesha *et al* [83], que relatam em seu trabalho sobre o efeito do tratamento com agente silano nas fibras de *Grewia Serrulata* Bast.

Os espectros das fibras tratadas com Ba(OH)_2 , Ca(OH)_2 e silano na banda presente entre 1700-1734 cm^{-1} apresentaram padrões semelhantes de banda com uma redução de pico em relação ao espectro de fibra *in natura*, já os espectros das fibras tratadas com KOH e NaOH removeram quase que totalmente esse pico, resultado da remoção de hemicelulose, uma vez que, essa faixa corresponde ao grupo carbonila, estiramento de ligações C=O da hemicelulose [84].

Os picos em torno de 2922 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento da celulose e hemicelulose do grupo funcional C-H, observa-se que esses picos tiveram intensidade reduzida nas fibras tratadas com solução alcalina, resultado da remoção de celulose e hemicelulose [85]. Além disso, foi evidenciado que o espectro da fibra tratada com silano aumentou a intensidade desse pico, indicando que o silano foi mais seletivo na remoção de hemicelulose, dando uma maior exposição a celulose presente na fibra [78]. É pertinente mencionar que o pico longo em torno de 3400 cm^{-1} é resultado da vibração do estiramento do grupo O-H que indica a presença de teores de celulose, hemicelulose e lignina [85].

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Na Figura 18 são mostradas as curvas TG e DTG para as amostras de curauá. Pode-se observar a presença de três eventos térmicos característicos de fibras *in natura* no gráfico de DTG. O primeiro evento, que ocorreu em temperatura inferior a 100 °C, é relacionado à perda de umidade [90]. O segundo evento é atribuído a degradação de lignina e hemicelulose, que apresentam faixa de degradação entorno de 200-300 °C, a pirólise da lignina é um processo lento e quase constante que inicia-se em temperaturas mais baixas em aproximadamente 140 °C variando até 600 °C, esse estágio de degradação, confere a lignina uma alta estabilidade térmica, devido a sua complexa estrutura de rede de moléculas aromáticas reticuladas que são difíceis de se decompor [91]- [92]. Já hemicelulose pirolisa em uma faixa que varia entre 220-300 °C [23]. O terceiro evento térmico na faixa de 330-400 °C corresponde a degradação da celulose, a pirólise da celulose apresenta um pico mais alto em relação aos outros picos, essa intensidade do pico significa que a celulose degrada de forma mais rápida e intensa devido à sua estrutura cristalina não ramificada [92]-[93].

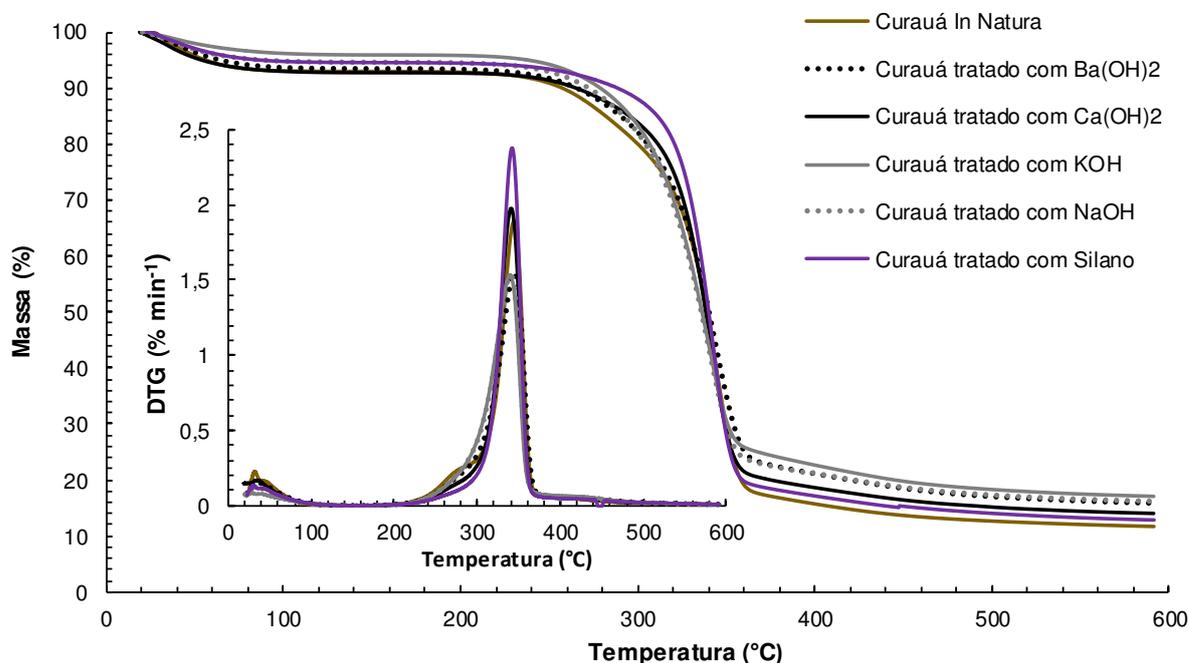


Figura 18 - Curvas TGA e DTG para as fibras de curauá *in natura* e tratadas.

Ainda de acordo com a Figura 18, é notável o desaparecimento do pico que corresponde a degradação dos componentes amorfos para as amostras de curauá

tratadas superficialmente, sendo constatado o mesmo padrão de remoção de constituintes inorgânicos que se encontrou nas análises químicas, de DRX e FTIR.

Tabela 4 – Propriedades térmicas das fibras de curauá *in natura* e tratadas.

Amostra	Estabilidade Térmica (°C)	T _{pico} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)	Resíduos (%)
Fibra <i>In Natura</i>	312,43	273,09	317,29	344,25	13,17
Ba(OH) ₂	252,38	-	309,75	343,95	17,88
Ca(OH) ₂	264,01	-	314,88	340,74	15,71
KOH	267,17	-	303,79	339,21	19,12
NaOH	273,27	-	303,64	340,06	17,96
Silano	317,38	-	321,05	341,88	14,59

A Tabela 4, mostra os dados relacionados ao comportamento térmico das fibras de curauá analisadas. De acordo com os dados obtidos a estabilidade térmica variou em uma faixa de temperatura entre 252,38 – 317,38 °C, contudo, percebe-se que as fibras tratadas com Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, KOH, NaOH tiveram estabilidade menor que as fibras *in natura*. Isso significa que realmente houve a remoção de lignina das fibras tratadas, pois esse componente pirolisa em temperaturas mais elevadas, dessa forma, com a retirada desse constituinte as fibras tratadas começam a degradar mais cedo [23]. Nota-se que um maior teor de resíduos foi registrado para as fibras tratadas em relação as fibras *in natura*, isso é atribuído a decomposição da celulose que aumenta o teor de carbono, resultando no aumento do resíduo final. Além disso, observa-se que as fibras tratadas com agente silano também apresentaram estabilidade térmica superior as fibras *in natura*, isso é atribuído, a difícil decomposição das ligações de polissiloxano (Si-O-Si) que se ligam ao grupo OH das fibras, formando uma camada rígida sobre o material [94]-[95]-[96]-[97].

Tabela 5 – Perda de massa das fibras de curauá *in natura* e tratadas.

Amostra	Perda de massa (%) / Temperatura (°C)				
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
Fibra <i>In Natura</i>	6,92	7,16	19,99	84,28	87,33
Ba(OH) ₂	6,33	6,64	17,88	78,88	82,97
Ca(OH) ₂	7,01	7,32	16,16	81,36	84,83
KOH	3,81	4,17	16,64	77,34	81,70
NaOH	5,18	5,50	18,01	78,77	82,67
Silano	5,23	5,55	11,95	82,85	85,95

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, infere-se que as fibras *in natura* são as que mais perdem massa a partir de 300°C, em relação as fibras tratadas, dessa forma, os tratamentos superficiais formaram uma estrutura que degrada-se com menos facilidade em altas temperaturas [98].

4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ

A Figura 19 mostra as curvas de tensão - deformação para a resina de poliéster pura e os compósitos de fibra de curauá sob carga de tração. Observa-se que as amostras da resina pura apresentaram um comportamento elástico quase linear até o rompimento, ademais, ressaltasse que a matriz de poliéster pura e o compósito de curauá *in natura*/poliéster apresentaram comportamento mais frágil em comparação aos compósitos de fibras tratadas, uma vez que, esses compósitos chegaram a deformar em média apenas 0,75% do seu comprimento inicial.

Isso demonstra que a resina de poliéster pura apresenta uma característica frágil, ainda de acordo com Hestiawan *et al.* [99], que em seu estudo sobre efeito dos tratamentos químicos nas propriedades de tração e resistência ao cisalhamento de compósitos de poliéster reforçados com a fibra de palma, relatam comportamento similar aos compósitos de curauá *in natura*/poliéster, que apresentaram comportamento mais frágil em relação aos compósitos de fibras tratadas, concluindo que esse comportamento é resultado da fraca interação fibra/matriz devido a presença dos constituintes amorfos presentes na fibra *in natura*.

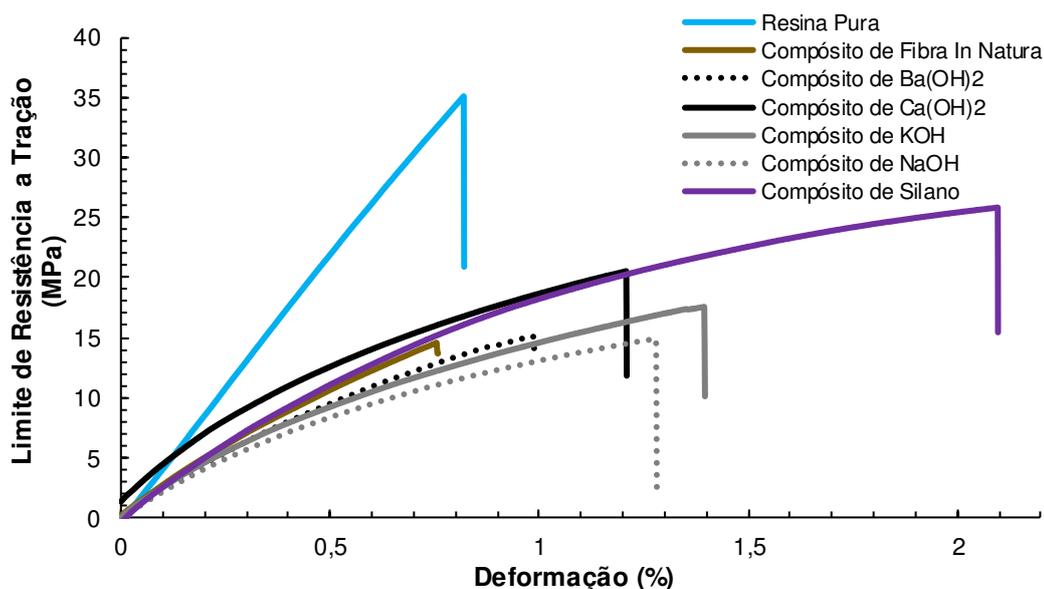


Figura 19 – Curvas de tensão versus deformação dos compósitos de curauá tratados, não tratados e resina de poliéster pura.

De acordo com os dados apresentados da Tabela 6, nota-se que entre os compósitos de fibras tratadas o compósito de curauá $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /poliéster e o compósito de curauá silano/poliéster obtiveram os maiores valores, pois falharam com uma resistência à tração média de $19 \pm 2,2$ MPa e $19 \pm 6,1$ MPa, respectivamente. No entanto, os corpos de prova da matriz de poliéster pura falharam com uma resistência à tração média de $24 \pm 7,4$ MPa. Uma explicação para justificar esse menor valor de falha dos compósitos de fibras tratadas em comparação aos compósitos de resina pura é atribuído a orientação das fibras de curauá dentro dos compósitos. Vimalanathan *et al.* [65] relataram comportamento semelhante para compósitos de poliéster reforçados com fibras de *Shorea robusta*, onde concluíram que a orientação das fibras e a adesão fibra/matriz estão intrinsecamente ligadas com as propriedades de tração de um compósito, além disso, as fibras devem ser longas ao longo da direção da carga para que a resistência à tração das fibras possa ser aplicada de forma mais efetiva. Contudo, como as fibras de curauá estavam dispersas aleatoriamente nos compósitos, somente as fibras orientadas paralelamente a carga aplicada forneceram reforço aos compósitos.

No tocante ao comprimento das fibras, as fibras curtas também explicam o menor desempenho da resistência à tração dos compósitos de curauá tratados quimicamente em relação aos compósitos de resina de poliéster puro, uma vez que,

as fibras curtas e aleatórias em compósitos poliméricos apenas contribuem na dissipação de energia e no retardo de trincas quando estão dispostas longitudinalmente. Segundo, Manolo *et al.* [100], em um estudo sobre a orientação da fibra de bambu em compósitos de matriz poliéster tratadas com diferentes concentrações de 4%, 6% e 8% de NaOH, reportaram que fibras curtas, não atuam como reforço, mas apenas como preenchimento. A Tabela 6 apresenta os valores referentes as propriedades mecânicas de tração dos compósitos de poliéster reforçados com fibra de curauá.

Tabela 6 – Propriedades mecânicas tração dos compósitos de curauá *in natura*, tratadas e resina pura.

Amostras	*Limite de Resistência (MPa)	Elongação (%)	*Módulo de Elasticidade (GPa)
Matriz Poliéster	24 ± 7,4	0,70 ± 0,15	1,67 ± 0,14
Curauá <i>In Natura</i> /poliéster	13 ± 2,7	0,96 ± 0,19	0,90 ± 0,12
Curauá Ba(OH) ₂ /poliéster	14 ± 3,2	1,13 ± 0,13	1,00 ± 0,093
Curauá Ca(OH) ₂ /poliéster	19 ± 2,2	1,36 ± 0,32	1,03 ± 0,24
Curauá KOH/poliéster	16 ± 5,3	1,26 ± 0,18	0,91 ± 0,17
Curauá NaOH/poliéster	14 ± 5,5	1,12 ± 0,52	0,91 ± 0,062
Curauá silano/poliéster	19 ± 6,1	2,10 ± 0,43	1,03 ± 0,10

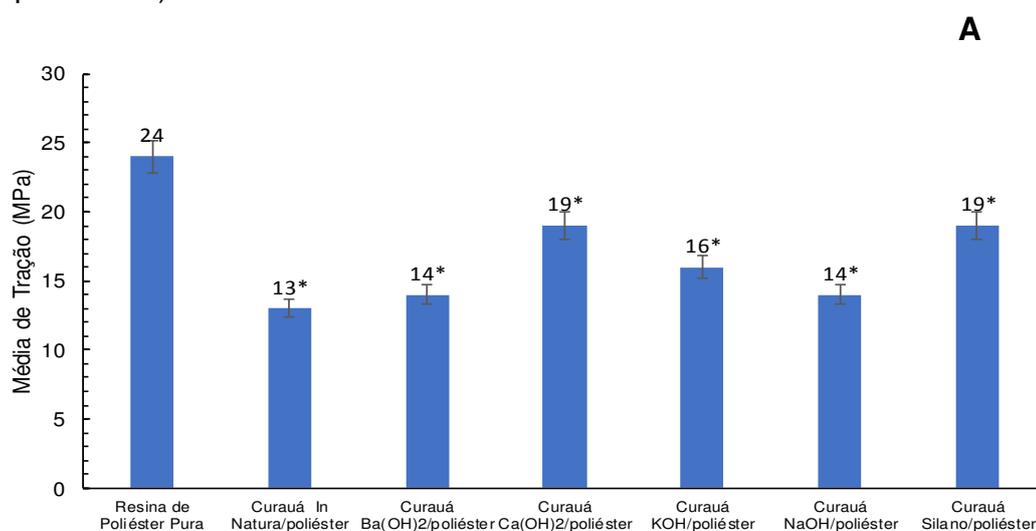
*Nota: limite de resistência à tração e módulo de elasticidade em relação à densidade relativa, $\rho_m = 1,37 \text{ g/cm}^3$ (densidade matriz), $\rho_c = 1,11 \text{ g/cm}^3$ (densidade compósitos).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 6 referentes ao limite de resistência, percebe-se que tanto os compósitos tratados com álcali quanto os compósitos tratados com agente silano apresentaram maior resistência a tração do que os compósitos de fibras não tratadas. Esse aumento observado na resistência à tração dos compósitos de fibra de curauá tratados superficialmente está relacionado com a remoção dos componentes amorfos e de impureza encontradas na superfície das fibras, o que conseqüentemente ocasionou em uma melhor adesão entre fibra/matriz, aumentando assim a sua eficácia na transferência de tensão interfacial entre fibra e matriz polimérica [101].

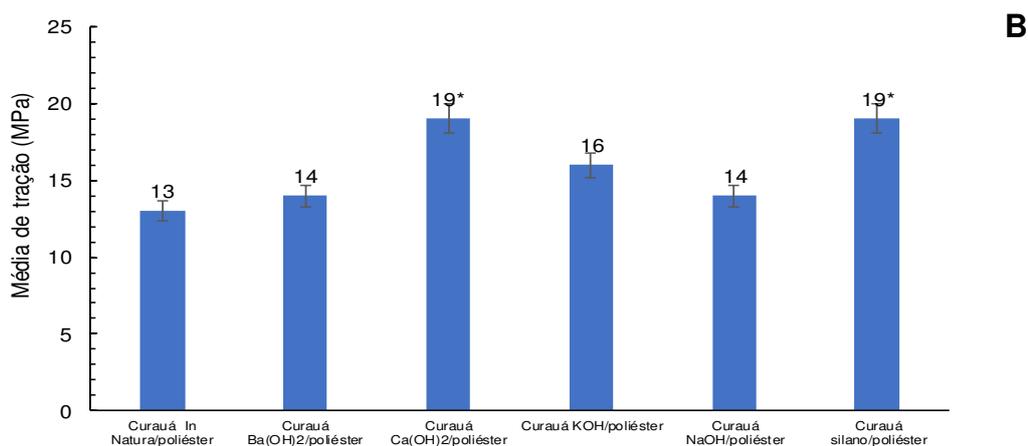
A Figura 20 representa o teste Dunnett's com nível de significância de 5%, onde foi feita uma comparação em pares entre as médias do poliéster puro e compósitos, e também uma outra comparação de média entre os compósitos de fibras tratadas e

compósitos de fibra *in natura* e Anova (Tabela 1 do apêndice A). O resultado do teste de Dunnett para a propriedade de tração compara mostrou que a adição das fibras nos compósitos não foi capaz de elevar a resistência a tração dos compósitos de fibras tratadas em comparação ao poliéster puro. Esta avaliação foi comprovada estatisticamente, para resistência a tração (ver Figura 20A).

Houve diferença significativa entre os compósitos de fibra tratada (CaOH_2 e silano) e os compósitos de fibra *in natura* (ver Figura 20B). Teste de Dunnett (Tabela 2 do apêndice A).



Os valores médios com * são estatisticamente diferentes de acordo com o teste Dunnett



Os valores médios com * são estatisticamente diferentes de acordo com o teste Dunnett.

Figura 20 – Comparação estatística por análise de Dunnett entre poliéster puro e compósitos (A), comparação estatística por análise de Dunnett entre compósitos de fibra tratadas – compósitos fibra *in natura* (B).

De acordo com os dados da Tabela 6, nota-se que a resina de poliéster pura possui os maiores valores referente ao módulo de elasticidade com valor médio de $(1,67 \pm 0,14 \text{ GPa})$. Entretanto, os compósitos de fibras tratadas apresentaram valores referentes ao módulo de elasticidade ligeiramente superior aos compósitos de fibra *in natura*, ou seja, houve um aumento da rigidez, devido a uma maior adesão entre fibra/matriz. De acordo com a literatura, Simonassi *et al.* [102], compósitos de poliéster reforçados com curauá sem tratamento, apresentam módulo de elasticidade menor quando comparados com compósitos de fibras tratadas superficialmente, em consequência da fraca interação entre reforço/polímero, implicando em valores de propriedades mecânicas reduzidos. Simonassi (2018), também ressalta que inserção das fibras de curauá nos compósitos de resina poliéster tornaram os compósitos menos rígidos, contribuindo assim para o desenvolvimento de material mais dúctil, mesmo comportamento observado tanto para os compósitos de fibra *in natura* quanto para os compósitos de fibras tratadas.

4.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR FLEXÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ

A Tabela 7 mostra o comportamento dos compósitos de fibra de curauá tratados com diferentes reagentes químicos, dos compósitos de fibra *in natura* e resina pura após o ensaio de flexão. As amostras de curauá silano/poliéster tiveram uma tensão média $36 \pm 8 \text{ MPa}$ e módulo de elasticidade de $3,8 \pm 0,19 \text{ GPa}$ enquanto que as amostras de curauá *in natura*/poliéster falharam com uma tensão média de $14 \pm 2,2 \text{ MPa}$ e módulo de elasticidade de $3,4 \pm 0,22 \text{ GPa}$. Além disso, nota-se que todas as amostras que sofreram modificação química obtiveram valores de tensão maiores que as amostras de fibras sem tratamento. Por outro lado, os corpos de provas da matriz de poliéster se mostraram com valores tanto de tensão quanto de módulo de elasticidade superiores em comparação aos compósitos de fibra de curauá, seguindo o mesmo comportamento mecânico do ensaio de tração.

Tabela 7 – Propriedades mecânicas a flexão dos compósitos de curauá *in natura*, tratadas e resina pura.

Amostras	*Limite de Resistência (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	*Deformação (%)
Matriz Poliéster	82 ± 15	14,53 ± 2,38	1,10 ± 0,17
Curauá <i>In Natura</i> /poliéster	14 ± 2,2	0,89 ± 0,08	3,4 ± 0,22
Curauá Ba(OH) ₂ /poliéster	24 ± 7	2,13 ± 0,6	3,7 ± 0,21
Curauá Ca(OH) ₂ /poliéster	21 ± 6	1,66 ± 0,77	3,8 ± 0,18
Curauá KOH/poliéster	26 ± 6,7	2,45 ± 0,9	3,7 ± 0,23
Curauá NaOH/poliéster	31 ± 7	2,34 ± 1	3,7 ± 0,24
Curauá Silano/poliéster	36 ± 8	3,32 ± 1,4	3,9 ± 0,19

*Nota: limite de resistência à flexão e módulo de elasticidade em relação à densidade relativa, $\rho_m = 1,37 \text{ g/cm}^3$ (densidade matriz), $\rho_c = 1,11 \text{ g/cm}^3$ (densidade compósitos).

Ainda de acordo com os dados de Tabela 7, o nível de deformação dos compósitos com fibras quimicamente tratadas é maior do que o nível de deformação do compósito de curauá *in natura*/poliéster e da matriz de poliéster. Isso demonstra que o processo químico que as fibras de curauá sofreram aumentaram o comportamento a flexão dos compósitos, tornando-os mais flexíveis em relação a resina pura. Em um estudo feito por Negawo *et al.* [103] com compósitos de poliéster reforçados com fibras de ensete tratadas com uma solução de NaOH 5%, onde apresentou-se resultados semelhante com um aumento da deformação dos compósitos de fibras tratadas, concluindo que esse aumento no desempenho a deformação é atribuída a adesão interfacial entre fibra/matriz que melhorou após o tratamento superficial. Além disso, essa melhoria em termos de resistência a deformação também pode ser evidenciada pelo compósito de curauá *in natura*/poliéster que tiveram resultados inferiores aos compósitos de fibras tratadas, confirmando mais uma vez que os tratamentos aplicados foram eficientes na remoção de hemicelulose e lignina.

Os valores relatados na Tabela 7 relacionados ao limite de resistência a flexão dos compósitos de fibras tratadas se mostraram com valores de resistência menores que os compósitos de resina de poliéster pura. Manolo *et al.* [100] que obtiveram também valores inferiores referente a resistência a flexão de seus compósitos de poliéster reforçados com bambu tratados com NaOH 4%, 6% e 8% em relação com os valores da matriz de poliéster, concluíram que as fibras não atuaram efetivamente como um reforço à resina de poliéster, devido a aleatoriedade das fibras pela matriz, o que procedeu em uma resistência a flexão dominada pelas propriedades do

polímero, contudo, as fibras foram capazes de tornar os compósitos mais flexíveis, o que resultou em rupturas mais comedidas, diferente das rupturas abruptas da resina pura devido ao comportamento mais frágil do poliéster.

A Figura 21 representa o teste Dunnett's com nível de significância de 5%, onde foi feita uma comparação em pares entre as médias do poliéster puro e compósitos, e também uma outra comparação de média entre os compósitos de fibras tratadas e compósitos de fibra *in natura* e Anova (Tabela 1 do apêndice A). O resultado do teste de Dunnett para a propriedade de flexão seguiu o mesmo comportamento do ensaio de tração, onde a adição das fibras nos compósitos não foi capaz de elevar a resistência a flexão dos compósitos de fibras tratadas em comparação ao poliéster puro. Esta avaliação foi comprovada estatisticamente, para resistência a flexão (ver Figura 21A).

Houve diferença significativa entre os compósitos de fibra tratada (NaOH e silano) e os compósitos de fibra *in natura* (ver Figura 21B). Teste de Dunnett (Tabela 2 do apêndice A).

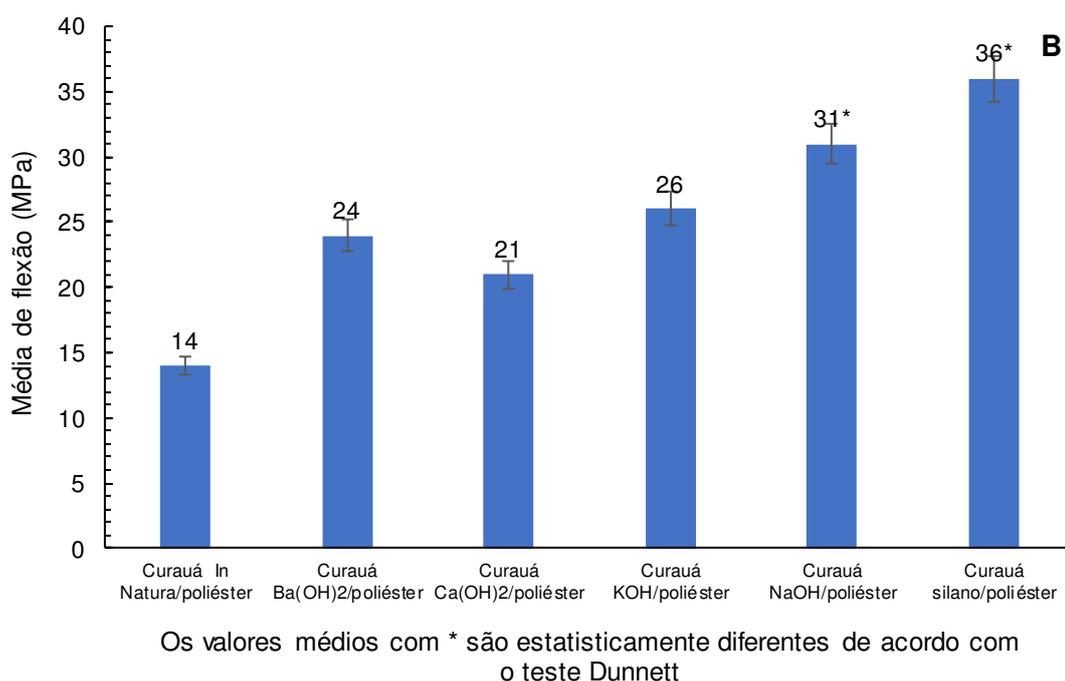
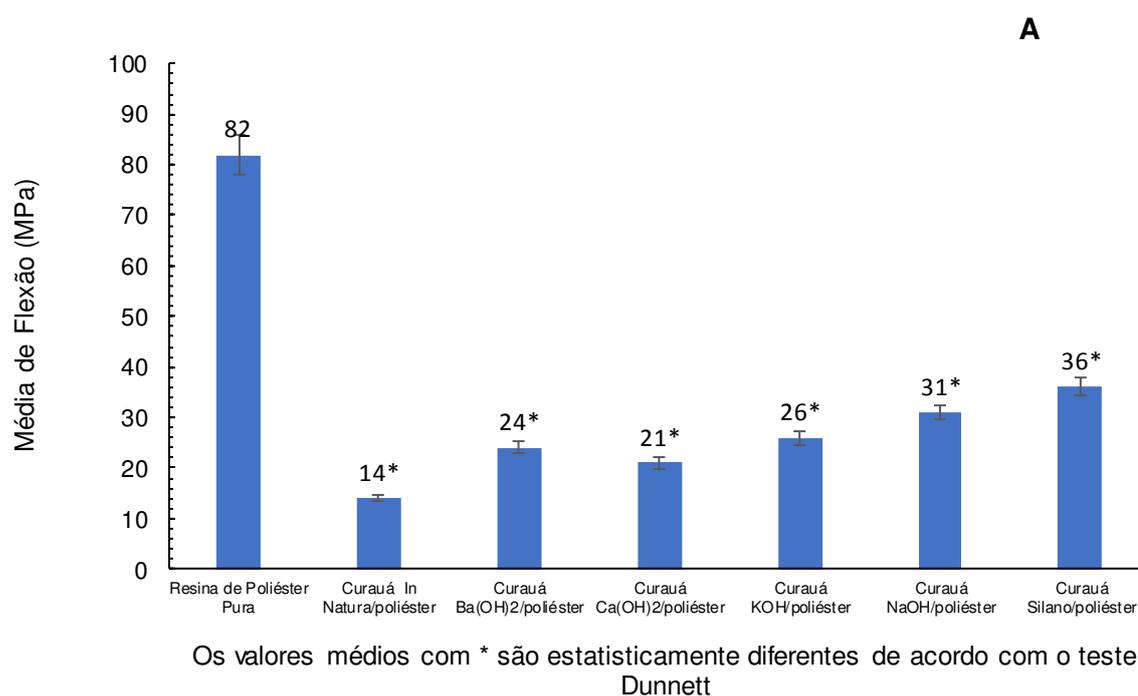


Figura 21 – Comparação estatística por análise de Dunnett entre poliéster puro e compósitos (A), comparação estatística por análise de Dunnett entre compósitos de fibra tratadas – compósitos fibra *in natura* (B).

Como dito anteriormente, compósito de curauá silano/poliéster (36 ± 8 MPa) tiveram os melhores resultados referente a resistência a flexão em relação aos outros compósitos de fibras tratados. De acordo com Asumani *et al.* [104], esse aumento é

atribuído ao silano que na presença de água, decompõe-se em silanol que reage com os grupos OH da celulose, com isso, formando ligações covalentes estáveis nas paredes celulares que são quimicamente absorvidas pela superfície das fibras. Por conseguinte, permitindo uma ligação mais forte entre a fibra/matriz. Os compósitos que foram tratados com reagentes alcalinos também obtiveram valores próximos aos dos compósitos de silano, apesar disso, nota-se que o compósito de curauá Ca(OH)_2 /poliéster (21 ± 6 MPa) apresentaram os menores valores mecânicos, isso ocorreu porque as fibras tratadas com esse produto químico, foram tratadas com uma concentração de 14%(m/v), o que ocasionou uma maior degradação da fibra, conseqüentemente, a resistência a flexão diminuiu, reduzindo as propriedades mecânicas desse compósito. O mesmo comportamento foi relatado com Mahjoub *et al.* [105], em um estudo sobre tratamento superficial da fibra Kenaf tratada com solução de NaOH 15%, onde o alto teor de concentração do reagente alcalino, removeu em excesso os constituintes amorfos da fibra, além de tornar, a superfície da fibra lisa, o que ocasiona em uma baixa adesão entre fibra e matriz polimérica.

Outro dado também apresentado pela Tabela 7, que sofreu alteração dos compósitos de fibra de curauá após os tratamentos aplicados foi o módulo de elasticidade. Como pode ser visto na tabela a rigidez de todos os compósitos tratados foram superiores ao compósito de curauá *in natura*/poliéster. Tanto os compósitos de fibra tratados com silano quanto os compósitos de fibra tratados com reagentes alcalinos aumentaram seus módulos de elasticidade devido a melhora no intertravamento mecânico entre as fibras e a resina de poliéster [106]. Com destaque mais uma vez para os compósitos de fibras tratadas com silano que obtiveram o maior módulo de elasticidade de $3,9 \pm 0,19$ GPa.

4.7 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR IMPACTO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ

Figura 22 mostra a energia absorvida por cada corpo de prova durante o teste de impacto Izod. A partir da figura, é notável que os tratamentos aplicados nas fibras de curauá afetaram a resistência ao impacto dos compósitos. Pois, devido aos tratamentos superficiais a capacidade de impacto aumentou em todos os compósitos de fibras tratadas em relação a resina de poliéster pura. Os compósitos de curauá silano/poliéster obtiveram a melhor capacidade de absorção de impacto com valor médio de 68 J/m, entre os compósitos de fibras tratadas com álcali, os compósitos de

curauá KOH/poliéster e curauá Ba(OH)₂/poliéster obtiveram valores similares, com 53 J/m e 55 J/m, respectivamente, valores superiores aos da resina de poliéster pura que obteve valor médio de 10 J/m.

Além disso, esses resultados só confirmam mais uma vez que com a inserção das fibras de curauá nos compósitos, a fragilidade da matriz poliéster pura é reduzida drasticamente, uma vez que, há um aumento na capacidade de absorção de energia dos compósitos, até mesmo, para o compósito de curauá *in natura*/poliéster (38 J/m), que apresentaram valores superiores aos da matriz pura. Em estudo similar, desenvolvido por Premnath *et al.* [94] em compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras naturais de sisal e juta obteve-se valores médios semelhantes, concluindo-se que as fibras nos compósitos atuaram como meio de transferência de carga além de resistirem à propagação de trincas, devido a maior interação entre as fibras naturais e a resina epóxi, após o tratamento superficial das fibras.

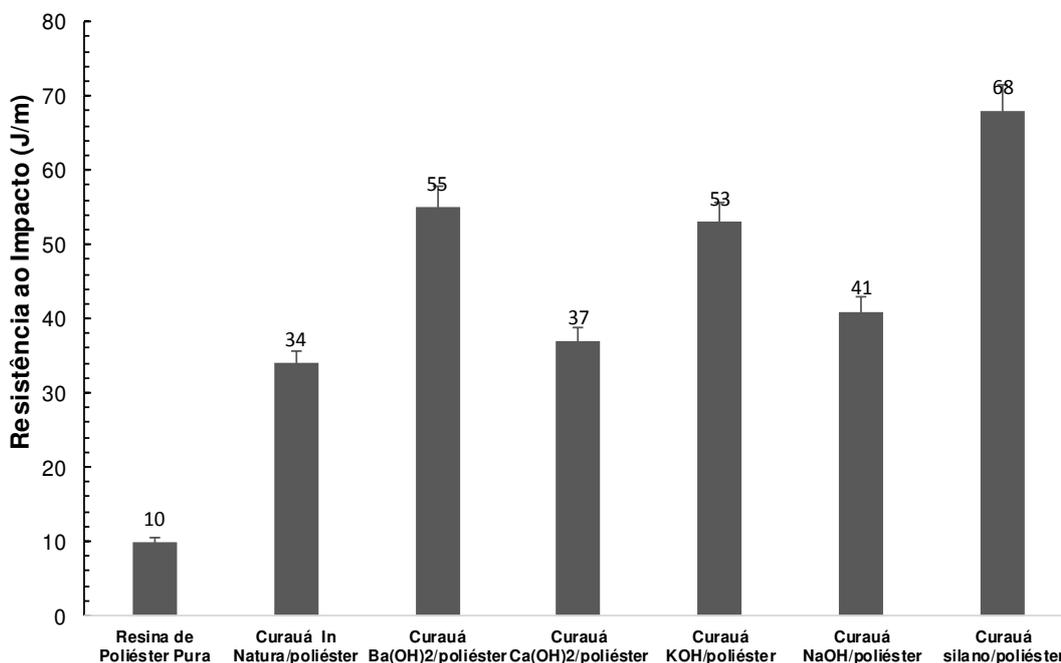


Figura 22 – Resistência ao Impacto Izod dos compósitos de curauá/poliéster.

*Nota: limite de resistência ao impacto em relação à densidade relativa, $\rho_m = 1,37 \text{ g/cm}^3$ (densidade matriz), $\rho_c = 1,11 \text{ g/cm}^3$ (densidade compósitos).

A Figura 23 representa o teste Dunnett's com nível de significância de 5%, onde foi feita uma comparação em pares entre as médias do poliéster puro e compósitos, e também uma outra comparação de média entre os compósitos de fibras tratadas e compósitos de fibra *in natura* e Anova (Tabela 1 do apêndice A). De acordo com o resultado do teste de Dunnett para a propriedade de resistência ao impacto nota-se que a adição das fibras nos compósitos foi capaz de elevar a resistência ao impacto dos compósitos de fibras tratadas em comparação ao poliéster puro. Esta avaliação foi comprovada estatisticamente, para resistência ao impacto (ver Figura 23A).

Houve diferença significativa entre os compósitos de fibra tratada (BaOH₂ e silano) e os compósitos de fibra *in natura* (ver Figura 23B). Teste de Dunnett (Tabela 2 do apêndice A).

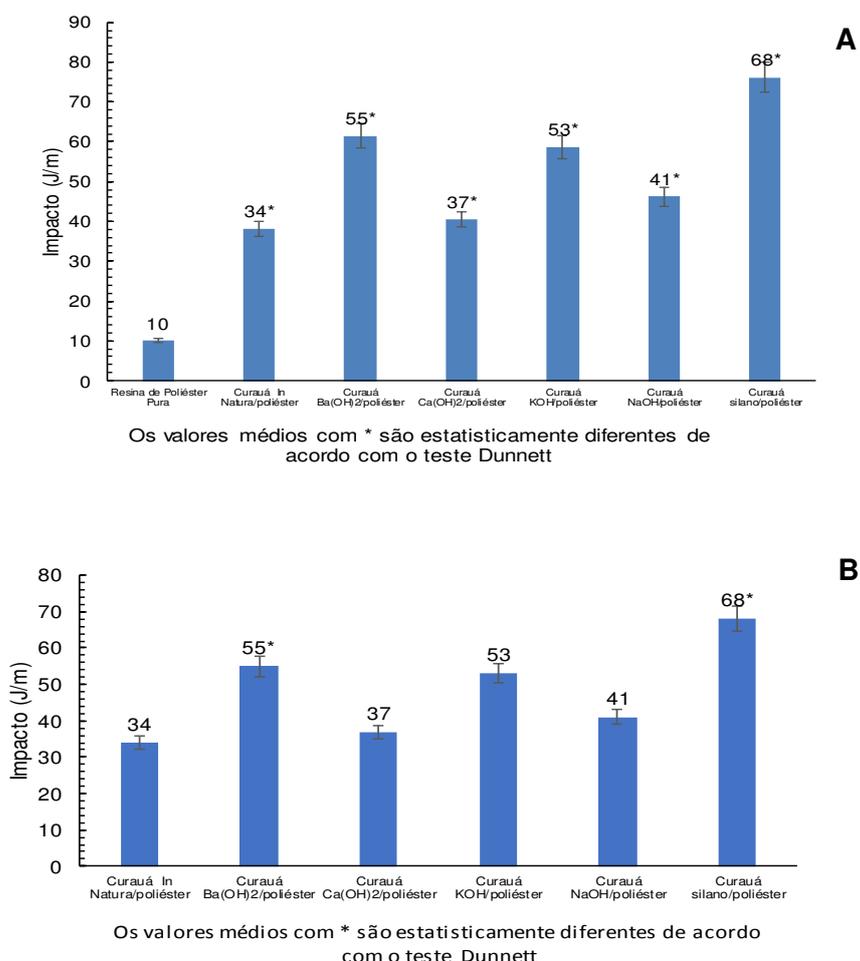


Figura 23 – Comparação estatística por análise de Dunnett entre poliéster puro e compósitos (A), comparação estatística por análise de Dunnett entre compósitos de fibra tratadas – compósitos fibra *in natura* (B).

4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Figura 24 mostra as curvas de TG - DTG dos compósitos de fibra de curauá sem tratamento, dos compósitos de fibra tratados e resina pura. De acordo com as curvas de DTG, as amostras apresentaram curvas similares, com dois estágios de degradação um em torno de 200 °C que corresponde a quebra de ligações cruzadas (*cross-links*) e a própria degradação da resina de poliéster e o outro estágio que ocorre em aproximadamente 330 °C é atribuído a degradação da celulose [23].

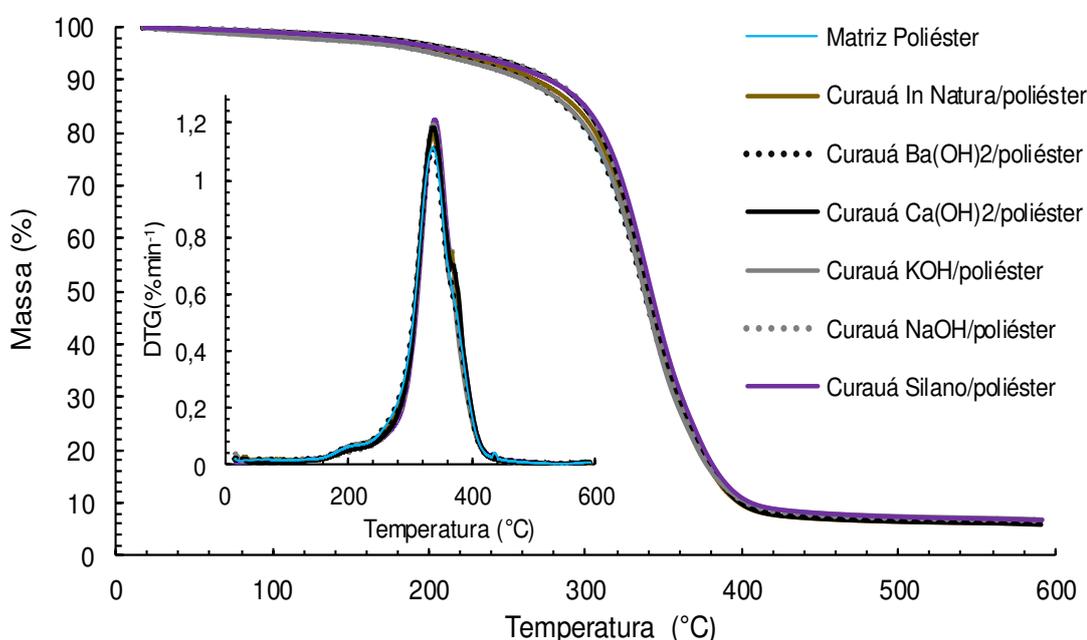


Figura 24 - TG-DTG da resina de poliéster pura, dos compósitos de fibra *in natura* e tratadas.

Além disso, segundo Santafé [107] quanto maior for a fração de volume de fibra em um compósito maior será o efeito das fibras sobre o comportamento térmico dos compósitos. E conforme a Figura 24, a similaridade das curvas de degradação das amostras analisadas é atribuída a quantidade de fibra utilizada neste trabalho que foi de 10% de fibra de curauá. Contudo, a inserção das fibras junto a resina de poliéster foi capaz de elevar a estabilidade térmica dos compósitos. A Tabela 8 apresenta os dados referente as propriedades térmicas dos compósitos de poliéster reforçados com fibras de curauá. Nota-se que para o compósito de fibra tratado com silano, a estabilidade térmica ficou em torno de 291,81°C, com velocidade de decomposição

máxima, apresentando pico em 337,56 °C e com T_{onset} em 305,99 °C. A estabilidade térmica da resina de poliéster pura foi de 248,17 °C, com T_{pico} em 330,25 °C e T_{onset} em 263,11 °C.

Tabela 8 - Propriedades térmicas TG-DTG da resina de poliéster pura, dos compósitos de fibra *in natura* e tratadas.

Amostra	Estabilidade Térmica (°C)	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{pico} (°C)	Resíduos até 600 °C (%)
Resina Pura	248,17	263,11	-	330,25	7,88
Compósito de Fibra <i>In Natura</i>	274,12	302,48	201,97	340,42	6,96
Compósito de Ba(OH) ₂	262,85	298,17	205,32	336,93	6,86
Compósito de Ca(OH) ₂	290,97	303,73	205,30	339,96	7,34
Compósito de KOH	281,04	300,42	200,23	336,02	7,33
Compósito de NaOH	273,34	303,93	201,98	341,19	7,23
Compósito de Silano	291,81	305,99	201,97	337,56	7,27

Além disso, observa-se na Figura 25 as curvas de DSC da resina de poliéster pura, dos compósitos de fibra *in natura* e tratados. É possível observar também, um comportamento similar entre as curvas, com destaque para a variação da amplitude dos eventos apresentados.

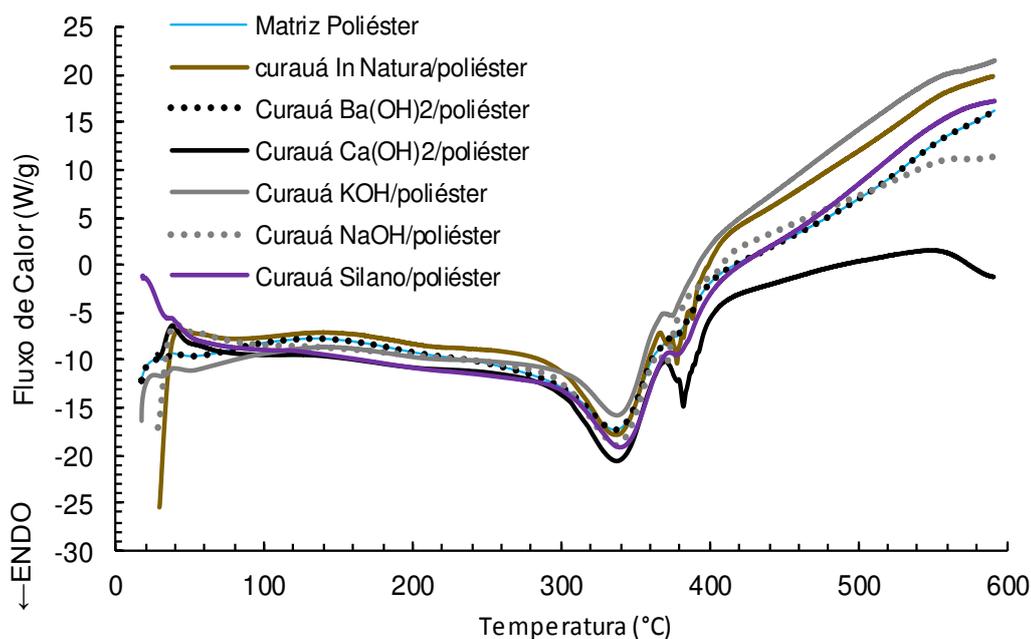


Figura 25 – Curvas DSC da resina de poliéster pura, dos compósitos de fibra *in natura* e tratadas.

Nota-se ainda, a presença de três eventos térmicos, com exceção do poliéster puro que apresentou apenas dois eventos térmicos. O primeiro evento exotérmico observado na faixa (125-139 °C) é atribuído a transição vítrea (T_g) da resina de poliéster, o segundo evento endotérmico que ocorre entre (318-341 °C) corresponde a degradação da resina de poliéster, quebra das ligações cruzadas (cross-links) e o terceiro evento endotérmico (375-380 °C) que se manifestou apenas nos compósitos é referente a degradação das fibras [23]-[109]. A Tabela 9 mostra os dados obtidos da análise de DSC.

Tabela 9 – Propriedades térmicas DSC da resina de poliéster pura, dos compósitos de fibra *in natura* e tratadas.

Amostra	T_g (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH (J/g)	T_{pico} (°C)	ΔH (J/g)
Resina Pura	125,51	318,18	76,30	-	-
Compósito de Fibra <i>In Natura</i>	133,69	338,56	109,7	378,00	19,94
Compósito de Ba(OH) ₂	133,02	337,97	113,60	378,76	3,26
Compósito de Ca(OH) ₂	141,92	360,59	110,45	382,36	24,21
Compósito de KOH	138,92	340,48	83,29	375,56	6,73
Compósito de NaOH	133,89	337,69	92,89	371,34	5,20
Compósito de Silano	137,57	341,64	95,60	380,89	7,51

Conforme dito anteriormente, a amplitude dos picos varia para todas as amostras analisadas. E a essa variação de amplitude que ocorre em média em 340 °C é atribuída a interferência das fibras de curauá de estrutura cristalina no processo de ligações cruzadas da resina que tem estrutura totalmente amorfa, sendo necessário uma maior energia (entalpia) para degradar essa interação fibra/resina, referente a segunda variação de amplitude (375 °C), em média, corresponde a degradação da celulose presente nas fibras, conseqüentemente, quanto maior for a quantidade de celulose na fibra maior será o calor necessário para degradar a fibra [108].

De acordo com os dados apresentados na Tabela 9, referente aos dados de T_g , nota-se que a temperatura de transição vítrea aumentou com a adição das fibras de curauá, este comportamento está associado ao aumento da restrição molecular

imposta pela adição das fibras na matriz polimérica, dessa forma, a presença das fibras dificultaram a mobilidade das moléculas da matriz polimérica, o que sugere que houve uma boa interação curauá/poliéster [109]. Ainda de acordo com os dados de T_g , nota-se que os compósitos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /poliéster apresentaram os maiores valores de T_g (141,92 °C), indicando uma maior interação fibra/matriz nesses compósitos.

4.9 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE RESINA DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As superfícies fraturadas dos corpos de prova de tração foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura. As imagens das superfícies fraturadas dos compósitos de resina de poliéster reforçadas com fibras de curauá tratadas e não tratadas são mostrados na Figura 26 e 27. Com essa análise foi possível analisar a interação entre fibra e matriz polimérica. As Figuras 26(A e B) correspondem as imagens dos compósitos de fibra *in natura*, de acordo com as imagens as ligações interfaciais entre a fibra e a matriz foram baixas, devido aos componentes lignocelulósicos presentes nas fibras sem tratamentos, que impedindo uma bom ancoramento mecânico entre a fibra e a matriz polimérica resultando em um alto grau de retirada (*pull-out*) de fibra [110]. Além do mais, nota-se uma grande quantidade rachadura, isso resultou do inchamento das fibras, pois devido à natureza hidrofóbica da matriz, as fibras incharam resultando em rachaduras desenvolvidas na matriz ao redor das fibras.

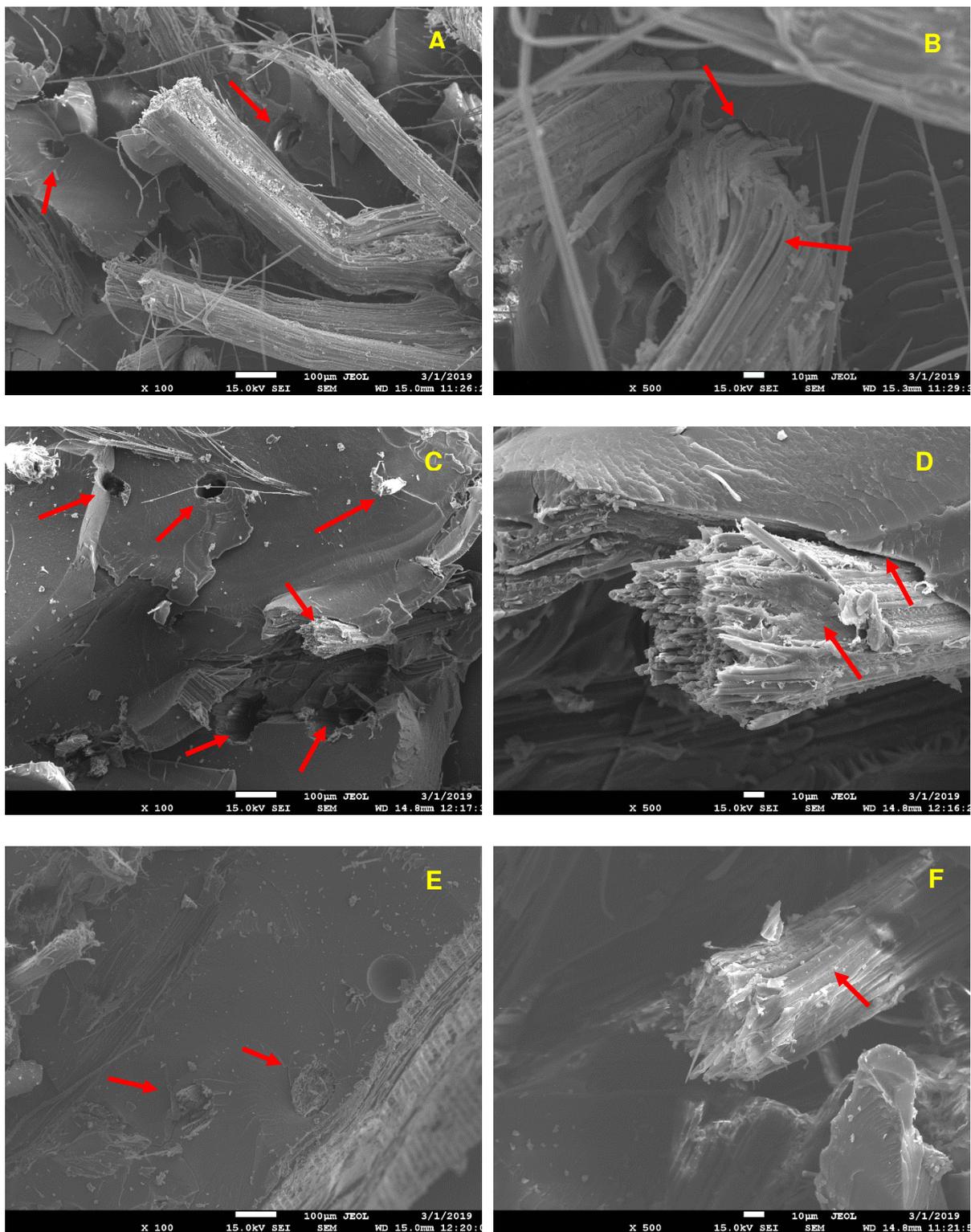


Figura 26 – Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de tração. Curauá in natura/poliéster (A-B), curauá $\text{Ba}(\text{OH})_2$ /poliéster (C-D), curauá $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /poliéster (E-F).

A adesão entre a fibra e a matriz entre os compósitos de fibras tratadas superficialmente foram melhor em relação aos compósitos de fibra sem tratamento,

pois observa-se um maior envolvimento da resina de poliéster entorno das fibras, apesar disso, é nítido que ainda houve a retirada da fibra da matriz, conforme as imagens dos compósitos de curauá $Ba(OH)_2$ /poliéster (C-D), curauá KOH/poliéster (G-H).

Ainda de acordo com as Figuras 26 e 27, as micrografias revelam que houve o rompimento da fibra junto com o polímero, isso indica que os tratamentos aplicados foram realmente eficazes na remoção de lignina e hemicelulose, permitindo assim, uma maior interação fibra matriz, e esse efeito, ocorreu para todos os compósitos. De acordo com a literatura [111], esse tipo de rompimento é típico de estresse causado pelo tracionamento das fibras, através das tensões aplicadas aos compósitos.

Os compósitos de curauá tratados com silano foram os compósitos que apresentaram os melhores resultados mecânicos entre todos os compósitos de fibras tratadas, isso ocorreu devido ao acoplamento entre fibra e a matriz, que criou uma fina camada que acabou atuando como uma ponte entre fibra/matriz, permitindo assim, uma melhor compatibilidade entre as fibras e o polímero e isso confirma-se pela sua micrografia, Figuras 27(K-L), onde pode-se observar poucos arrancamentos, e que as fibras foram arrancadas juntas com a resina de poliéster, além de uma boa adesão entre a fibra de curauá e a resina de poliéster. Entre os compósitos de tratados com álcali os compósitos tratados com hidróxido de cálcio foi o que obteve o melhor resultado mecânico no ensaio de tração e os compósitos de fibras tratadas com hidróxido de sódio foram os que tiveram melhor resultado mecânico no ensaios de flexão, e conforme suas micrografias, Figuras 26(E-F) e 27(I-J), respectivamente, percebe-se que esses compósitos tiveram micrografias parecidas com as micrografias do compósitos de fibras tratadas com agente silano, com poucos arrancamentos das fibras da matriz, e um envolvimento mais eficaz da matriz sobre a fibra, resultado da remoção dos componentes amorfos que constituem a fibra de curauá, dessa forma, aumentou-se o grau de desfibrilamento das fibras permitindo que a resina fluísse por entre as fibrilas o que conseqüentemente aumentou a interação curauá/poliéster.

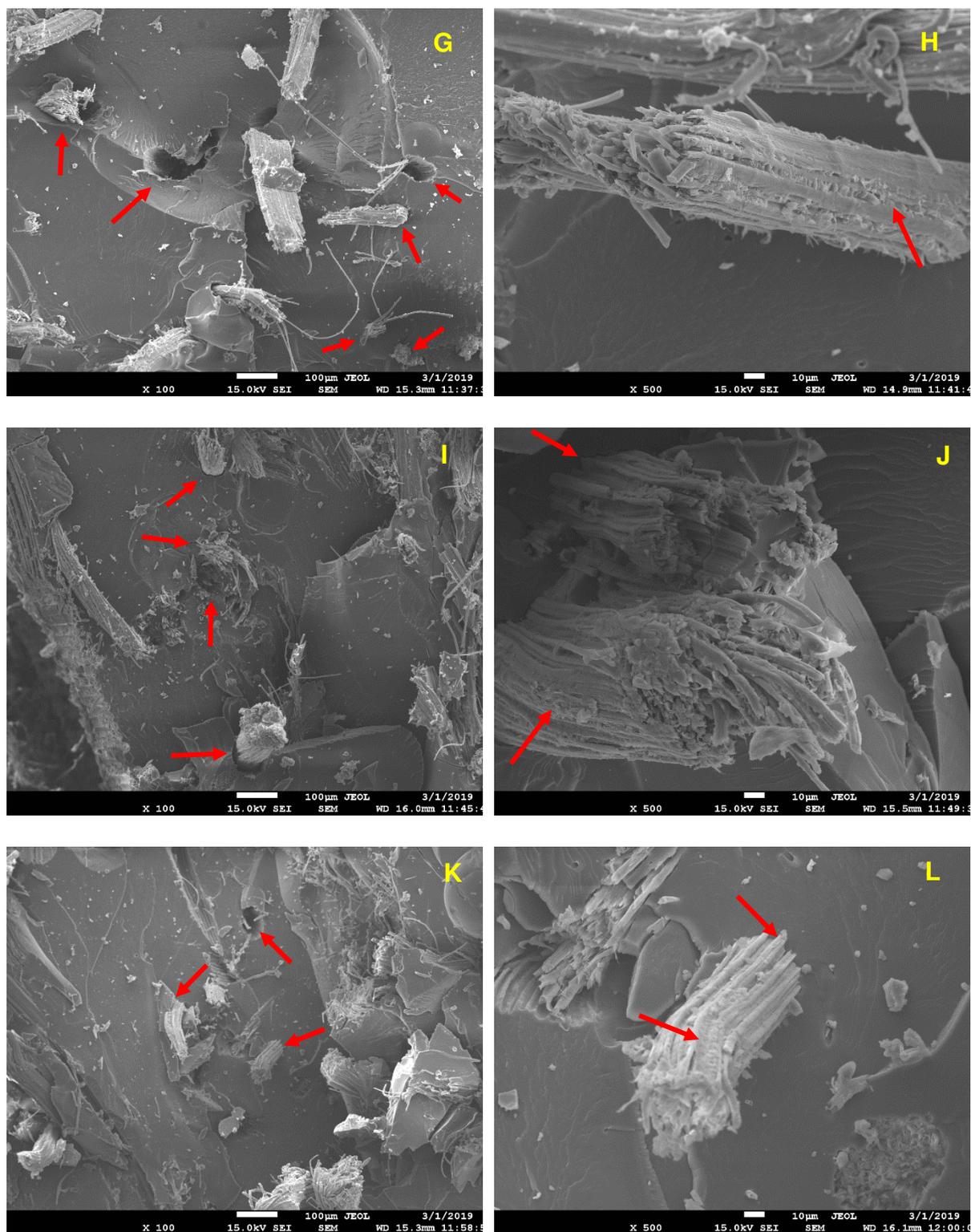


Figura 27 – Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de tração. Curauá KOH/poliéster (G-H), curauá NaOH/poliéster (I-J), curauá silano/poliéster (K-L).

5 CONCLUSÕES

As fibras de curauá foram tratadas com os reagentes alcalinos $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH e NaOH e com o agente silano, e que por meio das análises de caracterização química, DRX, FTIR e análise térmica (TG-DTG), o mesmo padrão de remoção de constituintes lignocelulósicos foram observados em todas essas análises, confirmando, que os tratamentos superficiais aplicados em fibras naturais são efizazes na remoção parcial desses componentes. O método *hand lay up* seguido do *vacuum bag* foi utilizado para a preparação dos compósitos. Com relação ao comportamento térmico, o compósito de curauá silano/ poliéster apresentou maior estabilidade térmica e o compósito curauá $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /poliéster apresentou o maior valor de T_g . Ainda, por meio da análise térmica notou-se que a inserção das fibras na matriz de poliéster diminuiu a mobilidade da matriz, conseqüentemente, deslocou-se a T_g à temperaturas mais elevadas. Em relação as propriedades mecânicas, a adição das fibras nos compósitos foi capaz de tornar os compósitos menos rígidos em relação à matriz de poliéster. Por meio do ensaio de impacto observou-se que a capacidade de absorção de energia dos compósitos aumentou com a inserção das fibras, sendo o compósito de curauá silano/poliéster o qual se destacou pela maior capacidade de absorção de energia. Através da análise morfológica, observou-se que o curauá $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /poliéster e o curauá silano/poliéster apresentaram maior grau de desfibrilamento o que resultou em uma maior fluidez da resina poliéster entre as fibrilas devido a uma maior interação reforço/matriz. Portanto, conclui-se que o compósito de curauá silano/ poliéster foi o material que apresentou melhores propriedades em relação aos submetidos aos outros tratamentos estudados.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho sugere-se:

- ✓ A fabricação de compósitos com maior teor de fibra;
- ✓ A utilização de fibras contínuas e longas;
- ✓ O tratamento de fibras com outros tratamentos químicos;
- ✓ Fabricação de compósitos com outras fibras vegetais e outras matrizes poliméricas para efeito de comparação.
- ✓ Uso de outra resina mais compatível com as fibras naturais.

REFERÊNCIAS

- [1] N. Saba, M. Jawaid, O. Y. Allothman, e M. T. Paridah, “A Review on Dynamic Mechanical Properties of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 106, p. 149–159, mar. 2016.
- [2] K. Senthilkumar *et al.*, “Mechanical properties evaluation of sisal fibre reinforced polymer composites: A review”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 174, p. 713–729, jun. 2018.
- [3] A. V. Kiruthika, “A review on physico-mechanical properties of bast fibre reinforced polymer composites”, *J. Build. Eng.*, vol. 9, p. 91–99, jan. 2017.
- [4] M. J. Mochane *et al.*, “Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: A review”, *Express Polym. Lett.*, vol. 13, nº 2, p. 159–198, 2019.
- [5] S. F. Souza *et al.*, “The use of curaua fibers as reinforcements in composites”, in *Biofiber Reinforcements in Composite Materials*, Elsevier, 2015, p. 700–720.
- [6] R. V. Silva e E. M. F. Aquino, “Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites”, *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 27, nº 1, p. 103–112, jan. 2008.
- [7] R. Kumar, S. Oubrai, e A. Sharma, “Chemical modifications of natural fiber for composite material”, p. 11, 2011.
- [8] D. O. Castro, A. Ruvolo-Filho, e E. Frollini, “Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass”, *Polym. Test.*, vol. 31, nº 7, p. 880–888, out. 2012.
- [9] R. Zah, R. Hischier, A. L. Leão, e I. Braun, “Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment”, *J. Clean. Prod.*, vol. 15, nº 11–12, p. 1032–1040, jan. 2007.
- [10] S. N. Monteiro, F. P. D. Lopes, D. C. O. Nascimento, A. da Silva Ferreira, e K. G. Satyanarayana, “Processing and properties of continuous and aligned curaua fibers incorporated polyester composites”, *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 2, nº 1, p. 2–9, jan. 2013.
- [11] F. Harnnecker, D. dos Santos Rosa, e D. M. Lenz, “Biodegradable Polyester-Based Blend Reinforced with Curauá Fiber: Thermal, Mechanical and Biodegradation Behaviour”, *J. Polym. Environ.*, vol. 20, nº 1, p. 237–244, mar. 2012.
- [12] C. Borsoi, L. C. Scienza, e A. J. Zattera, “Characterization of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curaua fibers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, nº 1, p. 653–659, abr. 2013.
- [13] C. Borsoi, K. H. Berwig, L. C. Scienza, e A. J. Zattera, “The photodegradation and biodegradation of rEPS/curaua fiber composites”, *Polym. Compos.*, vol. 34, nº 6, p. 967–977, jun. 2013.
- [14] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, e M. Sain, “Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites: Progress Report on Natural Fiber Composites”, *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 299, nº 1, p. 9–26, jan. 2014.

- [15] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, e T. M. Le, "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance", *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, p. 98–112, abr. 2016.
- [16] D. G. Soltan, P. das Neves, A. Olvera, H. Savastano Junior, e V. C. Li, "Introducing a curauá fiber reinforced cement-based composite with strain-hardening behavior", *Ind. Crops Prod.*, vol. 103, p. 1–12, set. 2017.
- [17] M. A. S. Spinacé, C. S. Lambert, K. K. G. Feroselli, e M.-A. De Paoli, "Characterization of lignocellulosic curaua fibres", *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, n° 1, p. 47–53, maio 2009.
- [18] M. A. M. de Araujo, A. R. de Sena Neto, E. Hage, L. H. C. Mattoso, e J. M. Marconcini, "Curaua leaf fiber (*Ananas comosus* var. *erectifolius*) reinforcing poly(lactic acid) biocomposites: Formulation and performance", *Polym. Compos.*, vol. 36, n° 8, p. 1520–1530, ago. 2015.
- [19] T. M. B. Barbosa, J. Z. L. Santos, C. A. F. Tucci, S. V. da Silva, A. A. de S. Cardoso, e B. F. F. Pereira, "Phosphorus Sources: Effects on Growth and Phosphorus Fractions of Curauá (*Ananas erectifolius* L. B. Smith)", *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 46, n° 10, p. 1200–1211, maio 2015.
- [20] L. V. Scalioni, M. C. Gutiérrez, e M. I. Felisberti, "Green composites of poly(3-hydroxybutyrate) and curaua fibers: Morphology and physical, thermal, and mechanical properties: RESEARCH ARTICLE", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, n° 14, abr. 2017.
- [21] R. S. Teixeira, S. F. Santos, A. L. Christoforo, H. Savastano, e F. A. R. Lahr, "Extrudability of cement-based composites reinforced with curauá (*Ananas erectifolius*) or polypropylene fibers", *Constr. Build. Mater.*, vol. 205, p. 97–110, abr. 2019.
- [22] N. Saba, M. T. Paridah, e M. Jawaid, "Mechanical properties of kenaf fibre reinforced polymer composite: A review", *Constr. Build. Mater.*, vol. 76, p. 87–96, fev. 2015.
- [23] B. S. Rodríguez, R. M. García, R. M. Leão, e S. C. Amico, "Hemicellulose Removal in Curaua (*Ananas erectifolius*) Fibers for Polyester Composites Remoción de hemicelulosa en fibras de Curaua (*Ananas erectifolius*) para compósitos de poliéster", *. ISSN*, vol. 10, p. 19, 2018.
- [24] Y. Yue, J. Han, G. Han, G. M. Aita, e Q. Wu, "Cellulose fibers isolated from energycane bagasse using alkaline and sodium chlorite treatments: Structural, chemical and thermal properties", *Ind. Crops Prod.*, vol. 76, p. 355–363, dez. 2015.
- [25] P. Gatenholm e D. Klemm, "Bacterial Nanocellulose as a Renewable Material for Biomedical Applications", *MRS Bull.*, vol. 35, n° 3, p. 208–213, mar. 2010.
- [26] U. Römling e M. Y. Galperin, "Bacterial cellulose biosynthesis: diversity of operons, subunits, products, and functions", *Trends Microbiol.*, vol. 23, n° 9, p. 545–557, set. 2015.

- [27] W. Thongsomboon, D. O. Serra, A. Possling, C. Hadjineophytou, R. Hengge, e L. Cegelski, "Phosphoethanolamine cellulose: A naturally produced chemically modified cellulose", *Science*, vol. 359, nº 6373, p. 334–338, jan. 2018.
- [28] D. O. Serra, A. M. Richter, e R. Hengge, "Cellulose as an Architectural Element in Spatially Structured *Escherichia coli* Biofilms", *J. Bacteriol.*, vol. 195, nº 24, p. 5540–5554, dez. 2013.
- [29] M. E. Alves Fidelis, T. V. C. Pereira, O. da F. M. Gomes, F. de Andrade Silva, e R. D. Toledo Filho, "The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers", *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 2, nº 2, p. 149–157, abr. 2013.
- [30] M. A. Fuqua, S. Huo, e C. A. Ulven, "Natural Fiber Reinforced Composites", *Polym. Rev.*, vol. 52, nº 3, p. 259–320, jul. 2012.
- [31] G. Tokuda *et al.*, "Fiber-associated spirochetes are major agents of hemicellulose degradation in the hindgut of wood-feeding higher termites", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 115, nº 51, p. E11996–E12004, dez. 2018.
- [32] R. Martin-Sampedro, M. E. Eugenio, J. A. Moreno, E. Revilla, e J. C. Villar, "Integration of a kraft pulping mill into a forest biorefinery: Pre-extraction of hemicellulose by steam explosion versus steam treatment", *Bioresour. Technol.*, vol. 153, p. 236–244, fev. 2014.
- [33] P. H. F. Pereira *et al.*, "Vegetal fibers in polymeric composites: a review", *Polímeros*, vol. 25, nº 1, p. 9–22, fev. 2015.
- [34] X. Shi, X. Wang, B. Tang, Z. Dai, K. Chen, e J. Zhou, "Impact of lignin extraction methods on microstructure and mechanical properties of lignin-based carbon fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, nº 10, p. 45580, mar. 2018.
- [35] L. Ma, L. J. He, e S. Y. Shao, "Study on Effect of Surface Treating Method on Mechanical Behavior of Three Plant Fiber Reinforced Polypropylene Composites", *Polym. Polym. Compos.*, vol. 25, nº 1, p. 93–102, jan. 2017.
- [36] S. M.R., S. Siengchin, J. Parameswaranpillai, M. Jawaid, C. I. Pruncu, e A. Khan, "A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: Preparation, processing and characterization", *Carbohydr. Polym.*, vol. 207, p. 108–121, mar. 2019.
- [37] E. O. Cisneros-López, J. Anzaldo, F. J. Fuentes-Talavera, R. González-Núñez, J. R. Robledo-Ortíz, e D. Rodrigue, "Effect of agave fiber surface treatment on the properties of polyethylene composites produced by dry-blending and compression molding", *Polym. Compos.*, vol. 38, nº 1, p. 96–104, jan. 2017.
- [38] T. Kick, T. Grethe, e B. Mahltig, "A Natural Based Method for Hydrophobic Treatment of Natural Fiber Material", *Acta Chim. Slov.*, vol. 64, nº 2, p. 373–380, jun. 2017.

- [39] J. S. S. Neto, R. A. A. Lima, D. K. K. Cavalcanti, J. P. B. Souza, R. A. A. Aguiar, e M. D. Banea, "Effect of chemical treatment on the thermal properties of hybrid natural fiber-reinforced composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, n° 10, p. 47154, mar. 2019.
- [40] R. Malenab, J. Ngo, e M. Promentilla, "Chemical Treatment of Waste Abaca for Natural Fiber-Reinforced Geopolymer Composite", *Materials*, vol. 10, n° 6, p. 579, maio 2017.
- [41] Z. Huang, H. Ge, J. Yin, e F. Liu, "Effects of fiber loading and chemical treatments on properties of sisal fiber-reinforced sheet molding compounds", *J. Compos. Mater.*, vol. 51, n° 22, p. 3175–3185, set. 2017.
- [42] E. O. Cisneros-López, M. E. González-López, A. A. Pérez-Fonseca, R. González-Núñez, D. Rodrigue, e J. R. Robledo-Ortíz, "Effect of fiber content and surface treatment on the mechanical properties of natural fiber composites produced by rotomolding", *Compos. Interfaces*, vol. 24, n° 1, p. 35–53, jan. 2017.
- [43] P. Senthamaraikannan e M. Kathiresan, "Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from *Coccinia grandis*.L", *Carbohydr. Polym.*, vol. 186, p. 332–343, abr. 2018.
- [44] J. Bessa *et al.*, "Influence of surface treatments on the mechanical properties of fibre reinforced thermoplastic composites", *Procedia Eng.*, vol. 200, p. 465–471, 2017.
- [45] U. H. Erdoğan, Y. Seki, G. Aydoğdu, B. Kutlu, e A. Akşit, "Effect of Different Surface Treatments on the Properties of Jute", *J. Nat. Fibers*, vol. 13, n° 2, p. 158–171, mar. 2016.
- [46] S. Nimanpure *et al.*, "Mechanical, electrical, and thermal analysis of sisal fibril/kenaf fiber hybrid polyester composites", *Polym. Compos.*, vol. 40, n° 2, p. 664–676, fev. 2017.
- [47] M. K. Alam, M. T. Islam, M. F. Mina, e M. A. Gafur, "Structural, mechanical, thermal, and electrical properties of carbon black reinforced polyester resin composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, n° 13, p. n/a-n/a, jul. 2014.
- [48] T. O. Azeez, D. O. Onukwuli, J. T. Nwabanne, e A. T. Banigo, "*Cissus Populnea* Fiber - Unsaturated Polyester Composites: Mechanical Properties and Interfacial Adhesion", *J. Nat. Fibers*, p. 1–14, dez. 2018.
- [49] R. Burgueño, M. J. Quagliata, G. M. Mehta, A. K. Mohanty, M. Misra, e L. T. Drzal, "Sustainable Cellular Biocomposites from Natural Fibers and Unsaturated Polyester Resin for Housing Panel Applications", *J. Polym. Environ.*, vol. 13, n° 2, p. 139–149, abr. 2005.
- [50] N. Abilash e M. Sivapragash, "Optimizing the delamination failure in bamboo fiber reinforced polyester composite", *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, vol. 28, n° 1, p. 92–102, jan. 2016.

- [51] J. Holbery e D. Houston, "Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications", *JOM*, vol. 58, n° 11, p. 80–86, nov. 2006.
- [52] ASM Handbook Volume 21: Composites, Org., *ASM handbook*, 10th edition., vol. 21. Materials Park, Ohio: ASM International, 2001.
- [53] M. Gilbert, *Brydson's plastics materials*. Boston, MA: Elsevier, 2016.
- [54] N. Miskolczi, "Polyester resins as a matrix material in advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites", in *Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*, Elsevier, 2013, p. 44–68.
- [55] M. Amirkhosravi, M. Pishvar, e M. C. Altan, "Improving laminate quality in wet lay-up/vacuum bag processes by magnet assisted composite manufacturing (MACM)", *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 98, p. 227–237, jul. 2017.
- [56] M. Sussmann, M. Amirkhosravi, M. Pishvar, e M. Altan, "Fabrication of High Quality, Large Wet Lay-Up/Vacuum Bag Laminates by Sliding a Magnetic Tool", *Polymers*, vol. 10, n° 9, p. 992, set. 2018.
- [57] L. Hamill, T. Centea, e S. Nutt, "Surface porosity during vacuum bag-only prepreg processing: Causes and mitigation strategies", *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 75, p. 1–10, ago. 2015.
- [58] J. R. Vinson e R. Sierakowski, *The behavior of structures composed of composite materials*, 2. ed., Reprint. Dordrecht: Springer, 2008.
- [59] T. Centea e S. R. Nutt, "Manufacturing cost relationships for vacuum bag-only prepreg processing", *J. Compos. Mater.*, vol. 50, n° 17, p. 2305–2321, jul. 2016.
- [60] S. C. Thiyagarajann e D. K. Balamurugan, "Determination of Change in Mechanical Properties of Banana Fibres Treated with Sodium Carbonate, Barium Hydroxide", vol. 4, n° 2, p. 12, 2016.
- [61] P. Valášek, R. D'Amato, M. Müller, e A. Ruggiero, "Mechanical properties and abrasive wear of white/brown coir epoxy composites", *Compos. Part B Eng.*, vol. 146, p. 88–97, ago. 2018.
- [62] P. Vimalanathan, N. Venkateshwaran, e V. Santhanam, "Mechanical, dynamic mechanical, and thermal analysis of *Shorea robusta* -dispersed polyester composite", *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 21, n° 4, p. 314–326, maio 2016.
- [63] K. Mayandi, N. Rajini, P. Pitchipoo, J. T. Winowlin Jappes, e A. Varada Rajulu, "Properties of Untreated and Chemically Treated *Cissus Quadrangularis* Natural Fibers and Their Composites With Polyester as the Matrix", *Polym. Compos.*, vol. 39, n° 3, p. 876–886, mar. 2018.

- [64] Bahcegul, E.; Toraman, H. E.; Ozkan, N.; Bakir, U. Evaluation of alkaline pretreatment temperature on a multi-product basis for the co-production of glucose and hemicellulose based films from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 103, p. 440-445, 2012.
- [65] K. O. Reddy, C. U. Maheswari, M. Shukla, e A. V. Rajulu, "Chemical composition and structural characterization of Napier grass fibers", *Mater. Lett.*, vol. 67, n° 1, p. 35–38, jan. 2012.
- [66] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, e F. Cardona, "Effects of chemical treatments on hemp fibre structure", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, p. 13–23, jul. 2013.
- [67] M. Sayanjali Jasbi, H. Hasani, A. Zadhoush, e S. Safi, "Effect of alkali treatment on mechanical properties of the green composites reinforced with milkweed fibers", *J. Text. Inst.*, p. 1–8, maio 2017.
- [68] M. Rokbi, H. Osmani, A. Imad, e N. Benseddiq, "Effect of Chemical treatment on Flexure Properties of Natural Fiber-reinforced Polyester Composite", *Procedia Eng.*, vol. 10, p. 2092–2097, 2011.
- [69] P. A. Sreekumar, S. P. Thomas, J. marc Saiter, K. Joseph, G. Unnikrishnan, e S. Thomas, "Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding", *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, n° 11, p. 1777–1784, nov. 2009.
- [70] J. P. S. MORAIS, M. de F. ROSA, and J. M. MARCONCINI, *Procedimentos para análise lignocelulósica*. 2010.
- [71] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer," *Text. Res. J.*, vol. 29, no. 10, pp. 786–794, Oct. 1959.
- [72] Y. Chen et al., "Effect of fiber surface treatment on structure, moisture absorption and mechanical properties of luffa sponge fiber bundles," *Ind. Crops Prod.*, vol. 123, no. January, pp. 341–352, Nov. 2018.
- [73] M. Rajesh and J. Pitchaimani, "Mechanical characterization of natural fiber intra-ply fabric polymer composites: Influence of chemical modifications," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 36, no. 22, pp. 1651–1664, Nov. 2017.
- [74] Y. Yue, J. Han, G. Han, G. M. Aita, and Q. Wu, "Cellulose fibers isolated from energycane bagasse using alkaline and sodium chlorite treatments: Structural, chemical and thermal properties," *Ind. Crops Prod.*, vol. 76, pp. 355–363, 2015.
- [75] H. Tibolla, F. M. Pelissari, J. T. Martins, A. A. Vicente, and F. C. Menegalli, "Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: Characterization and cytotoxicity assessment," *Food Hydrocoll.*, vol. 75, pp. 192–201, Feb. 2018.
- [76] K. C. Coelho de Carvalho Benini, H. J. C. Voorwald, M. O. H. Cioffi, A. C. Milanese, and H. L. Ornaghi, "Characterization of a New Lignocellulosic Fiber from Brazil: *Imperata brasiliensis* (Brazilian Satintail) as an Alternative Source for Nanocellulose Extraction," *J. Nat. Fibers*, vol. 14, no. 1, pp. 112–125, Jan. 2017.

- [77] M. Asim, M. Jawaid, K. Abdan, and M. R. Ishak, "Effect of Alkali and Silane Treatments on Mechanical and Fibre-matrix Bond Strength of Kenaf and Pineapple Leaf Fibres," *J. Bionic Eng.*, vol. 13, no. 3, pp. 426–435, Sep. 2016.
- [78] U. Huner, "Effect of Chemical Surface Treatment on Flax-Reinforced Epoxy Composite," *J. Nat. Fibers*, vol. 15, no. 6, pp. 808–821, Nov. 2018.
- [79] M. Benítez-Guerrero, L. A. Pérez-Maqueda, R. Artiaga, P. E. Sánchez-Jiménez, and J. Pascual-Cosp, "Structural and Chemical Characteristics of Sisal Fiber and Its Components: Effect of Washing and Grinding," *J. Nat. Fibers*, vol. 14, no. 1, pp. 26–39, Jan. 2017.
- [80] K. J. Vishnu Vardhini and R. Murugan, "Effect of Laccase and Xylanase Enzyme Treatment on Chemical and Mechanical Properties of Banana Fiber," *J. Nat. Fibers*, vol. 14, no. 2, pp. 217–227, Mar. 2017.
- [81] Vivek, R. K. Dutta, and R. Parti, "Effect of Chemical Treatment on the Tensile Strength Behavior of Coir Geotextiles," *J. Nat. Fibers*, vol. 0478, pp. 1–15, Aug. 2018.
- [82] M. Asim, M. Jawaid, K. Abdan, and M. R. Ishak, "Effect of pineapple leaf fibre and kenaf fibre treatment on mechanical performance of phenolic hybrid composites," *Fibers Polym.*, vol. 18, no. 5, pp. 940–947, May 2017.
- [83] G. T. Mahesha, S. B. Satish, M. V. Kini, and B. K. Subrahmanya, "Mechanical Characterization and Water Ageing Behavior Studies of Grewia Serrulata Bast Fiber Reinforced Thermoset Composites," *J. Nat. Fibers*, vol. 14, no. 6, pp. 788–800, Nov. 2017.
- [84] G. L. Devnani and S. Sinha, "African Teff Straw as a Potential Reinforcement in Polymer Composites for Light-Weight Applications: Mechanical, Thermal, Physical, and Chemical Characterization before and after Alkali Treatment," *J. Nat. Fibers*, vol. 0478, pp. 1–15, Nov. 2018.
- [85] D. V. Hegde et al., "Studies on physical properties of wine palm and Roselle natural fibers," *J. Nat. Fibers*, vol. 0478, pp. 1–11, Apr. 2018.
- [86] U. K. Komal, V. Verma, T. Ashwani, N. Verma, and I. Singh, "Effect of Chemical Treatment on Thermal, Mechanical and Degradation Behavior of Banana Fiber Reinforced Polymer Composites," *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1–13, Dec. 2018.
- [87] M. Wu, Z. Sun, and X. Zhao, "Effects of Different Modification Methods on the Properties of Sisal Fibers," *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1–10, Dec. 2018.
- [88] R. THIRUMALAISAMY and S. PAVAYEE SUBRAMANI, "Investigation of Physico-Mechanical and Moisture Absorption Characteristics of Raw and Alkali Treated New Agave *Angustifolia Marginata* (AAM) Fiber and Moisture Absorption of Raw and Alkali Treated New Agave *Angustifolia Marginata* (AAM) Plant Fiber," *Mater. Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 53–58, Feb. 2018.
- [89] C. J. Lim, M. Arumugam, C. K. Lim, and G. C. L. Ee, "Mercerizing Extraction and Physicochemical Characterizations of Lignocellulosic Fiber from the Leaf Waste of *Mikania micrantha* Kunth ex H.B.K.," *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1–12, Oct. 2018.
- [90] H. Y. Choi and J. S. Lee, "Effects of surface treatment of ramie fibers in a ramie/poly(lactic acid) composite," *Fibers Polym.*, vol. 13, no. 2, pp. 217–223, Feb. 2012.

- [91] H. Zhou, Y. Long, A. Meng, S. Chen, Q. Li, and Y. Zhang, "A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 34, pp. 26509–26516, 2015.
- [92] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, and A. A. Lappas, "A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, pp. 143–150, Jan. 2014.
- [93] Z. Zhang, M. Zhu, and D. Zhang, "A Thermogravimetric study of the characteristics of pyrolysis of cellulose isolated from selected biomass," *Appl. Energy*, vol. 220, no. March, pp. 87–93, Jun. 2018.
- [94] A. A. Premnath, "Impact of surface treatment on the mechanical properties of sisal and jute reinforced with epoxy resin natural fiber hybrid composites," *J. Nat. Fibers*, vol. 123, no. 1, pp. 1–11, Jan. 2018.
- [95] A. Rachini, M. Le Troedec, C. Peyratout, and A. Smith, "Comparison of the thermal degradation of natural, alkali-treated and silane-treated hemp fibers under air and an inert atmosphere," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 1, pp. 226–234, Apr. 2009.
- [96] A. M. Brum da Silva, S. M. da Luz, I. Siva, J. T. Winowlin Jappes, and S. C. Amico, "Effect of silane treatment on the Curaua fibre/polyester interface," *Plast. Rubber Compos.*, vol. 48, no. 4, pp. 160–167, Apr. 2019.
- [97] C. C. Eng, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, H. Ariffin, and W. M. Z. Wan Yunus, "Compositional and Morphological Changes of Chemical Modified Oil Palm Mesocarp Fiber by Alkaline Bleaching and Silane Coupling Agents," *BioResources*, vol. 9, no. 3, pp. 5290–5301, Jul. 2014.
- [98] J. T. C. González, A. J. P. Dillon, A. R. Pérez-Pérez, R. Fontana, and C. P. Bergmann, "Enzymatic surface modification of sisal fibers (*Agave Sisalana*) by *Penicillium echinulatum* cellulases," *Fibers Polym.*, vol. 16, no. 10, pp. 2112–2120, Oct. 2015.
- [99] H. Hestiawan, Jamasri, and Kusmono, "Effect of chemical treatments on tensile properties and interfacial shear strength of unsaturated polyester/fan palm fibers," *J. Nat. Fibers*, vol. 15, no. 5, pp. 762–775, 2018.
- [100] A. C. Manalo, E. Wani, N. A. Zukarnain, W. Karunasena, and K. T. Lau, "Effects of alkali treatment and elevated temperature on the mechanical properties of bamboo fibre-polyester composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 80, pp. 73–83, 2015.
- [101] T. G. T. Pereira, J. F. Mendes, J. E. Oliveira, J. M. Marconcini, and R. F. Mendes, "Effect of reinforcement percentage of eucalyptus fibers on physico-mechanical properties of composite hand lay-up with polyester thermosetting matrix," *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1–11, 2018.
- [102] N. T. Simonassi, F. O. Braga, and S. N. Monteiro, "Processing of a Green Fiber-Reinforced Composite of High-Performance Curaua Fiber in Polyester," *JOM*, vol. 70, no. 10, pp. 1958–1964, Oct. 2018.
- [103] T. A. Negawo, Y. Polat, F. N. Buyuknalçaci, A. Kilic, N. Saba, and M. Jawaid, "Mechanical, morphological, structural and dynamic mechanical properties of alkali treated Ensete stem fibers reinforced unsaturated polyester composites," *Compos. Struct.*, vol. 207, no. 10, pp. 589–597, Jan. 2019.

- [104] O. M. L. Asumani, R. G. Reid, and R. Paskaramoorthy, "The effects of alkali-silane treatment on the tensile and flexural properties of short fibre non-woven kenaf reinforced polypropylene composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 9, pp. 1431–1440, 2012.
- [105] R. Mahjoub, J. M. Yatim, A. R. Mohd Sam, and S. H. Hashemi, "Tensile properties of kenaf fiber due to various conditions of chemical fiber surface modifications," *Constr. Build. Mater.*, vol. 55, no. 6, pp. 103–113, Mar. 2014.
- [106] M. Rokbi, H. Osmani, A. Imad, and N. Benseddiq, "Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiber-reinforced polyester composite," *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 2092–2097, 2011.
- [107] H. P. G. Santafé, R. J. S. Rodriguez, S. N. Monteiro, and T. E. Castillo, "Characterization of Thermogravimetric Behavior of Polyester Composites Reinforced with Coir Fiber," in *EPD Congress 2011*, vol. 109, no. 1, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 305–310.
- [108] N. Flores Ramirez, Y. Sanchez Hernandez, J. Cruz de Leon, S. R. Vasquez Garcia, L. Domratcheva Lvova, and L. Garcia Gonzalez, "Composites from water hyacinth (*Eichhornea crassipe*) and polyester resin," *Fibers Polym.*, vol. 16, no. 1, pp. 196–200, Jan. 2015.
- [109] F. P. D. Lopes, A. S. Ferreira, R. J. S. Rodriguez, T. E. Castillo, and S. N. Monteiro, "Characterization of Thermal Behavior of Polyester Composites Reinforced with Curaua Fibers by Differential Scanning Calorimetry," in *EPD Congress 2011*, vol. 25, no. 1, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 297–303.
- [110] P. H. Sankar, Y. V. M. Reddy, K. H. Reddy, M. A. Kumar, and A. Ramesh, "The Effect of Fiber Length on Tensile Properties of Polyester Resin Composites Reinforced by the Fibers of *Sansevieria trifasciata*," *Int. Lett. Nat. Sci.*, vol. 8, pp. 7–13, Jan. 2014.
- [111] J. W. S. H. B. L. W. D. COOKE, *ATLAS OF FIBRE FRACTURE AND DAMAGE TO TEXTILES*, 2nd ed., vol. 2. Woodhead Publishing Limited, 1998.
- [112] ASTM International ASTM D3039 - Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. **Annual Book of ASTM Standards**, 2017.
- [113] ASTM International ASTM D790 - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. **Annual Book of ASTM Standards**, 2017.
- [114] ASTM International ASTM D256 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. **Annual Book of ASTM Standards**, 2010.
- [115] J. Anggono, S. Sugondo, S. Sewucipto, H. Purwaningsih, and S. Henrico, "The use of sugarcane bagasse in PP matrix composites: A comparative study of bagasse treatment using calcium hydroxide and sodium hydroxide on composite strength," in *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1788, p. 030055.

Apêndice A: Análise Estatística

Tabela 1: ANOVA das propriedades mecânicas

	Soma	df	Média	F	Sig.
tração	1401,943	6	233,657	7,014	,000
	932,800	28	33,314		
Total	2334,743	34			
flexão	31627,543	6	5271,257	55,545	,000
	2657,200	28	94,900		
Total	34284,743	34			

	Soma	df	Média	F	Sig.
tração	244,567	5	48,913	2,725	,044
	430,800	24	17,950		
Total	675,367	29			
flexão	1794,167	5	358,833	4,833	,003
	1782,000	24	74,250		
Total	3576,167	29			

	Soma	df	Médio	F	Sig.
Impacto	14477,476	6	2412,913	12,326	,000
	6851,667	35	195,762		
Total	21329,143	41			

	Soma	df	Média	F	Sig.
Impacto	6374,139	5	1274,828	5,594	,001
	6836,833	30	227,894		
Total	13210,972	35			

Tabela 2: Testes entre as propriedades mecânicas.

Fonte				Soma	Std. Error	Sig.	95% Intervalo		
							Limite inferior	Limite superior	
tração	Tukey HSD	Resina Pura	In	20,20000*	3,65044	,000	8,6203	31,7797	
			Natura						
			Bário	18,00000*	3,65044	,001	6,4203	29,5797	
			Cálcio	12,80000*	3,65044	,023	1,2203	24,3797	
			Potássio	15,60000*	3,65044	,003	4,0203	27,1797	
			Sódio	19,00000*	3,65044	,000	7,4203	30,5797	
		In Natura	Silano	13,00000*	3,65044	,020	1,4203	24,5797	
			Resina Pura	-	3,65044	,000	-31,7797	-8,6203	
			Bário	20,20000*	3,65044	,996	-13,7797	9,3797	
			Cálcio	-2,20000	3,65044	,421	-18,9797	4,1797	
			Potássio	-7,40000	3,65044	,864	-16,1797	6,9797	
			Sódio	-4,60000	3,65044	####	-12,7797	10,3797	
		Bário	Silano	-1,20000	3,65044	,453	-18,7797	4,3797	
			Resina Pura	-	3,65044	,001	-29,5797	-6,4203	
			In	18,00000*	3,65044	,996	-9,3797	13,7797	
			Natura	2,20000	3,65044	,784	-16,7797	6,3797	
			Cálcio	-5,20000	3,65044	,994	-13,9797	9,1797	
			Potássio	-2,40000	3,65044	,994	-13,9797	9,1797	
		Cálcio	Sódio	1,00000	3,65044	####	-10,5797	12,5797	
			Silano	-5,00000	3,65044	,813	-16,5797	6,5797	
			Resina Pura	-	3,65044	,023	-24,3797	-1,2203	
			In	12,80000*	3,65044	,421	-4,1797	18,9797	
			Natura	7,40000	3,65044	,784	-6,3797	16,7797	
			Bário	5,20000	3,65044	,784	-6,3797	16,7797	
		Potássio	Potássio	2,80000	3,65044	,986	-8,7797	14,3797	
			Sódio	6,20000	3,65044	,623	-5,3797	17,7797	
			Silano	,20000	3,65044	####	-11,3797	11,7797	
			Resina Pura	-	3,65044	,003	-27,1797	-4,0203	
			In	15,60000*	3,65044	,864	-6,9797	16,1797	
			Natura	4,60000	3,65044	,994	-9,1797	13,9797	
		Sódio	Bário	2,40000	3,65044	,994	-9,1797	13,9797	
			Cálcio	-2,80000	3,65044	,986	-14,3797	8,7797	
			Sódio	3,40000	3,65044	,964	-8,1797	14,9797	
			Silano	3,40000	3,65044	,964	-8,1797	14,9797	
			Resina Pura	-	3,65044	,991	-14,1797	8,9797	
			In	19,00000*	3,65044	,000	-30,5797	-7,4203	
Sódio	Natura	1,20000	3,65044	####	-10,3797	12,7797			
	Bário	-1,00000	3,65044	####	-12,5797	10,5797			
	Cálcio	-6,20000	3,65044	,623	-17,7797	5,3797			
	Potássio	-3,40000	3,65044	,964	-14,9797	8,1797			
	Silano	-6,00000	3,65044	,657	-17,5797	5,5797			

		Silano	Resina	-	3,65044	,020	-24,5797	-1,4203
			Pura	13,00000*				
			In	7,20000	3,65044	,453	-4,3797	18,7797
			Natura					
			Bário	5,00000	3,65044	,813	-6,5797	16,5797
			Cálcio	-,20000	3,65044	####	-11,7797	11,3797
			Potássio	2,60000	3,65044	,991	-8,9797	14,1797
			Sódio	6,00000	3,65044	,657	-5,5797	17,5797
	Dunnett t (2-sided) ^b	In Natura	Resina	-	3,65044	,000	-30,1704	-10,2296
			Pura	20,20000*				
		Bário	Resina	-	3,65044	,000	-27,9704	-8,0296
			Pura	18,00000*				
		Cálcio	Resina	-	3,65044	,008	-22,7704	-2,8296
			Pura	12,80000*				
		Potássio	Resina	-	3,65044	,001	-25,5704	-5,6296
			Pura	15,60000*				
		Sódio	Resina	-	3,65044	,000	-28,9704	-9,0296
			Pura	19,00000*				
		Silano	Resina	-	3,65044	,007	-22,9704	-3,0296
			Pura	13,00000*				
flexão	Tukey HSD	Resina Pura	In	96,00000*	6,16117	,000	76,4560	115,5440
			Natura					
			Bário	84,60000*	6,16117	,000	65,0560	104,1440
			Cálcio	88,20000*	6,16117	,000	68,6560	107,7440
			Potássio	82,80000*	6,16117	,000	63,2560	102,3440
			Sódio	77,40000*	6,16117	,000	57,8560	96,9440
		Silano		71,60000*	6,16117	,000	52,0560	91,1440
		In Natura	Resina	-	6,16117	,000	-115,5440	-76,4560
			Pura	96,00000*				
			Bário	-11,40000	6,16117	,527	-30,9440	8,1440
			Cálcio	-7,80000	6,16117	,861	-27,3440	11,7440
			Potássio	-13,20000	6,16117	,357	-32,7440	6,3440
			Sódio	-18,60000	6,16117	,070	-38,1440	,9440
		Silano		-	6,16117	,008	-43,9440	-4,8560
			Pura	24,40000*				
		Bário	Resina	-	6,16117	,000	-104,1440	-65,0560
			Pura	84,60000*				
			In	11,40000	6,16117	,527	-8,1440	30,9440
			Natura					
			Cálcio	3,60000	6,16117	,997	-15,9440	23,1440
			Potássio	-1,80000	6,16117	####	-21,3440	17,7440
			Sódio	-7,20000	6,16117	,900	-26,7440	12,3440
		Silano		-13,00000	6,16117	,374	-32,5440	6,5440
		Cálcio	Resina	-	6,16117	,000	-107,7440	-68,6560
			Pura	88,20000*				
			In	7,80000	6,16117	,861	-11,7440	27,3440
			Natura					
			Bário	-3,60000	6,16117	,997	-23,1440	15,9440
			Potássio	-5,40000	6,16117	,973	-24,9440	14,1440
			Sódio	-10,80000	6,16117	,588	-30,3440	8,7440
		Silano		-16,60000	6,16117	,137	-36,1440	2,9440
		Potássio	Resina	-	6,16117	,000	-102,3440	-63,2560
			Pura	82,80000*				

		In	13,20000	6,16117	,357	-6,3440	32,7440
		Natura					
		Bário	1,80000	6,16117	####	-17,7440	21,3440
		Cálcio	5,40000	6,16117	,973	-14,1440	24,9440
		Sódio	-5,40000	6,16117	,973	-24,9440	14,1440
		Silano	-11,20000	6,16117	,548	-30,7440	8,3440
	Sódio	Resina Pura	-	6,16117	,000	-96,9440	-57,8560
		In	77,40000*				
		Natura	18,60000	6,16117	,070	-,9440	38,1440
		Bário	7,20000	6,16117	,900	-12,3440	26,7440
		Cálcio	10,80000	6,16117	,588	-8,7440	30,3440
		Potássio	5,40000	6,16117	,973	-14,1440	24,9440
		Silano	-5,80000	6,16117	,962	-25,3440	13,7440
	Silano	Resina Pura	-	6,16117	,000	-91,1440	-52,0560
		In	71,60000*				
		Natura	24,40000*	6,16117	,008	4,8560	43,9440
		Bário	13,00000	6,16117	,374	-6,5440	32,5440
		Cálcio	16,60000	6,16117	,137	-2,9440	36,1440
		Potássio	11,20000	6,16117	,548	-8,3440	30,7440
		Sódio	5,80000	6,16117	,962	-13,7440	25,3440
Dunnett t	In Natura	Resina Pura	-	6,16117	,000	-112,8279	-79,1721
(2-sided) ^b		Bário	96,00000*				
		Resina Pura	-	6,16117	,000	-101,4279	-67,7721
		Bário	84,60000*				
		Resina Pura	-	6,16117	,000	-105,0279	-71,3721
		Cálcio	88,20000*				
		Resina Pura	-	6,16117	,000	-99,6279	-65,9721
		Potássio	82,80000*				
		Resina Pura	-	6,16117	,000	-94,2279	-60,5721
		Sódio	77,40000*				
		Resina Pura	-	6,16117	,000	-88,4279	-54,7721
		Silano	71,60000*				
		Resina Pura	-	6,16117	,000	-88,4279	-54,7721

(I) tratamento			Diferença média	Erro Padrão	Sig.	Intervalo de Confiança 95%	
						Limite inferior	Limite superior
Tukey HSD	Resina Pura	In Natura	-24,333	8,078	,065	-49,58	,92
		Bário	-47,667*	8,078	,000	-72,92	-22,42
		Cálcio	-26,667*	8,078	,033	-51,92	-1,42
		Potássio	-44,833*	8,078	,000	-70,08	-19,58
		Sódio	-32,333*	8,078	,005	-57,58	-7,08
		Silano	-62,333*	8,078	,000	-87,58	-37,08
	In Natura	Resina Pura	24,333	8,078	,065	-,92	49,58
		Bário	-23,333	8,078	,086	-48,58	1,92
		Cálcio	-2,333	8,078	1,000	-27,58	22,92
		Potássio	-20,500	8,078	,177	-45,75	4,75
		Sódio	-8,000	8,078	,953	-33,25	17,25

	Silano		-38,000*	8,078	,001	-63,25	-12,75
Bário	Resina Pura		47,667*	8,078	,000	22,42	72,92
	In Natura		23,333	8,078	,086	-1,92	48,58
	Cálcio		21,000	8,078	,157	-4,25	46,25
	Potássio		2,833	8,078	1,000	-22,42	28,08
	Sódio		15,333	8,078	,495	-9,92	40,58
	Silano		-14,667	8,078	,547	-39,92	10,58
Cálcio	Resina Pura		26,667*	8,078	,033	1,42	51,92
	In Natura		2,333	8,078	1,000	-22,92	27,58
	Bário		-21,000	8,078	,157	-46,25	4,25
	Potássio		-18,167	8,078	,297	-43,42	7,08
	Sódio		-5,667	8,078	,992	-30,92	19,58
	Silano		-35,667*	8,078	,002	-60,92	-10,42
Potássio	Resina Pura		44,833*	8,078	,000	19,58	70,08
	In Natura		20,500	8,078	,177	-4,75	45,75
	Bário		-2,833	8,078	1,000	-28,08	22,42
	Cálcio		18,167	8,078	,297	-7,08	43,42
	Sódio		12,500	8,078	,715	-12,75	37,75
	Silano		-17,500	8,078	,339	-42,75	7,75
Sódio	Resina Pura		32,333*	8,078	,005	7,08	57,58
	In Natura		8,000	8,078	,953	-17,25	33,25
	Bário		-15,333	8,078	,495	-40,58	9,92
	Cálcio		5,667	8,078	,992	-19,58	30,92
	Potássio		-12,500	8,078	,715	-37,75	12,75
	Silano		-30,000*	8,078	,011	-55,25	-4,75
Silano	Resina Pura		62,333*	8,078	,000	37,08	87,58
	In Natura		38,000*	8,078	,001	12,75	63,25
	Bário		14,667	8,078	,547	-10,58	39,92
	Cálcio		35,667*	8,078	,002	10,42	60,92
	Potássio		17,500	8,078	,339	-7,75	42,75
	Sódio		30,000*	8,078	,011	4,75	55,25
Dunnett t (Bilateral) ^b	In Natura	Resina Pura	24,333*	8,078	,024	2,55	46,12
	Bário	Resina Pura	47,667*	8,078	,000	25,88	69,45
	Cálcio	Resina Pura	26,667*	8,078	,011	4,88	48,45
	Potássio	Resina Pura	44,833*	8,078	,000	23,05	66,62
	Sódio	Resina Pura	32,333*	8,078	,002	10,55	54,12
	Silano	Resina Pura	62,333*	8,078	,000	40,55	84,12