



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CONTROLE DE QUALIDADE E DESEMPENHO DE PRÉ-
IMPREGNADOS FIBRA NATURAL/ EPÓXI PARA A
PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS**

SAYRA OLIVEIRA SILVA

Brasília, 09 de dezembro de 2020

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

**CONTROLE DE QUALIDADE E DESEMPENHO DE PRÉ-
IMPREGNADOS FIBRA NATURAL/ EPÓXI PARA A
PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS**

SAYRA OLIVEIRA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.

APROVADA POR:

Prof.^a Sandra Maria da Luz, DSc. (ENM/UnB)
(Orientadora)

Prof. Jorge Luiz de Almeida Ferreira, DSc. (ENM/UnB)
(Examinador Interno)

Prof.^a Rosineide Miranda Leão, DSc. (UNIP)
(Examinador Externo)

Brasília/DF, 09 de dezembro de 2020.

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, SAYRA OLIVEIRA

Controle de qualidade e desempenho de pré-impregnados fibra natural/ epóxi para a produção de compósitos.

[Distrito Federal] 2020.

82 p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2020)

Dissertação de mestrado – Universidade de Brasília.

Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

- | | |
|--------------------------|--------------------|
| 1. Pré-impregnados | 2. Fibras Naturais |
| 3. Controle de Qualidade | 4. Compósitos |
| I. ENM/FT/UnB | II. ENM.DM-12/2020 |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA, S.O., (2020) Controle de qualidade e desempenho de pré-impregnados fibra natural/ epóxi para a produção de compósitos. Dissertação de mestrado, Publicação ENM.DM-12/2020, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, DF, 82 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Sayra Oliveira Silva.

TÍTULO: Controle de qualidade e desempenho de pré-impregnados fibra natural/ epóxi para a produção de compósitos.

GRAU: Mestre

ANO: 2020

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 dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Sayra Oliveira Silva

Rua Manoel Esperidião, Residencial Viver Fama.

74.563-290 Vila São Luiz, Goiânia – GO – Brasil.

E-mail: sayraoliveiras.so@gmail.com

“Você pode conseguir o que quer ou pode apenas envelhecer”.
(Billy Joel – Vienna)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por guiar-me e escutar todos os meus questionamentos.

À minha família, em especial os meus pais Valdirene e Monteiro, por todo amor, cuidado, compreensão, carinho e suporte. A minha irmã, Letícia por todo o companheirismo e contentamento. Ao Noah por encher minha vida de felicidade e amor todos os dias, sem falhas. Ao meu companheiro, Lucas por dividir essa jornada com paciência e amor.

Às minhas amigas, Ívia, Débora, Bárbara, Thayse e Cinthya por todas as conversas, conselhos, descobertas, respeito e amizade durante essa jornada. Sou extremamente grata por todas as trocas que tivemos.

À minha orientadora Sandra Luz, pelas reflexões e sugestões que com certeza contribuíram muito para a realização deste trabalho. Agradeço também pela paciência, dedicação e prazer em dividir os seus conhecimentos.

A todos os meus colegas de laboratório, em especial ao Linconl, por todo apoio, ajuda e amizade na realização desta pesquisa.

Ao MSc. Alexandre Contijo, do Laboratório de Projetos Florestais do IBAMA, por todo o suporte e interesse em ensinar técnicas de microscopia.

Ao DPG (Decanto de Pós-Graduação) /UnB, FAPDF (Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal), e ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisas) por todo auxílio financeiro na compra de materiais e fomento para a manutenção dos laboratórios e a UnB por todo o suporte e estrutura disponibilizada.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Dentro do processo de fabricação de pré-impregnados para a indústria de compósitos está a verificação da qualidade e desempenho, que consiste em diversos ensaios que garantem ao receptor do produto atingir as melhores propriedades no produto final. O epóxi é o material termorrígido mais utilizado na produção de pré-impregnados, assim como os reforços de fibra de carbono e vidro. Embora a união desses materiais traga bons resultados, a constante procura por materiais sustentáveis, torna seu uso problemático. Neste contexto, fibras naturais foram aplicadas como reforços em pré-impregnados, avaliando assim a qualidade e as propriedades finais do material. Duas variedades foram utilizadas, a fibra de sisal (*Agave sisalana*) e a fibra de coco (*Cocos nucifera*), ambas lignocelulósicas. Portanto, o objetivo principal deste trabalho é estabelecer parâmetros de qualidade de pré-impregnados de fibra natural/ epóxi para a confecção de compósitos laminados. As fibras foram caracterizadas por análise térmica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e umidade, onde foi verificado a influência do tratamento com agente químico de NaOH 5% (m/v). Para admitir as melhores condições de obtenção dos pré-impregnados a partir do tipo de fibra, teor e tratamento, um planejamento fatorial 2^3 foi utilizado. Os pré-impregnados foram confeccionados pelo método *hand lay-up*, e analisados quanto ao tempo de gel, teor de resina, fibras, conteúdo de voláteis, drapeabilidade, aderência e absorção de água. Além disso, os compósitos produzidos com os melhores parâmetros de obtenção foram analisados através de ensaio mecânico de tração, MEV e análise estereo microscópica. De forma geral, o tratamento melhorou a interface entre fibra/matriz a partir da remoção de alguns constituintes para ambas as fibras utilizadas. E os métodos utilizados no controle de qualidade dos pré-impregnados que utilizam fibras sintéticas como reforço, mostraram-se eficientes na obtenção de dados em fibras naturais.

Palavras-chave: Pré-impregnados, Fibras Naturais, Controle de Qualidade, Compósitos.

ABSTRACT

Within the manufacturing process of prepregs for the composites industry is the verification of quality and performance, which consists of several tests that guarantee the product receiver to achieve the best properties in the final product. Epoxy is the most widely used thermoset material in the production of prepregs, as well as carbon and glass fibers reinforcements. Although the combination of these materials brings good results, the constant search for sustainable materials makes their use problematic. In this context, natural fibers were applied as reinforcements in prepregs, thus evaluating the quality and final properties of the material. Two varieties were used, sisal fiber (*Agave sisalana*) and coconut fiber (*Cocos nucifera*), both lignocellulosic. Therefore, the main objective of this work is to establish quality parameters of prepregs of natural fiber/epoxy for the manufacture of laminated composites. The fibers were characterized by thermal analysis, scanning electron microscopy (SEM), and moisture, where the influence of treatment with 5% NaOH (m / v) chemical agent was verified. To admit the best conditions for obtaining prepregs from the type of fiber, content, and treatment, a 2³ factorial design was used. The prepregs were made using the hand lay-up method, and analyzed for gel time, resin content, fibers, volatile content, drapeability, adherence, and water absorption. In addition, the composites produced with the best obtaining parameters were analyzed using mechanical tensile testing, SEM, and microscopic stereo analysis. In general, the treatment improved the fiber/matrix interface by removing some constituents for both fibers used. And the methods used in the quality control of prepregs that use synthetic fibers as reinforcement proved to be efficient in obtaining data on natural fibers.

Key-words: Prepregs, Natural Fibers, Quality Control, Composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fibras de (a) sisal e (b) coco <i>in natura</i>	20
Figura 2. Arranjo típico da parede celular de fibras extraídas de plantas (Adaptado de Silva [31]).	21
Figura 3. Esquema das alterações estruturais da fibra natural pós tratamento químico (Adaptado de Kondo [34]).	22
Figura 4. Configuração característica das fibras de reforço. (A) continua unidirecional, (B) continua bidirecional, (C) continua multidirecional (D) descontinua unidirecional (E) curtas aleatorizadas e (F) longas aleatorizadas. Do autor.	23
Figura 5. Estrutura química típica de resina epóxi DGEBA (Adaptado de Dalla [19]).	24
Figura 6. Fases de cura da resina termorrígida. (a) Indução – Polímero e agente de cura antes da reação. (b) Gelificação – Início da cura representado pelo aumento do tamanho das moléculas. (c) Vitrificação – Formação da rede. (d) Processo de cura completado. Do autor.	25
Figura 7. Método <i>hand lay-up</i> . Do autor.....	27
Figura 8. Desenho esquemático do comportamento de um pré-impregnado sob tensões residuais (Adaptado de Lengsfeld <i>et al.</i> [9]).....	32
Figura 9. Processo de fabricação de pré-impregnado Sisal NaOH 15%(m/m)/ epóxi. (a) Distribuição e direcionamento das fibras. (b) Processo de degasagem do conjunto resina/endurecedor. (c) Impregnação manual com rolo cilíndrico.....	37
Figura 10. Processo de fabricação de pré-impregnado Coco NaOH 15%/ epóxi. (a) Distribuição das fibras. (b) Prensagem. (c) Banho de resina/endurecedor sobre as fibras. (d) Impregnação manual com rolo cilíndrico.....	38
Figura 11. Modelo de curva DSC do conjunto resina/endurecedor não curado.	39
Figura 12. Fluxograma da amostra A.	39
Figura 13. Fluxograma da amostra B.	40

Figura 14. Representação do ensaio de aderência com fibra de sisal unidirecional. Do autor.	41
Figura 15. Pré-impregnado SisalNaOH15%/epóxi imerso em água destilada.	42
Figura 16. Processo de moldagem dos compósitos. Do autor.	43
Figura 17. Fabricação da placa de resina curada.	43
Figura 18. Dimensões dos CPs para ensaio de Tração. Medidas em mm.....	44
Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura das fibras de sisal (a-c) <i>in natura</i> e (d-f) mercerizadas.....	47
Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura das fibras de coco (a-c) <i>in natura</i> e (d-f) mercerizadas.....	48
Figura 21. Curvas TGA-DTG das fibras de sisal e coco, <i>in natura</i> e mercerizadas. .	50
Figura 22. Curvas TGA-DTG dos pré-impregnados de (a) Sisal e (b) Coco.	52
Figura 23. Curva DSC dos pré-impregnados e mistura AR/AH 260 não e parcialmente curada.	53
Figura 24. Gráfico dos efeitos (a) principais e de (b) interação para a temperatura de estabilidade térmica.	56
Figura 25. Gráfico dos efeitos (a) principais e de (b) interação para a o grau de cura.	57
Figura 26. Comportamento elástico da resina epóxi durante o processo de gelificação.	58
Figura 27- (a) Curva DSC da resina não curada (b) Dados dos ensaios sob diferentes temperaturas, escolhidas a partir da curva DSC.....	59
Figura 28. Pré-impregnados parcial e totalmente curado conformando molde com ângulo de 75°, com camada única e sobreposta. (“a”, “b” e “c”) Pré-impregnados Coco NaOH 15% (m/m) / epóxi e (“d”, “e” e “f”) Pré-impregnados Sisal NaOH 15% (m/m) / epóxi.....	61

Figura 29. Separação das camadas laminadas durante ensaio de aderência. (a) Pré-impregnados Sisal NaOH 15% (m/m) / epóxi e (b) Pré-impregnados Coco NaOH 15% (m/m) / epóxi.	63
Figura 30. Curvas de tensão versus deformação da resina epóxi curada e dos compósitos obtidos sob as melhores condições.	66
Figura 31. Comparação estatística por análise de Dunnett entre resina epóxi curada e compósitos reforçados com fibras de sisal e coco.	67
Figura 32. Estéreo microscopia da secção transversal a ruptura. (a) Compósito Coco NaOH 15% (m/m) / epóxi. (b) Compósito Sisal NaOH 15% (m/m) / epóxi. (c) Resina Epóxi Curada.....	69
Figura 33. Microscopia eletrônica de varredura da secção transversal a ruptura. (a, b) Resina Epóxi Curada. (c, d) Compósito Coco NaOH 15% (m/m) / epóxi. (e, f) Compósito Sisal NaOH 15% (m/m) / epóxi.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades de algumas fibras sintéticas e naturais. Os valores foram adotados a partir de estudos [19–21]. As referências dentro da tabela são apenas para os preços.....	19
Tabela 2. Composição química de algumas fibras naturais (Adaptado de Faruk <i>et al.</i> [18]).	20
Tabela 3. Planejamento Fatorial 2 ³	35
Tabela 4. Matriz de Planejamento Fatorial 2 ³	35
Tabela 5. Porcentagem média de umidade contida nas fibras.....	49
Tabela 6. Dados das curvas TGA-DTG das fibras de coco e sisal.....	50
Tabela 7. Dados das curvas TGA-DTG dos pré-impregnados de fibras naturais/epóxi.	53
Tabela 8. Dados das Curvas DSC da resina não-curada, pré-curada e dos pré-impregnados coco/epóxi e sisal/epóxi.....	54
Tabela 9. Matriz de planejamento referente às temperaturas de estabilidade térmica determinada por meio das curvas TGA.....	55
Tabela 10. Matriz de planejamento referente ao grau de cura determinado por meio das curvas DSC.	55
Tabela 11. Médias e desvio padrão do tempo de gel para cada temperatura de verificação.	59
Tabela 12. Dados dos teores de voláteis, conteúdo de resina e fibras contidos nos pré-impregnados.....	60
Tabela 13. Níveis de aderência.....	63
Tabela 14. Absorção de água percentual de pré-impregnados de fibras naturais a diferentes tempos de imersão.	64
Tabela 15. Valores médios das propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de tração.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA: Análise de Variância

ASTM: American Society for Testing and Materials

AR260: Resina

AH260: Endurecedor

CP: Corpo de Prova

DGEBA: Diglicidil éter de bisfenol A

DSC: Calorimetria Diferencial Exploratória

DTG: Análise Termogravimétrica Derivada

FGA: Faculdade UnB Gama

FT: Faculdade de Tecnologia

IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis

LPF: Laboratório de Produtos Florestais

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NaOH: Hidróxido de Sódio

NIR: Espectroscopia Infravermelha Próxima

RTM: Moldagem por Transferência de Resina

TGA: Análise Termogravimétrica

TGMDA: Tetraglicidilmetileno Dianilina

UnB: Universidade de Brasília

LISTA DE SIMBOLOS

°C: Graus célsius

°C/min: Graus célsius por minuto

α : Nível de significância

α cura: Grau de cura

cm: Centímetros

ΔH_p : Entalpia parcial da reação

ΔH_t : Entalpia total da reação

%: Porcentagem

%m/m: Concentração percentual massa por massa

%m/v: Concentração percentual massa por volume

g: Grama

g/cm³: Gramas por centímetros cúbicos

GPa: Giga Pascal

h: Hora

kN: Quilonewton

min: Minutos

mL: Mililitro

mm: Milímetros

mm/min: Milímetro por minuto

MPa: Mega Pascal

pH: Potencial hidrogeniônico

phr: Parts per hundred

rpm: Rotação por minuto

s: Segundos

T: Temperatura

T_{pico} temperatura de pico

T_{onset} temperatura extrapolada de início de degradação

T_{endset} temperatura extrapolada de fim de degradação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVO GERAL.....	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1	FIBRAS NATURAIS: USO DAS FIBRAS DE COCO E SISAL COMO REFORÇO EM PRÉ-IMPREGNADOS.....	18
2.2	RESINA EPÓXI: O USO COMO MATRIZ EM PRÉ-IMPREGNADOS, SISTEMAS DE PROCESSAMENTO E LAMINAÇÃO	23
2.3	CARACTERIZAÇÃO DE PRÉ-IMPREGNADOS: PROCESSAMENTO PRÉ E PÓS CURA.....	28
3	METODOLOGIA.....	34
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.2	TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS	34
3.3	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DAS FIBRAS	34
3.4	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA OBTENÇÃO DE PRÉ- IMPREGNADOS A PARTIR DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³	34
3.5	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL...36	
3.6	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS FIBRAS E DOS PRÉ-IMPREGNADOS 36	
3.7	OBTENÇÃO DOS PRÉ-IMPREGNADOS.....	37
3.8	TEMPO DE GEL DA RESINA EPÓXI.....	38
3.9	TEOR DE RESINA, FIBRAS E CONTEÚDO DE VOLÁTEIS	39
3.10	DRAPEABILIDADE.....	40
3.11	ADERÊNCIA (TACK).....	41
3.12	TESTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	41
3.13	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS A PARTIR DO MÉTODO DE LAMINAÇÃO DE PRÉ-IMPREGNADOS	42
3.14	OBTENÇÃO DA PLACA DE RESINA CURADA.....	43
3.15	ENSAIO DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS	43
3.16	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA FIBRA E REGIÃO DA FRATURA	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46

4.1	MORFOLOGIA DAS FIBRAS E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS FIBRAS E DOS PRÉ-IMPREGNADOS RESULTANTES DO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	49
4.3	DETERMINAÇÃO DOS MELHORES PARÂMETROS DE OBTENÇÃO DOS PRÉ-IMPREGNADOS A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³	55
4.4	DETERMINAÇÃO DA QUALIDADE DOS PRÉ-IMPREGNADOS	58
4.4.1	Tempo de gel da resina	58
4.4.2	Teor de Fibras, Conteúdo de Resinas e Voláteis	59
4.4.3	Drapeabilidade (<i>Drape</i>)	60
4.4.4	Aderência (<i>Tack</i>)	62
4.4.5	Capacidade de absorção de água dos pré-impregnados	64
4.5	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR TRAÇÃO DE COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS.....	65
4.6	MORFOLOGIA DA ÁREA DA FRATURA DOS COMPÓSITOS POR ESTÉREO MICROSCOPIA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA....	68
5	CONCLUSÕES.....	71
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
	APÊNDICE A: ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	82

1 INTRODUÇÃO

Os pré-impregnados são fabricados por meio da impregnação de uma fibra de reforço e um sistema de resinas com formulação personalizada, isto é, uma concentração de agentes de cura na resina. Esses materiais são comumente utilizados na indústria de compósitos para produção rápida de componentes com menos perda de desempenho mecânico. Eles são fornecidos de forma refrigerada, cobertos por um filme de transporte flexível, fáceis de manusear e moldar [1]. Embora pareça simples, há inúmeros obstáculos na produção de pré-impregnados, a dificuldade está no alto custo de operação, na compatibilização de materiais com diferentes características, reforço e matriz, e na comparação de dados com a literatura já que boa parte das análises que garantem a qualidade do material não são normatizadas ou padronizadas, e utilizam fibras sintéticas em sua composição.

Entre as fibras mais utilizadas para a confecção de pré-impregnados estão o carbono e o vidro, por apresentarem baixo peso específico e boas propriedades mecânicas. A resina epóxi é o principal termorrígido utilizado na fabricação de pré-impregnados, formando sistemas reticulados por uma reação de poliadição de monômeros de epóxi com os agentes de cura [2].

Pensando na biodegradabilidade, inúmeros estudos [3–5] estão sendo realizados para a substituição de fibras sintéticas por fibras naturais, o que é um desafio já que o caráter hidrofílico das fibras dificulta a capacidade de adesão com a matriz (hidrofóbica), tornando a adesão interfacial incompatível. Quanto ao controle de qualidade, a busca por análises padronizadas já é uma realidade, pelo menos para os pré-impregnados que utilizam fibras sintéticas.

Os pré-impregnados devem ser avaliados quanto a sua qualidade e desempenho antes da utilização, pois os resultados podem influenciar nas propriedades finais do compósito a ser produzido. Para isso, vários métodos são utilizados pela indústria, dentre eles o tempo de gel que verifica a reatividade do sistema a partir do tempo entre a fase líquida e a primeira aparência de fase sólida [6].

A capacidade de aderência e drapeabilidade do pré-impregnado, consiste no material aderir a superfícies e a ele mesmo durante o processo de moldagem. Podendo ser classificada como baixa, média ou alta [7,8], Enquanto a drapeabilidade

requer o contorno de formas complexas de modo que as propriedades sejam mantidas [9].

Os pré-impregnados também devem obedecer às quantidades propostas para resina e fibra de modo uniforme, e controlar a quantidade de voláteis produzidas antes ou após a gelificação. Normalmente a quantidade de resina, fibras e voláteis utiliza métodos que incluem extração com solvente, queima e pesagem. Devido ao caráter hidrofílico das fibras a capacidade de absorção de água dentro dos pré-impregnados deve ser verificada, já que a alta capacidade aquosa significa uma baixa adesão entre as fibras e a resina.

Outros fatores que influenciam nas propriedades do material é a orientação das fibras e o processamento. Para a formação dos compósitos o processo de laminação e moldagem a quente são os mais usuais por permitirem o empilhamento e evitarem a formação de bolhas no seu interior [10].

Visto isso, este trabalho visa obter pré-impregnados de fibras naturais/epóxi para produção de compósitos e avaliar sua qualidade e desempenho para gerar dados necessários para a confecção do compósito laminado.

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como objetivo estabelecer parâmetros de qualidade de pré impregnados de fibra natural/ epóxi para a confecção de compósitos laminados.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito do tratamento superficial das fibras de coco e sisal com hidróxido de sódio sobre suas propriedades térmicas e morfológicas.
- Empregar e estudar o efeito das fibras naturais em pré-impregnados utilizando os parâmetros aplicados às fibras sintéticas: tempo de gel, teores de resina e fibras, conteúdo de voláteis, drapeabilidade, aderência (tack) e absorção de água.
- Estudar a influência de diferentes tipos de fibras e parâmetros aplicados a pré-impregnados com relação as propriedades mecânicas dos compósitos laminados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FIBRAS NATURAIS: USO DAS FIBRAS DE COCO E SISAL COMO REFORÇO EM PRÉ-IMPREGNADOS

Interessados em encontrar novos materiais que possam vir a substituir derivados de petróleo, pesquisadores tem se dedicado ao desenvolvimento de materiais sustentáveis, devido à crescente preocupação com o meio ambiente. Pensando nisso, na área de materiais compósitos, a substituição de fibras sintéticas por fibras naturais como reforço em polímeros tornou-se um atrativo para muitas aplicações por duas razões: obtenção de dados para diferentes setores industriais e novas formas de utilização [11]. Na engenharia, empresas automotivas como as montadoras alemãs, já utilizam essas fibras em suas peças. Além disso, as aplicações de fibras como reforço também são encontradas na indústria da construção civil (painéis, caixilhos de janela, *decks*), aeroespacial (placas de vedação) e desportivas (caixilho de bicicletas) [12,13].

Um material compósito pode ser entendido como a mistura física de dois ou mais materiais diferentes que resultam em um novo componente com propriedades superiores as de qualquer componente individual. Já os pré-impregnados ou *prepregs* são identificados como um produto intermediário pronto para moldagem. Ambos são constituídos de fibra de reforço e matriz [14]. O reforço é a fase descontínua geralmente embutido na matriz para fornecer resistência e rigidez ao material, enquanto a matriz é a fase contínua, responsável por transferir e distribuir as cargas aplicadas as fibras [15]. Nos pré-impregnados as matrizes poliméricas são as mais utilizadas podendo ser termorrígida ou termoplástica, contanto que esteja parcialmente curada [16].

Os pré-impregnados surgiram a partir da necessidade de impermeabilização da superfície das aeronaves, onde um verniz impermeabilizante e tecidos de poliéster eram utilizados para o entelamento das aeronaves. Posteriormente, a indústria eletrônica impulsionou o avanço da tecnologia, e os pré-impregnados começaram a ser fabricados com fibra de vidro e resina epóxi em circuitos impressos [1].

Com a chegada do carbono, e considerando a obtenção de materiais com baixa massa específica e altos valores de resistência e rigidez, essa classe substituiu parte dos materiais metálicos tradicionais para fins civis e militares. Atualmente o método

mais usual de obtenção de compósitos no mercado industrial se dá por pré-impregnados que são enviados ao cliente na forma de fita ou tecido, o qual é moldado e curado sem adição de novos produtos ou resinas [14,16].

Pensando nas boas propriedades mecânicas e na baixa densidade requerida dos pré-impregnados aplicados em compósitos. Autores relatam que as fibras naturais são bons componentes de reforço, pois além de atender os requisitos solicitados também apresentam um baixo custo quando comparado as fibras sintéticas [17,18]. A Tabela 1 apresenta as propriedades e os valores comerciais de algumas delas. Como pode ser observado, os baixos custo e densidade são os principais fatores que estimulam o maior estudo sobre as fibras naturais, bem como a substituição, em alguns casos, das fibras sintéticas.

Tabela 1. Propriedades de algumas fibras sintéticas e naturais. Os valores foram adotados a partir de estudos [19–21]. As referências dentro da tabela são apenas para os preços.

Fibra	Diâmetro (mm)	Densidade (g/cm ³)	Resistência a tração (MPa)	Preço (R\$/Quilo)
Carbono	0,005-0,015	1,70-1,80	2000-4900	265,00 [22]
Linho	40-600	1,50	345-1500	-
Coco	50-200	1,33	-	1,50 [23]
Sisal	50-200	1,45	468-700	16,00 [23]
Vidro	15-25	2,55	2000-3500	29,90 [22]

Apesar das propriedades mecânicas das fibras naturais serem inferiores às sintéticas, sua densidade (~1,4 g/cm³) é aproximadamente a metade da fibra de vidro, no qual o preço seria aproximado quando comparado com a fibra de carbono que possui densidade semelhante aos naturais.

Mediante o exposto, neste trabalho propõe-se o uso de dois tipos de fibras naturais extraídas de plantas como reforço na fabricação de pré-impregnados, a fibra de coco e de sisal (Figura 1). A planta do sisal (*Agave sisalana*), originária da península de Yucatã, México, chegou no Brasil por volta de 1900 [4]. Atualmente, 90% da produção nacional está concentrada no sertão baiano, gerando empregos para milhares de trabalhadores [24]. Suas fibras são extraídas das folhas e possuem cerca de 200 cm de comprimento que são utilizadas principalmente em cordoaria e artesanatos. A fibra lignocelulósica do sisal, é leve, atóxica e apresenta alto módulo e resistência específica, além de causar menos danos por abrasão a equipamentos e moldes do que as fibras inorgânicas [12,15].

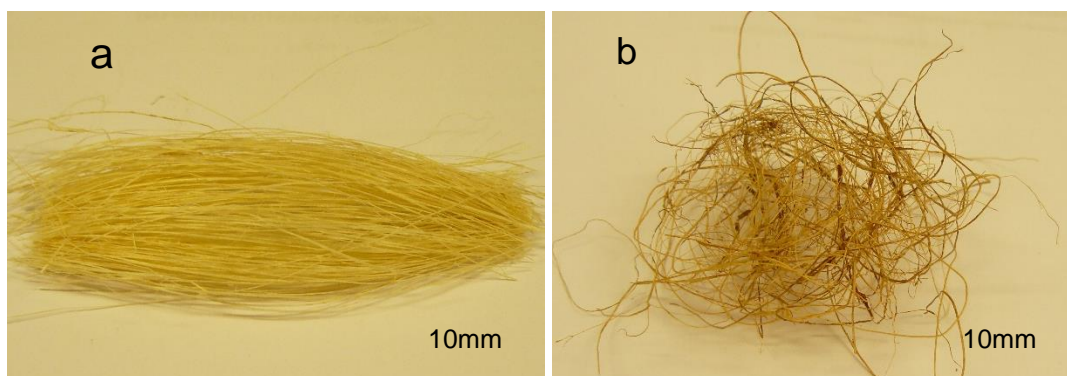


Figura 1. Fibras de (a) sisal e (b) coco *in natura*.

Dentre outras vantagens, o sisal absorve mais dióxido de carbono do que produz, e durante seu processamento gera resíduos orgânicos que podem ser usados para gerar bioenergia, produzir ração animal, fertilizantes e materiais ecológicos [24]. Esses fatores, aliados a alta tenacidade, resistência a abrasão, baixo custo, e rápido crescimento em uma ampla gama de condições climáticas tornam o sisal uma das fibras mais promissoras [12,25].

A fibra de coco, extraída dos tecidos que cercam a semente do coqueiro (*Cocos nucifera*), mede cerca de 35 cm e, assim como o sisal, é um material lignocelulósico caracterizado pela alta tenacidade e durabilidade devido ao alto teor de lignina contido em sua estrutura (Tabela 2). Além disso, possui boa resistência a ação microbiana e danos à água salgada [13,26]. É um material de baixo custo, natural, renovável, bastante produzido em países tropicais e que vem sendo estudado como um possível candidato a reforço na produção de novos materiais poliméricos [27,28].

Tabela 2. Composição química de algumas fibras naturais (Adaptado de Faruk *et al.*[18]).

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose(%)	Lignina (%)	Resíduo (%)
Bagaço de cana-de-açúcar	55,2	16,8	25,3	-
Bamboo	43,0	30,0	31,0	-
Sisal	65,0	12,0	9,9	2,0
Coco	43,0	0,3	45,0	-
Curauá	73,6	9,9	7,5	-

As fibras naturais extraídas de plantas, com exceção do algodão, são constituídas por celulose, hemicelulose, lignina e outros compostos orgânicos. A celulose é um polímero hidrofílico que contém seis grupos hidroxila em sua estrutura básica, são resistentes a soluções alcalinas, mas facilmente hidrolisadas por ácido. A lignina também é um polímero natural, altamente complexa, composta por

constituintes aromáticos e alifáticos, tem características amorfa e hidrofóbica e tem como função dar rigidez às plantas, não hidrolisável em ácidos, mas solúvel em soluções alcalinas. Já a hemicelulose é um polissacarídeo, não cristalino, que forma a matriz que engloba as microfibrilas de celulose, é hidrofílica facilmente hidrolisada em ácidos e solúvel em soluções alcalinas [29,30]. Na Figura 2 é possível ver um arranjo típico da parede celular de uma fibra vegetal.

Embora as fibras naturais possuam potencial para complementar ou substituir fibras sintéticas em compósitos poliméricos, algumas limitações podem surgir em relação ao seu desempenho mecânico devido à sua capacidade de absorver umidade. Essas limitações podem surgir independente da matriz polimérica utilizada, se termorrígida ou termoplástica [28].

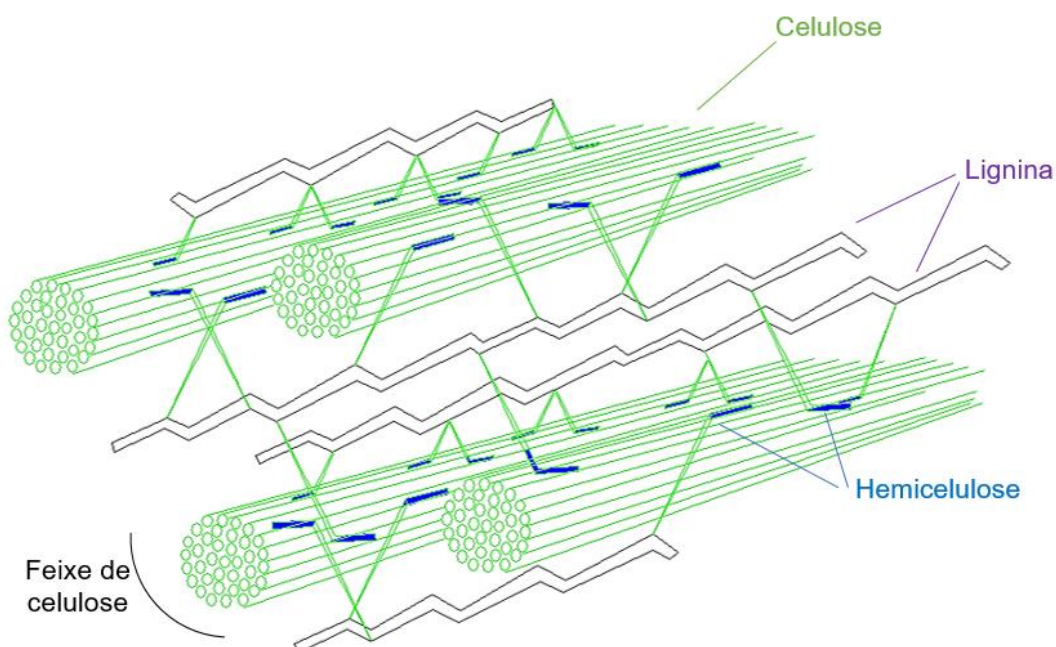


Figura 2. Arranjo típico da parede celular de fibras extraídas de plantas (Adaptado de Silva [31]).

A capacidade de absorção de umidade das fibras se dá devido aos grupos hidroxilas contidas na celulose, estes realizam ligações do tipo ligação de hidrogênio intra e intermoleculares. Nas ligações intramoleculares, as hidroxilas da própria molécula ligam-se entre si, enquanto nas intermoleculares ligam-se com outras moléculas de celulose ou moléculas presentes no ambiente. Conseqüentemente, a exposição excessiva dos compósitos à umidade pode provocar o inchamento das fibras e a perda das propriedades mecânicas e falta de estabilidade dimensional [30].

Estudos anteriores relataram que o principal fator que enfraquece as propriedades mecânicas dos compósitos de fibras naturais é a incompatibilidade

química entre as moléculas lignocelulósicas hidrofílicas da fibra natural e a molécula hidrofóbica da resina. Essa incompatibilidade dificulta a garantia de uma ligação eficaz entre a interface fibra/matriz, que por sua vez, causa uma ineficiência durante a transferência de carga entre o material de reforço e o polímero [17].

Nesse sentido, produzir os grupos hidroxilas reativos e a superfície rugosa das fibras garantindo uma melhor adesão dos materiais poliméricos, as fibras naturais devem passar por um processo de tratamento físico (descargas elétricas e plasma a frio) e/ ou químico (agentes de acoplamento) afim de modificar sua superfície e estrutura [32]. Entretanto, por mais que o tratamento químico seja conduzido para promover a separação das fibras individuais, a adesão com a matriz polimérica e a redução da capacidade de absorção de umidade, esses métodos, podem causar efeitos indesejáveis como a redução do desempenho mecânico e a desestruturação através do inchamento ou degradação da superfície da fibra [12,32].

Um dos tratamentos mais comuns e eficazes em fibras vegetais é realizado com hidróxido de sódio (NaOH), uma vez que, promove a remoção da hemicelulose e ativa os grupos hidroxilas na unidade de celulose, rompendo a ligação de hidrogênio, levando a uma melhor adesão entre a fibra e a matriz [33]. A Figura 3 mostra esquematicamente, que mesmo a baixas concentrações o tratamento via hidróxido de sódio promove uma maior rugosidade na superfície da fibra, aumento da cristalinidade, redução do diâmetro e densidade das fibras [30].

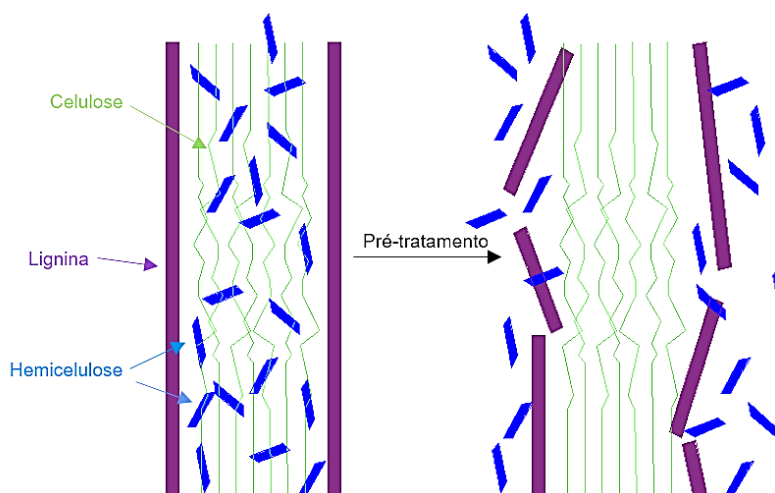


Figura 3. Esquema das alterações estruturais da fibra natural pós tratamento químico (Adaptado de Kondo [34]).

Com relação as propriedades mecânicas há um aumento na resistência a tração e módulo de elasticidade quando tratamentos menos invasivos são utilizados.

Para tratamentos mais agressivos pode haver uma maior desfibrilação comprometendo a estrutura e eficiência das fibras [3]. Outro fator que influencia nas propriedades mecânicas dos compósitos são as orientações das fibras podendo ser um fator determinante já que interfere diretamente na resistência requerida pela peça acabada. Logo escolher o tipo de tratamento e a configuração adequada de acordo com as propriedades desejadas é fundamental para se obter melhores resultados [35]. A Figura 4 apresenta algumas das configurações mais usuais na produção de compósitos.

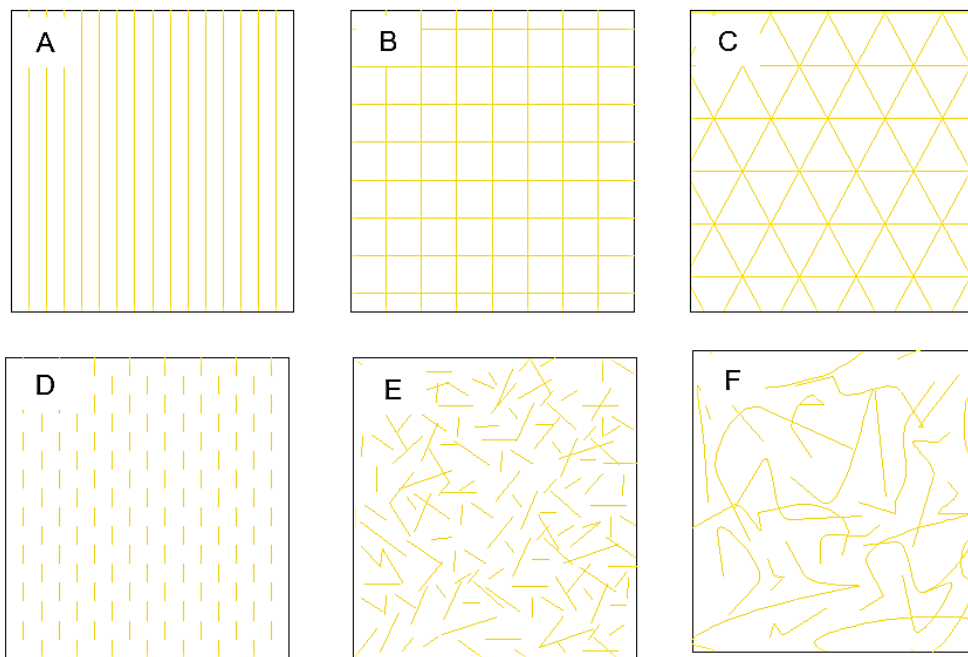


Figura 4. Configuração característica das fibras de reforço. (A) contínua unidirecional, (B) contínua bidirecional, (C) contínua multidirecional (D) descontínua unidirecional (E) curtas aleatorizadas e (F) longas aleatorizadas. Do autor.

2.2 RESINA EPÓXI: O USO COMO MATRIZ EM PRÉ-IMPREGNADOS, SISTEMAS DE PROCESSAMENTO E LAMINAÇÃO

As resinas epóxis surgiram no final da década de 1940 e foram classificadas como “plásticos milagrosos” por apresentarem um sistema reativo de fácil manuseio, processamento e com diferentes características finais, resultantes da combinação de resina, endurecedor e tratamento térmico [28]. Essas resinas, pertencem a uma das classes mais importantes de polímeros termorrígidos e são amplamente utilizadas como matriz em materiais compósitos reforçados com fibras e em adesivos estruturais. Possuem característica amorfa, alto potencial de reticulação e uma estrutura que sucede em um material com boas propriedades, como alta resistência a

tração, fácil processamento, boa resistência térmica, química e estabilidade dimensional [27,36].

Regularmente dois tipos de resina epóxis são utilizados na indústria, o primeiro é o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Figura 5), amplamente utilizado no enrolamento de filamentos e adesivos, obtidos a partir da reação da epícloridrina com o bisfenol A na presença de um catalisador alcalino, devendo ser curado com agentes de reticulação (endurecedores) ou catalisadores. O segundo é o tetraglicidilmetileno dianilina (TGMDA) que é o principal epóxi utilizado em um grande número de sistemas matriciais em compostos comerciais [37,38].

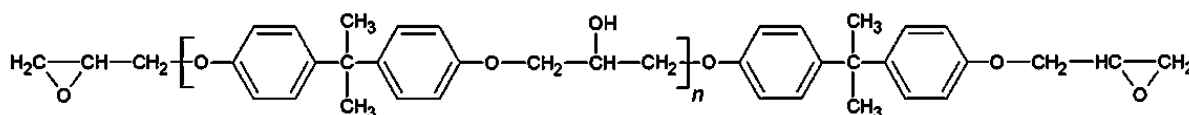


Figura 5. Estrutura química típica de resina epóxi DGEBA (Adaptado de Dalla [19]).

O grau de reticulação das resinas epóxi depende fortemente da proporção entre o monômero de resina e o agente de reticulação. O grupo epóxi ou anel oxirano é o local onde a reticulação acontece, seus ângulos de ligação desfavoráveis o tornam quimicamente reativo devido à facilidade de formar estruturas altamente reticuladas, já que o anel pode ser aberto facilmente. A densidade máxima dessa reticulação pode ser alcançada em uma razão estequiométrica, na qual, teoricamente, cada grupo reativo forma um ponto de reticulação [9,37].

Sabe-se que os termorrígidos são comumente gerados de uma mistura líquida inicial de moléculas orgânicas polifuncionais que reagem progressivamente entre si, formando uma rede sólida tridimensional, enquanto os termoplásticos são comercializados na forma de pellets sólidos, processados a partir do amolecimento do polímero e moldagem para atingir sua forma final. O baixo peso molecular dos termorrígidos permite formular misturas reativas de baixa viscosidade, oferecendo uma maleabilidade única na aplicação, contribuindo para uma melhor umectação e revestimento das fibras [32].

Nos primeiros estágios da reação, a taxa de movimentação dos grupos funcionais é maior que a taxa de colisões moleculares, a reação é controlada pela reatividade química dos grupos envolvidos na reação. À medida que a reação avança ocorrem alterações na viscosidade do sistema e um aumento da ramificação das

cadeias até que a gelificação seja completada. Durante este estágio a densidade das ligações cruzadas aumenta. Depois que a resina gelifica e forma um sólido emborrachado, ela não pode ser realocada. Diferentemente dos termoplásticos, seu aquecimento pode causar a reticulação até a cura total da resina [16,37]. Essa progressão por meio da cura pode ser observada na Figura 6.

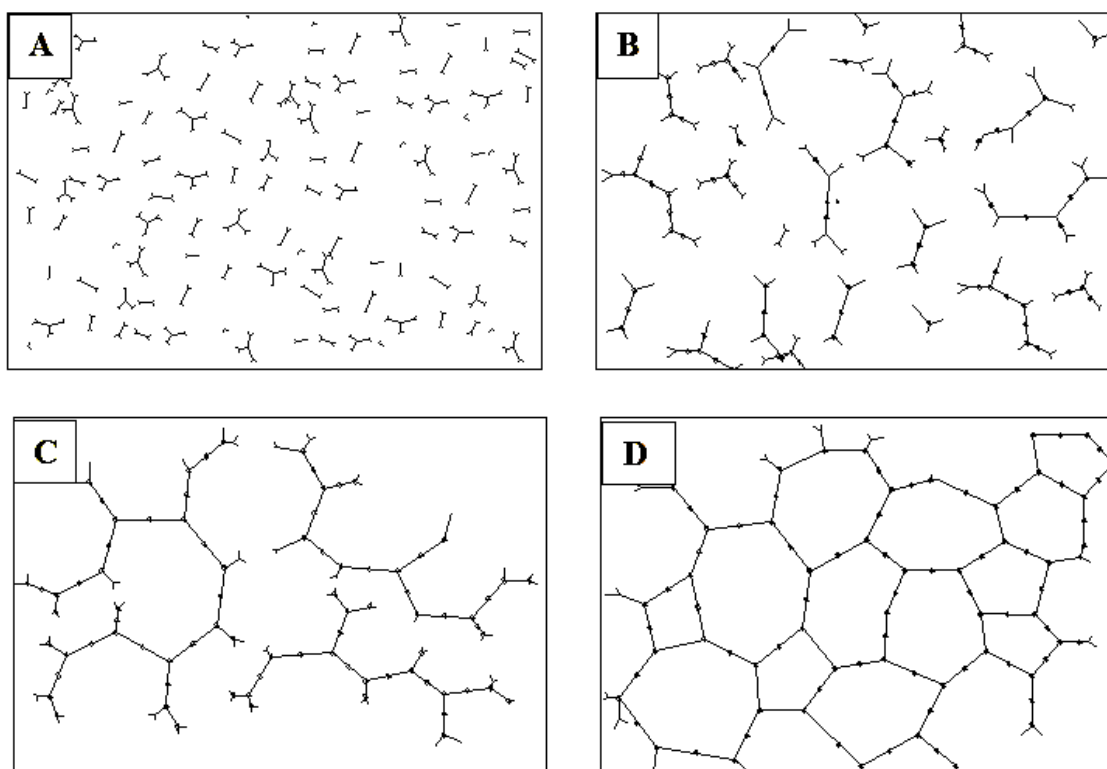


Figura 6. Fases de cura da resina termorrígida. (a) Indução – Polímero e agente de cura antes da reação. (b) Gelificação – Início da cura representado pelo aumento do tamanho das moléculas. (c) Vitrificação – Formação da rede. (d) Processo de cura completado. Do autor.

A cura de uma resina termorrígida pode ser definida como a alteração das propriedades químicas e físicas de um determinado conjunto resina/endurecedor [39]. Por outro lado, a gelificação e a vitrificação são estruturas fundamentais que podem ocorrer durante a cura de um sistema termorrígido [28]. O processo de gelificação é marcado pela transição de um estado líquido para um emborrachado, já a vitrificação é caracterizada pela transformação de um estado líquido ou emborrachado em um estado vítreo, ponto de solidificação do material. Deve-se enfatizar que essa transição pode ocorrer antes ou após a gelificação. De modo geral, independente do grau de avanço da reação de cura, a vitrificação é sempre um processo reversível, enquanto a gelificação não pode ser revertida em material reticulado convencional, como os termofixos epóxi [32,40].

Nos pré-impregnados o conjunto resina/endurecedor é preparado até um ponto de sólido pegajoso (estágio-B), onde as camadas podem ser aplicadas na forma de laminados que podem ser curados. O estágio-B corresponde ao estado em que uma quantidade parcial de ligações cruzadas disponíveis na composição da formulação foi efetuada, formando um sólido pegajoso a temperatura ambiente, que volta a fluir durante o ciclo de cura dependendo da resina utilizada [37,41]. Normalmente neste estágio a resina possui alguma aderência, ou viscosidade, que permite que os pré-impregnados se unam entre si. Como o avanço da reação é contínuo, o grau de cura, a aderência e o fluxo mudam, a menos que o material seja refrigerado, o que impede o avanço da reação [9,37]. Após a reação de cura, uma estrutura semelhante a uma rede tridimensional é formada, esta, não pode ser desfeita por uma simples adição de calor, tornando o material infusível e insolúvel a solventes comuns [42].

Como dito anteriormente, as fibras de reforço dos materiais pré-impregnados podem ser dispostas de diferentes formas (unidirecional, multidirecional, dentre outras), e dependendo da estrutura do reforço, as técnicas de processamento podem mudar. Atualmente, existem dois métodos principais de impregnação na prática industrial: o processo de imersão e o processo de fusão a quente.

O processo de imersão geralmente é utilizado para impregnação dos tecidos, devido à dificuldade de penetração da formulação em regiões de cruzamento de fibra [9]. Por esse motivo, tanto a viscosidade quanto a tensão superficial da formulação, medida através do ângulo de contato, são fatores importantes a serem considerados para uma boa molhabilidade do reforço [1]. Nesse sistema o conjunto de tecido de fibra é ajustado a partir do controle de tração, de modo a evitar rugas e deformações do material [9]. Geralmente o reforço impregnado, após imersão, passa através de um forno de aquecimento para diminuir o teor de solvente, como a mistura continua reagindo os solventes vão se perdendo até o armazenamento.

No processo de fusão a quente o sistema de resina previamente misturado é extrudado e depois aplicado ao papel de proteção de polietileno por rolos calandrados aquecidos. Em seguida o material é enrolado em núcleos refrigerados interessado a retardar a reação de cura e manter o material fresco. Diferente do processo de imersão, este possui baixa volatilidade, pois não há solvente em todo o processo, o que colabora para redução de quantidade de vazios no material [9,43]. Ambos os sistemas de impregnação passam por regiões de aquecimento para que a mistura

atinja um estágio de polimerização intermediária, onde não escorre mais, porém, não está completamente curada [7].

Além dos processos já citados, a técnica de disposição manual (*hand lay-up*), representada pela Figura 7, também é muito utilizada na produção de compósitos. Nela, um tapete de fibra é colocado sobre um filme de proteção de polipropileno e revestido pelo conjunto de sistema de matriz, que é coberto por mais um filme de proteção, este tem como função criar uma superfície lisa e facilitar a separação durante o estágio-B [38,44]. O espalhamento da mistura do sistema de matriz sobre as fibras acontece através de um rolo compressor manual, este também é responsável por retirar o excesso de ar presente entre o reforço e a matriz. A espessura aproximada das amostras é atingida com o auxílio de um espaçador [9].

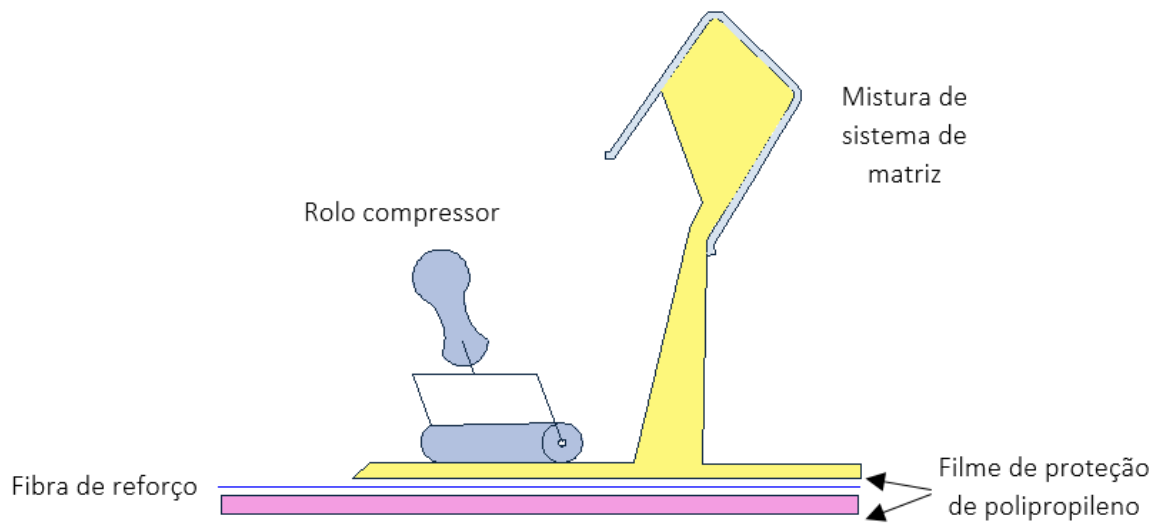


Figura 7. Método *hand lay-up*. Do autor.

O processo de disposição manual geralmente é utilizado em peças em que o componente requer uma geometria complexa que não podem ser fabricadas com processos automatizados, devido seu alto custo. Semelhante aos outros métodos após atingir estágio-B o material deve ser refrigerado [1].

Para a formação de compósitos, tem-se a laminação como principal técnica, esta, consiste no empilhamento dos pré-impregnados sem o filme de proteção, para que as camadas possam aderir umas às outras de forma que permita a remoção para possível correção não destrutiva de uma camada posicionada incorretamente. Para se obter uma conformação mais uniforme, o uso de rolos é o mais indicado para evitar a formação de bolhas de ar e vazios no interior do material [9,45]. Com as camadas sobrepostas os pré-impregnados são colocados na prensa de laminação entre chapas

de aço polido, só então é moldado sob condições específicas de temperatura, pressão e tempo [38].

O objetivo do laminado é produzir um compósito com propriedades superiores aquelas que podem ser obtidas na mesma espessura de uma única camada. O uso de uma matriz termofixa é mais comum por fornecer melhores condições de estabilidade e resistência térmica [38].

O manuseio e o processamento correto do pré-impregnado são muito importantes para laminadores estruturais. Os dois métodos básicos são chamados de laminação a úmido e a seco. Na disposição úmida, a resina é utilizada na forma líquida para gerar a matriz de fibra antes ou depois da colocação no local. Já na laminação a “seco” o reforço é impregnado com uma solução de resina/endurecedor formando um material pegajoso. Neste, a aderência e o caimento são importantes, pois, permitem que o material permaneça na posição inicial. Além disso, devido à baixa viscosidade da resina atingida com pequenos aumentos de temperatura, o processamento a quente está sendo mais comum. O momento de aplicação de pressão deve ser determinado precisamente, pois permite uma máxima relação entre resistência/espessura [41].

2.3 CARACTERIZAÇÃO DE PRÉ-IMPREGNADOS: PROCESSAMENTO PRÉ E PÓS CURA

Interessados em avaliar a qualidade dos pré-impregnados, principalmente a diferença dos lotes fabricados, várias considerações devem ser observadas. Dentre elas, o material utilizado, o processamento, o conteúdo de resina, voláteis, tempo de gel, aderência, dentre outros.

O tempo de gel pode ser explicado como o intervalo entre a mistura inicial de resina/ endurecedor e a primeira aparência de uma fase sólida sob condições específicas de temperatura [38]. Shimkin [6] afirma que este é um dos parâmetros tecnológicos mais importantes para se determinar a vida útil das resinas e seu controle de qualidade. Já que com o conhecimento do tempo de gel permite-se estimar a temperatura e tempo ideais de cura do material [46].

Sabe-se que, a gelificação é geralmente causada pela reticulação do polímero, assim o tempo de gel é uma medida da reatividade do sistema [41]. Do ponto de vista químico, a gelificação implica na formação de uma rede contínua de ligações

covalentes no sistema. Essa transição não ocorre de forma instantânea, mas pelo aumento gradativo da viscosidade o que torna difícil a determinação exata do tempo de gel. Além disso, a gelificação pode ser confundida com a vitrificação, pois a sua formação também ocasiona em um sólido, mas não é caracterizada pela formação de uma rede contínua de ligações covalentes [28].

Diferentes critérios podem ser utilizados para determinar o tempo de gel de uma resina, normalmente o ensaio é realizado com uma pequena amostra de resina, está é aquecida a uma dada temperatura controlada sob uma placa quente padrão de laboratório e sondada até que não apresente nenhum fluxo, exibindo suas propriedades pseudo-elásticas [7,43]. Em abordagens instrumentais mais modernas, utiliza-se métodos rápidos, não destrutivo e não invasivo como é o caso da Espectroscopia Infravermelha Próxima (NIR) que usa o efeito de dispersão de luz dos espectros [47]. Embora haja diferentes métodos de obtenção do tempo de gel, não há uma abordagem unificada para a medição desses parâmetros, o que dificulta o uso do tempo de gel como uma característica objetiva de um material. Além disso, a falta de teste padrão leva a diferentes visões sobre a metodologia [6].

Acresce que, o ponto de partida na determinação do tempo de gel muda dependendo da quantidade de agente de cura. Para resinas que utilizam um componente em temperaturas elevadas, o cronômetro é iniciado após a amostra ser colocada em uma superfície pré-aquecida, enquanto que, para resina com dois componentes o tempo é determinado imediatamente após a mistura [48,49].

A garantia de qualidade, conforme especificado pelo fabricante, também pode ser medida a partir da verificação da quantidade de resina, fibras e voláteis contidos no material. Normalmente essas propriedades são medidas por três métodos básicos que inclui extração com solvente, queima e pesagem [50,51]. Quando o pré-impregnado possui uma baixa quantidade de substância volátil, seu envelhecimento é induzido. Em quantidades certas, fornece o grau e flexibilidade adequado e a capacidade de manuseio ideal durante o processo de empilhamento das camadas na fabricação de compósitos laminados [52]. Além disso, os baixos teores de resina provocam valores de viscosidade e fluidez menores, enquanto o alto teor de resina acarreta no escoamento e desperdício da mesma [53].

Apesar do epóxi de bisfenol A (DGEBA) ou o tetraglicida diaminodifenil metameno (TGDDM) serem projetados para liberar pouco ou nenhum volátil durante a cura, a liberação de umidade em pré-impregnados pode causar porosidade em

peças compostas, diminuindo o desempenho e as propriedades mecânicas do material. Outro fator é o processamento, já que a moldagem em ambientes fechados, como a moldagem por transferência de resina (RTM), também pode causar porosidade na peça final fabricada [54,55].

Os voláteis podem ser gerados antes ou após a gelificação, conhecendo sua identidade é possível desenvolver meios que reduzam a quantidade de vazios dentro do material. Para os voláteis que evoluem antes da gelificação, o processo de degaseificação é indicado já que a resina se encontra na forma líquida. Por outro lado, em condições com maior viscosidade, pós gelificação, a quantidade de voláteis pode ser suprimida por um criterioso controle de temperatura [54].

Embora o conteúdo de resina e voláteis sejam muito importantes na determinação da qualidade dos pré-impregnados de um lote para outro, muito pouco se foi dito sobre os fatores essenciais no controle da qualidade durante o processo de impregnação.

Outros dois parâmetros importantes para o manuseio do pré-impregnado são a aderência (*Tack*) e a Drapeabilidade (*Drape*). A aderência pode ser definida como a capacidade de um material formar uma ligação de resistência mensurável imediata em contato com outra superfície [56,57]. Para a comunidade que investiga o comportamento dos compósitos, a aderência é a propriedade necessária para produzir uma ligação entre as camadas de pré-impregnados, essa ligação não deve ser muito alta para que possa ser realocada se disposta de forma incorreta. Já a drapeabilidade é a capacidade do pré-impregnado em se adaptar a uma forma específica [8,58].

Para garantir a qualidade, os pré-impregnados devem apresentar condições de aderência apropriada com o objetivo de impedir o deslocamento, o levantamento ou o deslizamento do material estabelecido [59]. Embora a caracterização da aderência seja um pré-requisito para se obter a previsão do comportamento de um pré-impregnado durante o processamento, sua medição é um problema já que a definição se dá pela sensação de remover o dedo de qualquer material pegajoso, logo a força e a energia devem ser medidas [58,60].

Diferentemente da aderência adesiva, a aderência pré-impregnada é mais complexa devido à existência de fibras de reforço, que promovem a rugosidade e a interface incompleta das camadas de pré-impregnados durante a laminação [58]. Além do que deve permitir a criação de formas geométricas complexas que podem

ser laminadas não somente em formas planas, mas com capacidade de sobreposição, conformação de raios e contorno durante a moldagem [7,8].

Lengsfild *et al.* [9] afirmam que não existe uma escala padronizada, nem métodos de testes universais para a aderência de um material devido à grande variedade disponível na indústria. Contudo, há uma variedade de métodos e procedimentos testes limitados a aplicações específicas.

No método descrito por Gillanders *et al.* [56] uma única camada pré-impregnada é colocada em um porta amostras. Em seguida uma sonda cilíndrica de aço inoxidável polido, com pressão e temperatura definida, pressiona a face exposta do pré-impregnados por um período adequado determinado por um cronômetro eletrônico. Quando a sonda é retirada a taxa de separação e a força de ligação entre o pré-impregnado e a sonda é medido. Botelho *et al.* [8], explicam que neste ensaio mede-se a aderência entre o material e um substrato, e não entre as laminas de pré-impregnados. Além disso, o ensaio de *tack* deve medir a resistência da ligação e não de deformação entre as camadas. Logo, ensaios desse tipo tem seu uso limitado.

Outro método para realizar esse teste é descrito por Putnam *et al.* [61], onde cinco amostras do material são colocadas uma sobre a outra e depois entre duas abas de um equipamento de tração. A primeira e a última camada, tem suas superfícies fixadas ao equipamento, em seguida são pressionadas e tracionadas até imediata separação das camadas, onde o teste é interrompido. Neste ensaio a quantidade de aderência é calculada a partir das tensões e deformações registradas.

A aderência de um pré-impregnado é influenciada principalmente pelo seu comportamento viscoelástico, referente as propriedades elásticas da fibra de reforço bem como com as propriedades viscosas da matriz polimérica. Dessa forma, pode-se afirmar que o pré-impregnado depende tanto das características viscoelásticas como da superfície de cada material laminado individualmente [8]. Ademais, a rigidez e a resistência dos compósitos poliméricos também são orientadas pela fibra de reforço, logo é fundamental manter um posicionamento preciso durante todas as etapas do processo de fabricação, pois, o manuseio descontrolado do material, a sua colocação em moldes curvos, o rebarbamento e o fechamento dos moldes podem espalhar ou distorcer as fibras. Ao passo que, quanto a drapeabilidade, o projetista deve estar ciente que é impossível manter as direções específicas do material em contornos complexos, isto é, as fibras podem não se manter na direção inicial já que dependem da extensibilidade e compressibilidade no plano do tecido [37].

Em sistemas de pré-impregnados que utilizam resinas termoplásticas, o conteúdo de resina excessivo na peça acabada pode ser levemente derretido com o auxílio de um secador de ar quente facilitando a aderência das camadas em locais com maiores curvaturas [38,62].

Ao colocar fitas ao longo de uma curva (direção), as fibras no raio externo e interno devem ter comprimentos diferentes para permitir uma peça livre de tensões residuais. Já que se mantidas podem formar rugas no raio interno e levantamento no raio externo como pode ser observado na Figura 8. Ambos os efeitos são altamente influenciados pela aderência e pela largura da peça. Por isso é mais difícil obter uma configuração sem falhas à medida que a largura aumenta [9,27].

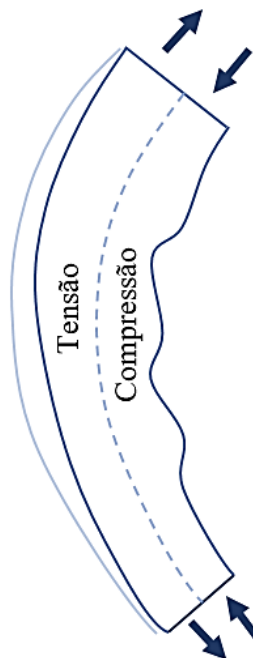


Figura 8. Desenho esquemático do comportamento de um pré-impregnado sob tensões residuais
(Adaptado de Lengsfeld *et al.* [9]).

Como a fibra traz a componente de força de trabalho dos compósitos, uma alta carga de fibra é benéfica para as propriedades do material. No entanto, a resina é o que une as fibras uma as outras, logo uma boa relação fibra/matriz deve ser considerada. Molyneux [63] afirma que geralmente quando a quantidade de fibras excede 70% em volume do material há uma perda nas suas propriedades. Por isso, nos pré-impregnados de fibra de carbono é comum utilizar a razão 50:50 em volume e induzir uma perda de 10% de resina durante a cura. Assim, é possível obter um material maleável e drapeável.

Uma maneira indireta de avaliar as interações entre a fibra e a matriz nos compósitos é o teste de absorção e água. Nele é possível definir a quantidade de água absorvida por um material quando imerso. Essa quantidade expressa em porcentagem, refere-se a diferença de peso entre o material seco e úmido [38,64]. Tanto a relação do efeito da água absorvida nas propriedades mecânicas do polímero, quanto ao próprio comportamento de sorção, vem sendo discutido por estudiosos nos últimos anos [41].

Defeitos como as microfissuras presentes no material podem facilitar o acúmulo de moléculas de água e aumentar a capacidade de absorção nos compósitos. Esse aumento pode ocorrer por diferentes meios, sendo a difusão o principal processo. Nele as moléculas se difundem devido a defeitos de interface, através de pequenas falhas e microfissuras presentes na matriz, e no caso dos termofixos, entre os pontos de reticulação [64]. A formação de vazios formados no processo inicial da fabricação ou durante a liberação de voláteis na cura do compósito, também colaboram para o aumento na porcentagem de água absorvida.

Costa *et al.* [65] afirmam que a absorção de umidade auxilia na redução das propriedades mecânicas do compósito, como resistência ao cisalhamento interlaminar, resistência longitudinal e transversal, módulo e resistência a fadiga. Esse processo de absorção de umidade pode ocorrer devido à ação capilar, envolvendo os poros ou “canais” das fibras vegetais, devido à presença de grande quantidade de hemicelulose e numerosas estruturas tubulares porosas [33].

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram utilizados dois tipos de fibras como reforço, o sisal e o coco. Ambas foram fornecidas pela empresa SisalSul Industria e Comércio Ltda. Como matriz foi usado um sistema de resina epóxi AR260 e endurecedor AH260 fornecido pela *Barracuda Advanced Composites*.

3.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS

Inicialmente, as fibras foram tratadas com uma solução de hidróxido de sódio a uma concentração de 5% (m/v). As fibras foram imersas em solução de NaOH na proporção de 10:1 (solução: fibra) em banho maria a uma temperatura de 80°C por 2 h sob constante agitação. Após o tratamento, as fibras foram lavadas com água destilada até atingir pH neutro e, imediatamente filtradas foram dispostas sobre uma bandeja até secagem completa em temperatura ambiente (25°C) por 72 h [66]. Quando secas, as fibras de coco foram cortadas em tamanhos de 2 a 3 cm, enquanto as de sisal foram penteadas e alinhadas com o comprimento 25cm.

3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DAS FIBRAS

Com o intuito de reduzir o teor de umidade das fibras e verificar a influência do tratamento sob a capacidade de absorção de água. As fibras de sisal e coco, *in natura* e mercerizadas, foram secas em uma estufa da marca QUIMIS modelo Q317M-22 por 2 h a 80°C. O ensaio para determinar a quantidade de água contida no interior das fibras foi realizado em uma balança medidora de umidade (MARTE) no modo Auto (120°C.1%/30 s) com amostras de $1 \pm 0,2$ g. O ensaio foi realizado em triplicata e os valores foram fornecidos em porcentagem pelo equipamento disponível no Laboratório de Tecnologias em Biomassa da Faculdade UnB Gama (FGA).

3.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA OBTENÇÃO DE PRÉ-IMPREGNADOS A PARTIR DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2³

Com o intuito de se avaliar os melhores parâmetros para a obtenção dos pré-impregnados, um planejamento fatorial 2³ foi traçado. No planejamento, 3 fatores foram variados em 2 níveis, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3. Planejamento Fatorial 2³.

Fatores	Níveis	
	-	+
1. Tipo de fibra	Sisal	Coco
2. Tratamento	<i>in natura</i>	NaOH
3. Teor em massa de fibra	10%	15%

O estudo foi realizado com o objetivo de descobrir a influência da interação entre os fatores sobre a temperatura de estabilidade térmica e o grau de cura. Para isso variou-se o tipo de fibra (sisal e coco), o tratamento (*in natura* e NaOH) e o teor em massa das fibras (10% e 15%). A concentração de endurecedor sobre a resina foi de 21 phr (*parts per hundred resin*) de acordo com o indicado pelo fornecedor. Foram realizados 8 experimentos como pode ser observado na Tabela 4, totalizando 16 ensaios, visto que, as análises foram realizadas com duas replicações.

Tabela 4. Matriz de Planejamento Fatorial 2³

Código da amostra	Fatores		
	1	2	3
Sisal <i>in natura</i> 10%(m/m)/ epóxi	-	-	-
Coco <i>in natura</i> 10%(m/m)/ epóxi	+	-	-
Sisal NaOH 10%(m/m)/ epóxi	-	+	-
Coco NaOH 10%(m/m)/ epóxi	+	+	-
Sisal <i>in natura</i> 15%(m/m)/ epóxi	-	-	+
Coco <i>in natura</i> 15%(m/m)/ epóxi	+	-	+
Sisal NaOH 15%(m/m)/ epóxi	-	+	+
Coco NaOH 15%(m/m)/ epóxi	+	+	+

É importante salientar que a matriz de planejamento lista os ensaios na ordem padrão do nível inferior (-) ao superior (+), alternando os sinais de forma gradativa. Os dados foram retirados a partir dos ensaios de caracterização térmica de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), onde pode-se calcular os três fatores das quatro interações entre os fatores e a média, assim em cada cálculo foram utilizados todos os resultados obtidos. Além disso, o *software* estatístico *Action Stat* integrado ao *Microsoft Excel* foi utilizado para evitar resultados tendenciosos permitindo dados aleatorizados, e a criação de gráficos para interpretação dos dados.

3.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL

Com as fibras, *in natura* e mercerizadas, secas em estufa de acordo com a metodologia adotada em 3.3, as fibras de sisal e coco foram distribuídas de forma unidirecional e aleatória, respectivamente, e colocadas sobre um molde (50 × 50 × 1 mm) a diferentes teores em massa (10% e 15%) em relação à massa total do pré-impregnado. A solução de matriz foi preparada a temperatura ambiente (25°C) combinando quantidades apropriadas de resina/endurecedor. O conjunto foi degasado por 5min em um aparelho de banho ultrassônico da marca KONDORTECK.

A impregnação da fibra/matriz foi alcançada utilizando o método *hand lay-up*, onde os pré-impregnados foram mantidos a temperatura ambiente até atingirem cura parcial (estágio-B), o que durou cerca de 10 h. Interessado em retardar o processo de cura, os pré-impregnados foram resfriados a -18°C para posterior análise. Para se ter uma referência (branco) e avaliar o efeito das fibras sobre a resina, o conjunto resina/endurecedor também foi moldado e mantido em temperatura ambiente até estágio-B, do mesmo modo seguiu-se a refrigeração.

3.6 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS FIBRAS E DOS PRÉ-IMPREGNADOS

A caracterização térmica foi feita a partir dos ensaios de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), simultaneamente realizados em um equipamento SDT Q600 (TA *Instruments*, EUA) disponível no Laboratório de Análise Instrumental da Faculdade UnB Gama (FGA). As análises foram feitas sob diferentes condições para cada material, utilizando amostras de 10 ± 1 mg em cadinho de alumina sob atmosfera inerte de gás nitrogênio por reagir melhor com fibras vegetais [67].

As fibras de sisal e coco, *in natura* e mercerizadas, foram analisadas sob um fluxo de gás de 100 mL/min com taxa de aquecimento de 10°C/min partindo da temperatura ambiente a 600°C.

Os pré-impregnados, previamente descongelados, por 1 h sob temperatura ambiente, foram colocados em cadinho de alumina selados com tampa. A análise seguiu da temperatura ambiente a 600°C sob fluxo de gás de 50 mL/min com taxa de aquecimento de 5°C/min. O conjunto resina/endurecedor foi analisado sob as mesmas condições logo após a mistura.

O grau de cura da resina foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$\alpha_{\text{cura}} = \left(\frac{\Delta H_p}{\Delta H_t} \right) \quad (1)$$

onde, α_{cura} é o grau de cura, ΔH_p é a entalpia parcial (área dos materiais parcialmente curados) e ΔH_t a entalpia total da reação (área do pico de cura do material não curado).

3.7 OBTENÇÃO DOS PRÉ-IMPREGNADOS

A partir da análise dos dados do planejamento fatorial, decidiu-se que as fibras de sisal e coco seriam utilizadas de forma mercerizadas com um teor de 15% em massa do peso total do pré-impregnado (51 g). Desta forma, as condições de obtenção seguiram os seguintes códigos da amostra: Sisal NaOH 15%(m/m)/ epóxi e Coco NaOH 15%(m/m)/ epóxi. Assim, todas as análises por seguinte seguiram as melhores condições de obtenção descrita.

Os pré-impregnados Sisal NaOH 15%(m/m)/ epóxi foram produzidos com fibras previamente penteadas e distribuídas unidirecionalmente em um molde de aço polido (220 × 200 × 1 mm) com o auxílio de uma pinça sob um filme de polietileno e uma placa de vidro. Posteriormente, as fibras foram molhadas pelo conjunto resina/endurecedor anteriormente degasado (Figura 9b) e impregnadas com o auxílio de um rolo cilíndrico manual (ANIDOLAR) (Figura 9c). O material foi mantido em temperatura ambiente até estágio-B e posteriormente refrigerado a -18°C.



Figura 9. Processo de fabricação de pré-impregnado Sisal NaOH 15%(m/m)/ epóxi. (a) Distribuição e direcionamento das fibras. (b) Processo de degasagem do conjunto resina/endurecedor. (c) Impregnação manual com rolo cilíndrico.

Os pré-impregnados Coco NaOH 15%(m/m)/ epóxi foram produzidos com as fibras distribuídas de forma aleatória dentro do mesmo molde de aço polido (Figura

10a). Em seguida as fibras foram prensadas em uma prensa hidráulica (RIBEIRO) com capacidade de até 147,1 kN, sob uma carga de 4,9 kN por 30 min para o melhor assentamento das fibras (Figura 10b). Do mesmo modo, as fibras de coco foram molhadas pelo conjunto resina/endurecedor previamente degasado (Figura 10c), e impregnadas com o auxílio de um rolo cilíndrico manual (Figura 10d). Semelhantermente, o material foi mantido em temperatura ambiente e refrigerado a -18°C.

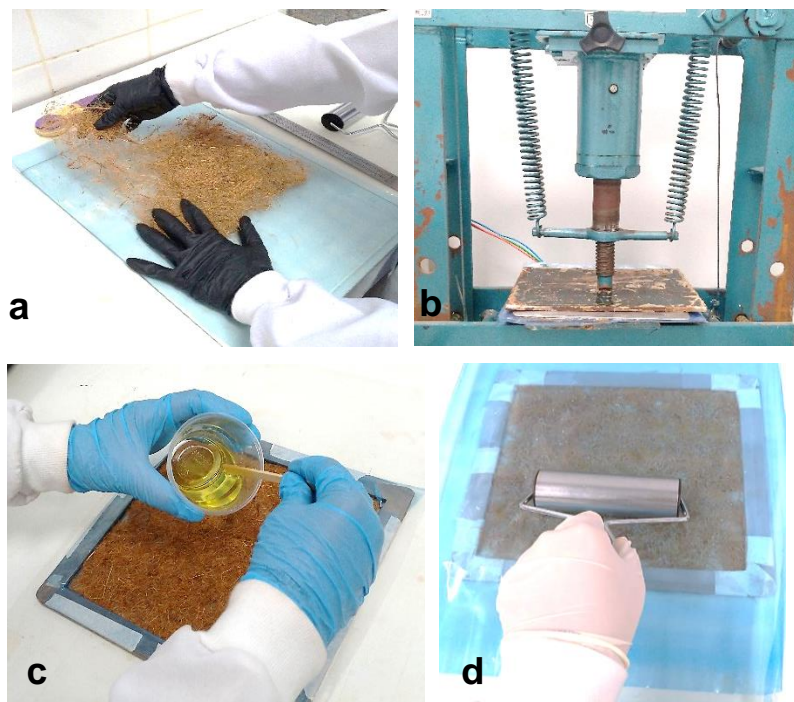


Figura 10. Processo de fabricação de pré-impregnado Coco NaOH 15%/ epóxi. (a) Distribuição das fibras. (b) Prensagem. (c) Banho de resina/endurecedor sobre as fibras. (d) Impregnação manual com rolo cilíndrico.

3.8 TEMPO DE GEL DA RESINA EPÓXI

A Figura 11 foi gerada a partir da análise DSC do conjunto resina/endurecedor logo após a mistura, conforme descrito no item 3.6. Foram considerados três pontos de interesse de temperatura: o início, o meio e o topo da curva.

O tempo de gel foi medido obedecendo à norma ASTM D3532 [68]. Inicialmente uma porção de resina/endurecedor foi colocada sobre uma lâmina de vidro de 10 mm, previamente aquecida por 20 s em uma placa de aquecimento (FISATON 752A) com a temperatura escolhida. No momento em que aconteceu a mistura, o cronômetro foi disparado, e só foi interrompido quando a resina chegou no estágio de mudança de viscosidade da fase líquida para a sólida. Essa mudança foi observada com a

sondagem da resina auxiliada por uma haste de madeira. Dessa forma os valores de tempo de gel foram registrados para cada temperatura. O ensaio foi realizado em triplicata.

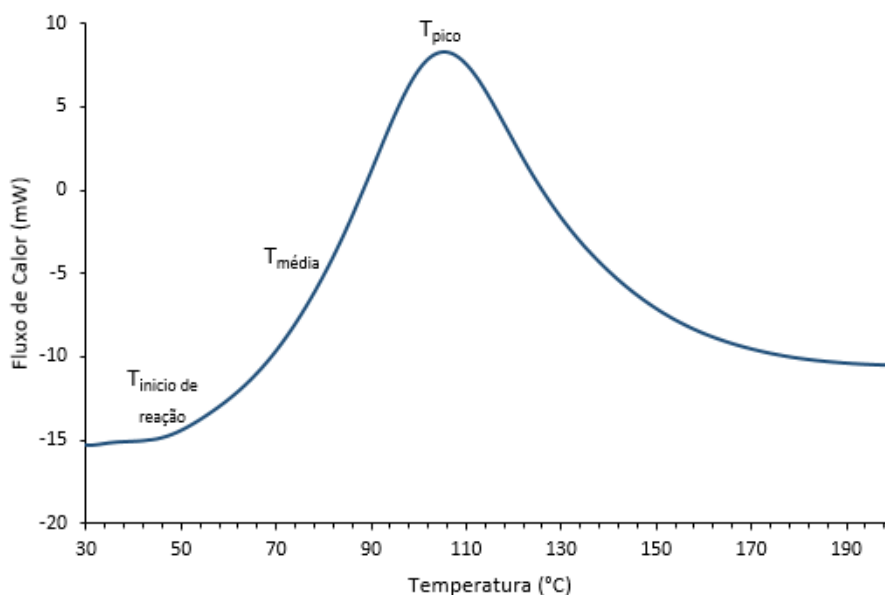


Figura 11. Modelo de curva DSC do conjunto resina/endurecedor não curado.

3.9 TEOR DE RESINA, FIBRAS E CONTEÚDO DE VOLÁTEIS

O teor de resina, fibras e conteúdo de voláteis foram medidos de acordo com os métodos padrões ASTM D3529 [69] e ASTM D3530 [70]. Onde, duas amostras de pré-impregnado (50 x 50 x 1 mm) chamadas A e B foram pesadas e tiveram seus valores registrados. A amostra A (Figura 12) foi colocada em forno com circulação de ar (QUIMIS Q313M-22) a 160°C por 10min e imediatamente depois no dessecador. Ao atingir a temperatura ambiente seu peso foi novamente registrado.

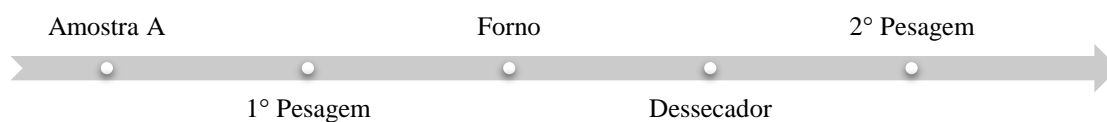


Figura 12. Fluxograma da amostra A.

A amostra B, foi dissolvida em 50ml de acetona por 10min sob leve agitação manual. O material não diluído foi inserido em um cadinho cerâmico e colocado no forno com circulação de ar sob as mesmas condições da amostra A, imediatamente depois levado para o dessecador. Ao atingir temperatura ambiente, seu peso foi

registrado. Em seguida a mesma amostra B foi colocada em uma mufla (FORNITEC) a 600°C por 10min, e teve o peso das cinzas registrado, conforme apresentado na Figura 13. O ensaio foi realizado em triplicata para cada pré-impregnado (Sisal NaOH 15%(m/m)/ epóxi e Coco NaOH 15%(m/m)/ epóxi). Os dados necessários foram obtidos próximos a 0,0001g e calculados usando as seguintes Equações de 2 a 4.

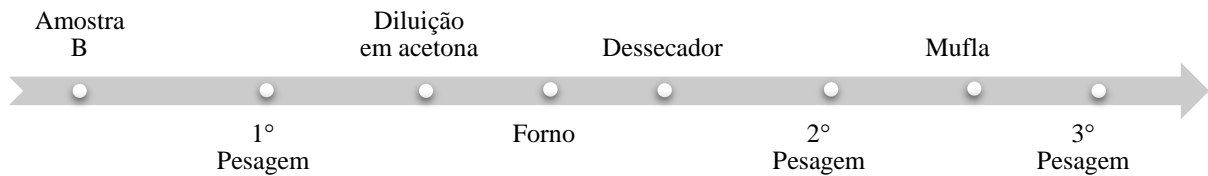


Figura 13. Fluxograma da amostra B.

$$V (\%) = \frac{WA - WA1}{WA} \times 100 \quad (2)$$

$$R (\%) = \frac{WB \times (1 - V) - WB2}{WB \times (1 - V)} \times 100 \quad (3)$$

$$C (\%) = \frac{WB1 - WB2}{WB \times (1 - V) - WB2} \times 100 \quad (4)$$

Onde, $V(\%)$ é o conteúdo de voláteis, $R(\%)$ é o conteúdo de resina, $FC(\%)$ é o conteúdo de fibras, WA e WB são os pesos iniciais da amostra, $WA1$ é o peso após forno, $WB1$ é o peso após diluição e forno, $WB2$ peso após mufla.

3.10 DRAPEABILIDADE

A avaliação da drapeabilidade dos pré-impregnados foi baseada no método descrito por Shin *et al.* [71], onde, três amostras (50 x 50 x 1 mm) foram colocadas em um ângulo de 75°, duas com o conjunto resina/endurecedor parcialmente polimerizado (D-1 e D-2) e uma com o conjunto totalmente polimerizado (F-1). D-1 foi colocado sobre o molde logo após a fabricação, enquanto D-2 após o intervalo de 1h pós refrigeração de cinco dias. Além disso, 5 camadas do material (D-2) foram sobrepostas e colocadas no molde, de modo a se observar se o “efeito livro” descrito por Lengsfel *et al.* [9]. Segundo os autores, o efeito é bem-sucedido quando não há a formação de vazios no interior dos laminados. O objetivo foi comparar o comportamento drapel à temperatura ambiente da amostra parcial, totalmente curada

e a capacidade conformar moldes com sobreposição de camadas. O material foi observado com o auxílio de uma lupa.

3.11 ADERÊNCIA (TACK)

O ensaio de aderência foi realizado baseado na literatura [8], já que não há normas que regulam esse procedimento. Com a intenção de se investigar a tensão necessária para que as camadas pré-impregnadas se separem caso precisem ser realocadas durante a moldagem, um equipamento de ensaio mecânico INSTRON 8801 com capacidade de força de até 100 kN foi utilizado. Para isso, três partes de pré-impregnados com diferentes dimensões foram utilizadas (duas de 100 × 50 × 1 mm e uma de 50 × 50 × 1 mm). Inicialmente a região que não seria presa nas garras do equipamento foram prensadas com uma carga de 500 N por 30 s em uma prensa hidráulica, formando um sanduíche, enquanto as partes maiores foram fixas, conforme Figura 14. A amostra foi então tracionada a uma velocidade de 2,5 mm/min. O ensaio foi realizado em triplicata.

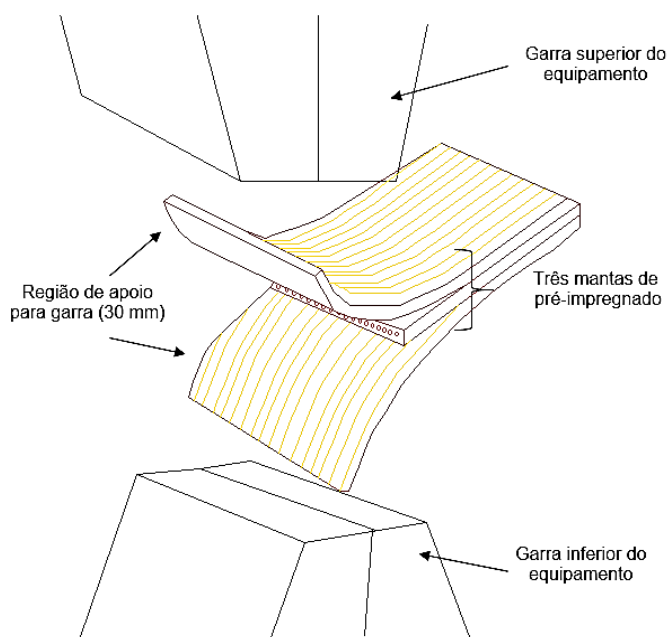


Figura 14. Representação do ensaio de aderência com fibra de sisal unidirecional. Do autor.

3.12 TESTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

O teste de absorção de água foi realizado de acordo com a ASTM D570 [72], onde uma amostra de 50 × 50 × 1 mm foi selecionada. Este teste só pode ser realizado

logo após a fabricação do material, pois o armazenamento subsequente (refrigeração) e o manuseio afetam os resultados da medição.

O ensaio consistiu em imergir o pré-impregnado em água destilada por 2 h e 24 h a temperatura ambiente (25°C) (Figura 15). As amostras foram pesadas antes e após a imersão, antes da última pesagem o excesso de líquido foi retirado com o auxílio de um papel absorvente. O ensaio foi realizado em triplicata para cada tempo e material. A quantidade de água absorvida sob essas condições foi calculada utilizando a Equação 5.



Figura 15. Pré-impregnado SisalNaOH15%/epóxi imerso em água destilada.

$$WPU (\%) = \frac{WW - CW}{CW} \times 100 \quad (5)$$

Onde, *WPU* é a porcentagem de água absorvida, *WW* é o peso úmido e *CW* o peso condicionado.

3.13 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS A PARTIR DO MÉTODO DE LAMINAÇÃO DE PRÉ-IMPREGNADOS

Os compósitos foram produzidos utilizando 3 camadas de pré-impregnados (Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi e Coco NaOH 15% (m/m)/ epóxi) nas dimensões 200 × 220 × 2,5 mm obtidos de acordo com a metodologia de obtenção no item 3.7. Foram moldados pela técnica de laminação a seco, que consiste no empilhamento de lâminas pré-impregnadas (Figura 16) [73]. A fim de se obter uma superfície com bom acabamento estético e evitar a formação de bolhas no interior do compósito durante a prensagem, dois filmes foram utilizados: *peel ply* e filme perfurado.

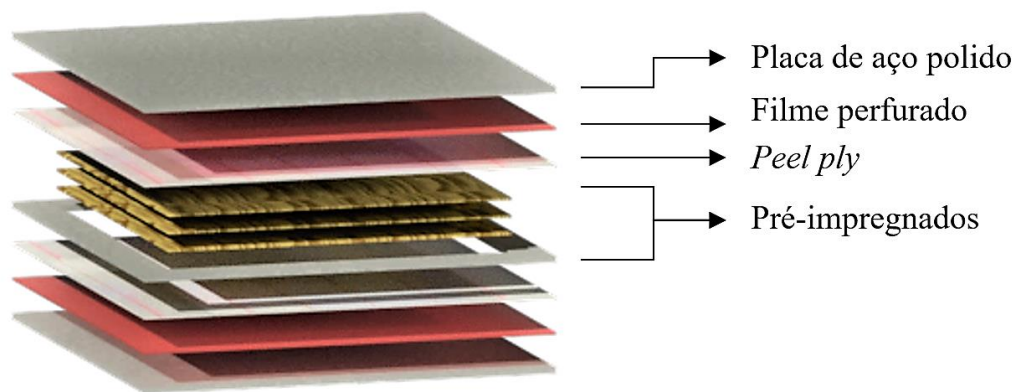


Figura 16. Processo de moldagem dos compósitos. Do autor.

O conjunto de molde/pré-impregnado/filme foi inserido em uma prensa hidráulica (RIBEIRO), sob uma carga de 4,9 kN, a temperatura ambiente por 1 h. A cura total seguiu a temperatura ambiente por 24 h. Já a pós-cura foi realizada em um forno com circulação de ar a 60°C por 12 h, conforme indicado pelo fabricante.

3.14 OBTENÇÃO DA PLACA DE RESINA CURADA

A placa de resina foi obtida de forma inteiriça, sem camadas, em um molde de 220 × 200 × 2,5 mm. Inicialmente o conjunto resina/endurecedor foi degasado, lançado sob o filme desmoldante de polietileno (Figura 17) e mantido a temperatura ambiente por 34 h até atingir cura total, este foi o mesmo tempo para a cura total dos pré-impregnados (10 h até estágio-B mais 24 h a temperatura ambiente). A pós-cura também foi realizada em um forno com circulação de ar a 60°C por 12 h.

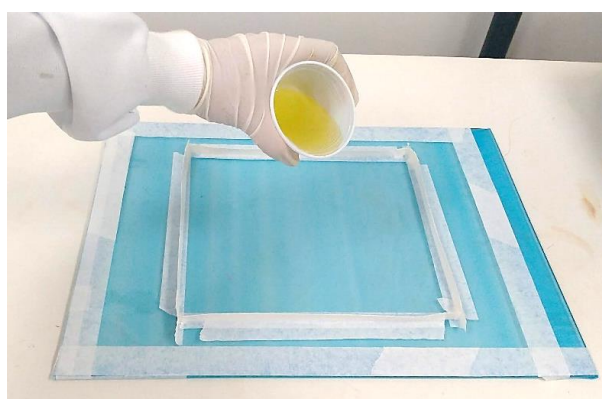


Figura 17. Fabricação da placa de resina curada.

3.15 ENSAIO DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os corpos de prova (CPs) das placas de compósitos e resina foram produzidos conforme as recomendações da norma ASTM D3039 [74]. A Figura 18 apresenta as

dimensões dos CPs produzidos que foram recortados da placa com o auxílio de uma Dremel (Modelo 3000) a uma frequência de 20000-23000 rpm.

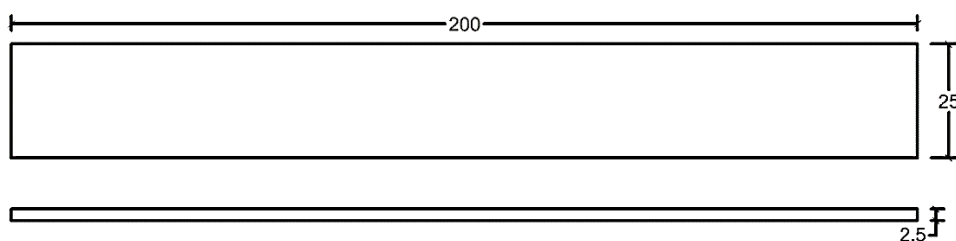


Figura 18. Dimensões dos CPs para ensaio de Tração. Medidas em mm.

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D3039 [74] em um equipamento de ensaios mecânicos INSTRON 8801 com célula de carga de 100kN a uma velocidade de 1 mm/min. Para cada grupo de materiais (Resina Epóxi Curada, Compósito Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi e Compósito Coco NaOH 15% (m/m)/ epóxi), 5 CPs foram utilizados. Com a análise obteve-se o módulo de elasticidade em tração, o limite de resistência à tração, tensão deformação na ruptura e a carga máxima suportada. Todos os dados foram obtidos através do *software Bluehill*.

A análise estatística dos resultados foi realizada pelo programa IBM SPSS *statistics* através da comparação por pares entre a Resina Epóxi Curada e os compósitos, por meio do teste de média de Dunnett. As amostras foram avaliadas por análise de variância (ANOVA), e significância pelo teste de Turkey. Todas as análises foram consideradas significativas a $\alpha = 0,05$.

3.16 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA FIBRA E REGIÃO DA FRATURA

A influência do tratamento químico sobre a fibra foi avaliada a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV), para isso, utilizou-se um microscópio da marca HITACHI modelo TM-4000Plus operando com tensão de aceleração de 15 kV e sinais de imagem Mix (Elétrons retroespalhados + Elétrons secundários). Os aumentos utilizados foram 80, 150 e 400 x. Para a região da fratura (compósito fraturado pelo ensaio de tração) utilizou-se a mesma análise com aumentos de 30, 80, 150 e 300x. Não houve o recobrimento das amostras. Acresce que, a região da fratura foi analisada com um estéreo microscópio da marca LEICA Modelo DFC-700T, com aumento de 31,5 x e utilização de luz incidente. Equipamentos disponíveis no

Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MORFOLOGIA DAS FIBRAS E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

A alta capacidade de absorção de umidade das fibras naturais, que possuem celulose em sua composição, pode causar dificuldades no desempenho biológico, efeitos de dilatação e plastificação, resultando em instabilidade dimensional e más propriedades mecânicas [18,75]. Além disso, fibras que passam por algum tipo de tratamento químico tem sua estrutura modificada, o que aumenta a interface entre fibra/matriz. Portanto, o tratamento químico e a secagem das fibras antes do processamento são etapas importantes quando fibras que são extraídas de plantas são utilizadas como reforço em materiais poliméricos.

A priori, foi feita a análise morfológica da superfície das fibras de sisal e coco, *in natura* e mercerizadas, a fim de verificar a influência do tratamento sobre a sua morfologia. Utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura, que consiste em examinar a superfície de uma amostra com feixe de elétrons que não atravessam o espécime. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, os mais utilizados são por elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

Os sinais de imagem formados por elétrons secundários resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra, formando imagens a partir do relevo. Já os sinais de elétrons retroespalhados são resultantes das interações ocorridas no interior da amostra, região de volume de interação que abrange um diâmetro maior do que o feixe primário. As imagens formadas por esses elétrons fornecem além de uma imagem topográfica a imagem de composição [76].

As fibras são formadas por feixes compostos de células individuais denominadas microfibrilas, estas estão unidas entre si pela lignina, de maneira a formar filamentos contínuos em todo o sentido da fibra proporcionando rigidez [4]. Observando as micrografias da fibra de sisal (Figura 19), notou-se que as fibras *in natura* apresentavam um aspecto rugoso e impurezas incrustadas, o que pode ser atribuído as ceras contidas naturalmente em sua superfície. A reação do NaOH com os grupos hidroxilas da hemicelulose provocam a destruição da parede celular, com isso, as fibras se fragmentam em filamentos, denominados de fibrilas, o que auxilia também na remoção das ceras em sua superfície [77].

Koronis *et al.* [20] afirmaram que o tratamento químico contribui para uma melhor adesão entre reforço e matriz em compósitos, já que aumenta a área de

contato efetiva. Esse aumento acontece devido à quebra do feixe de fibras pelo processo de fibrilação que ocorre quando há a dissolução da hemicelulose. É possível observar que, embora haja a diminuição da espessura das fibras o tratamento não afetou sua integridade, já que não houve a separação das microfibrilas celulósicas. Para Sreekumar *et al.* [33] a mercerização aumenta o percentual de cristalinidade das fibras o que leva ao melhor empacotamento das cadeias de celulose.

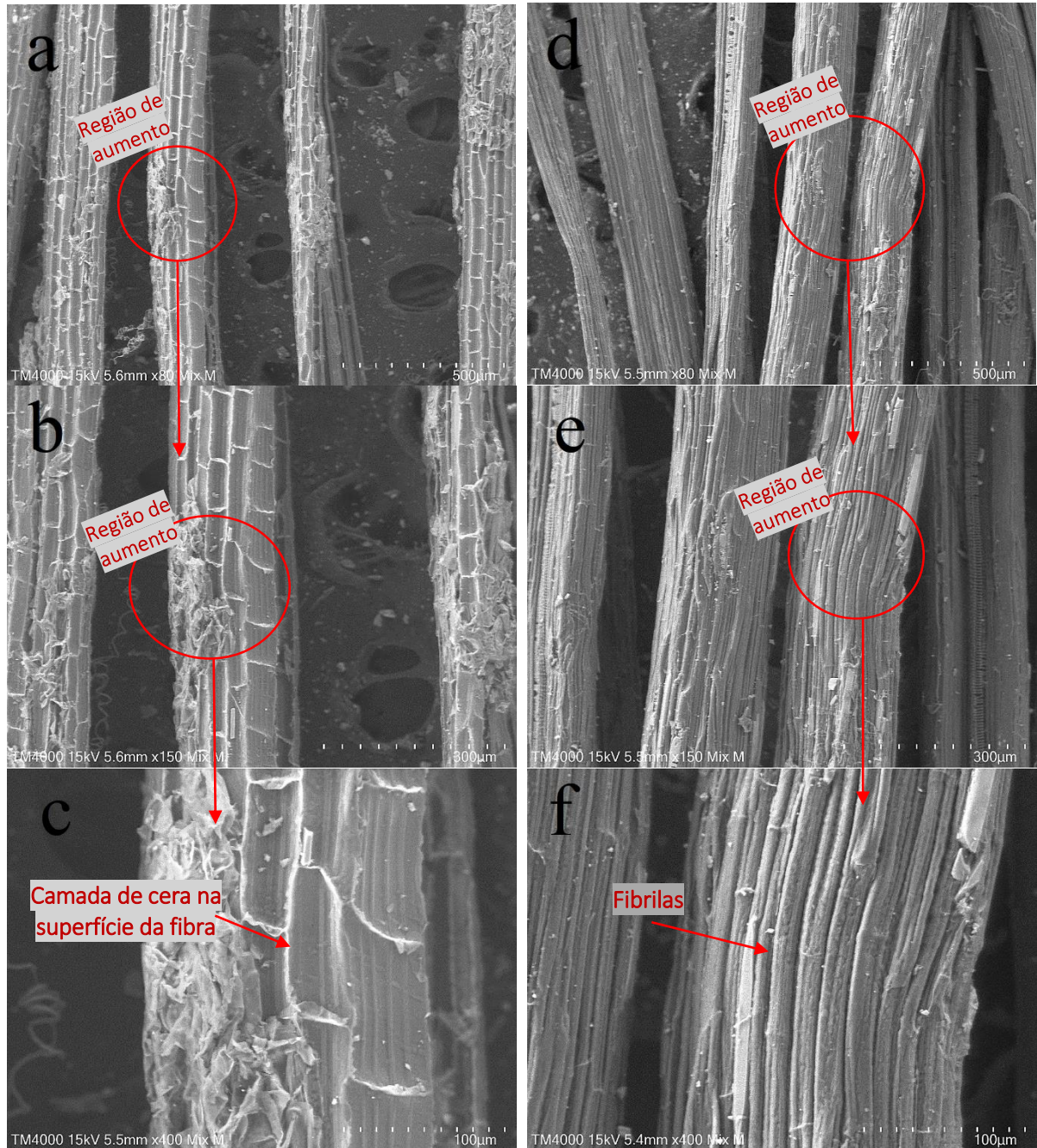


Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura das fibras de sisal (a-c) *in natura* e (d-f) mercerizadas.

Analisando a Figura 20, observa-se pequenas irregularidades na superfície da fibra de coco *in natura*, como a presença de cutículas que revestem a fibra e a

aparição de partículas globulares que se apresentam como pequenas saliências fixadas em cavidades específicas. Essas irregularidades externas (cutículas e partículas globulares) se instalam na superfície da fibra provocando uma morfologia irregular, dificultando a impregnação com a resina [78].

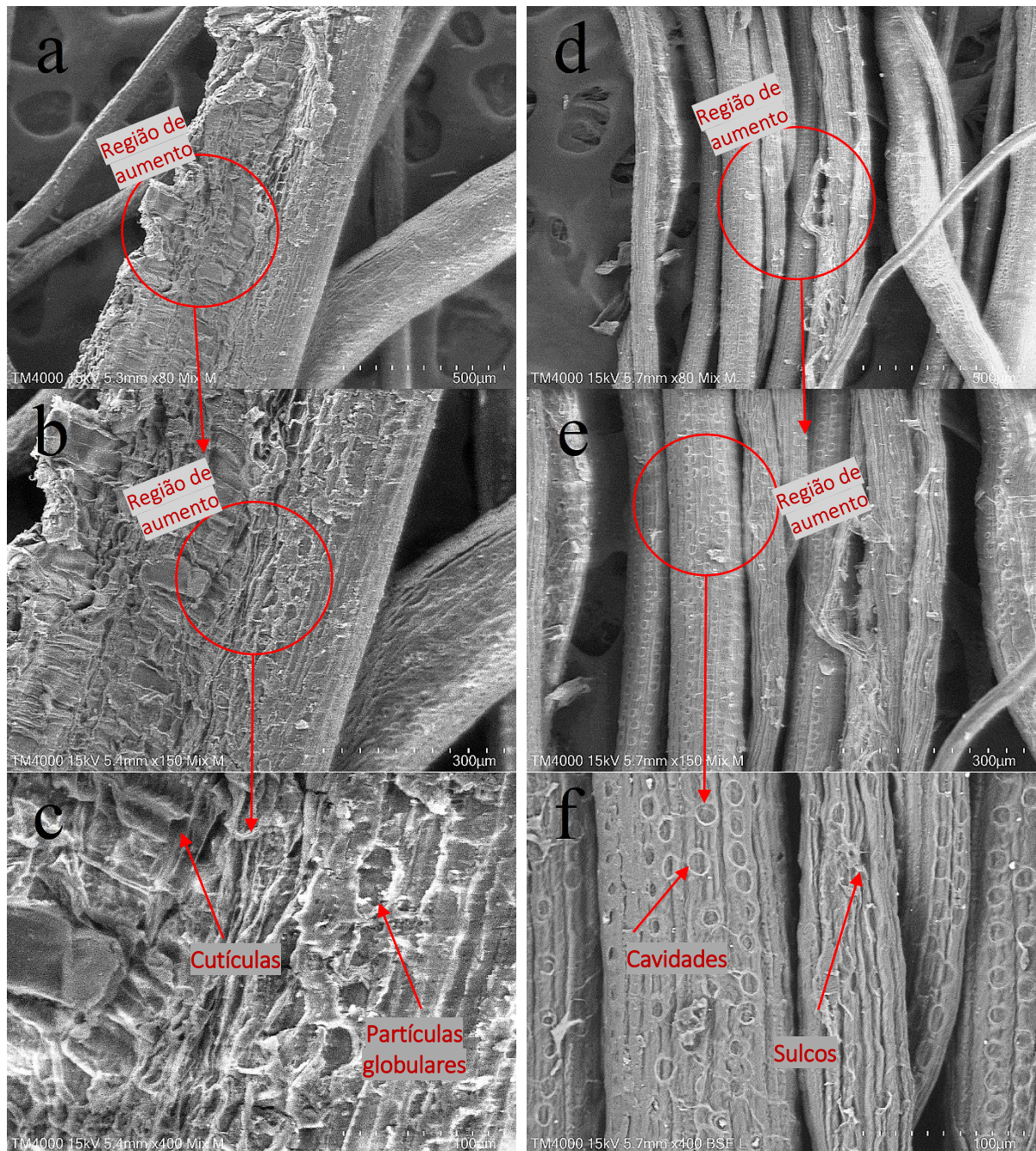


Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura das fibras de coco (a-c) *in natura* e (d-f) mercerizadas.

Após o tratamento químico com hidróxido de sódio é possível ver o surgimento de sulcos como trincheiras e um aumento na rugosidade da superfície da fibra a partir

da presença de cavidades. Nos estudos de Arsyad *et al.* [79], o tratamento da fibra de coco com NaOH também causou o aumento da rugosidade na superfície da mesma.

Yan *et al.* [80] afirmaram que a adição de NaOH nas fibras de coco promovem a ionização do grupo hidroxila, logo, uma maior quantidade de grupos de hidrogênio torna a fibra mais compatível com a matriz de epóxi em compósitos, o que facilita o intertravamento mecânico e a reação de ligação reforço/matriz.

Em ambas as fibras o tratamento se mostrou eficiente quanto a degradação da superfície, removendo parte da lignina, óleos e ceras, aumentando a rugosidade, mas mantendo sua estrutura e integridade.

Para se avaliar a capacidade de absorção de água das fibras a temperatura ambiente sem imersão, utilizou-se uma balança medidora de umidade. Na Tabela 5, os valores médios de teor de umidade para as fibras de coco e sisal, *in natura* e tratadas, são indicados sob diferentes condições. É possível afirmar que as fibras submetidas a secagem em estufa apresentaram uma redução na concentração de umidade contida em seu interior, cerca de 60% para as fibras *in natura* e 50% para as fibras mercerizadas. Embora Sreekala e Thomas [81] concluíssem em seus estudos que todo tratamento causa redução nas propriedades de absorção de umidade independente da temperatura analisada, não foi possível observar uma diminuição significativa entre as fibras com e sem tratamento.

Tabela 5. Porcentagem média de umidade contida nas fibras

Fibra	Seca em estufa (80°C)	Temperatura ambiente (25°C)
Coco <i>in natura</i>	6,60%	11,50%
Coco NaOH	6,00%	12,10%
Sisal <i>in natura</i>	4,70%	10,80%
Sisal NaOH	4,00%	8,60%

4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS FIBRAS E DOS PRÉ-IMPREGNADOS RESULTANTES DO PLANEJAMENTO FATORIAL

A análise termogravimétrica (TGA) consiste na determinação da declinação molecular pela perda de massa devido ao superaquecimento [29]. Com os resultados positivos da secagem das fibras em estufa, esse processo foi incluso antes das análises térmicas representadas nas curvas TGA-DTG das fibras (Figura 21), onde quatro regiões de interesse podem ser observadas.

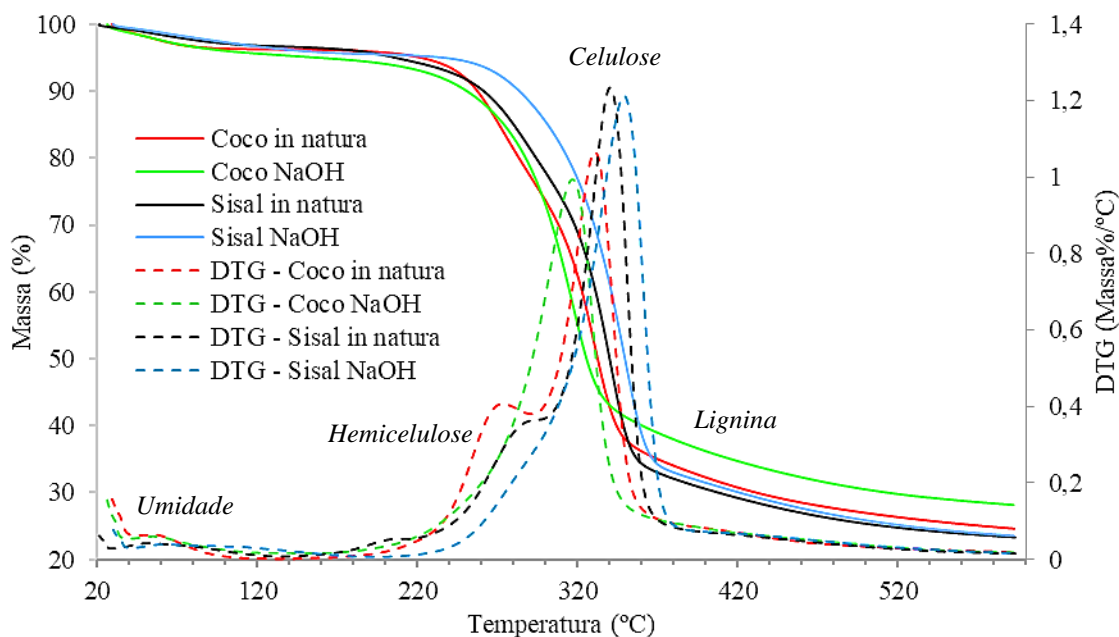


Figura 21. Curvas TGA-DTG das fibras de sisal e coco, *in natura* e mercerizadas.

A primeira perda está atribuída a liberação de água ainda presente nas fibras (reação de desidratação intra e intermolecular) [4,82], pois embora elas passem por um processo de secagem antes das análises, devido seu caráter hidrofílico continuam retendo moléculas de água em sua estrutura. Essa liberação ocorre na faixa de 30 a 160°C, onde o pico de umidade das fibras *in natura* observados na curva DTG não apresentam alterações consideráveis quando comparadas com as mercerizadas.

A perda de massa medida a 100°C foi maior para as fibras de sisal *in natura*, já nas fibras de coco a quantidade de umidade liberada foi maior nas mercerizadas, com pico de umidade mais baixo (57,70°C). Os dados de temperatura de estabilidade térmica, temperatura de pico (T_{pico}), início e fim de degradação (T_{onset} e T_{endset} , respectivamente), além da perda de massa e umidade são exibidos na Tabela 6.

Tabela 6. Dados das curvas TGA-DTG das fibras de coco e sisal.

Tratamento	Umidade a 100°C (%)	Pico de Perda de Umidade (°C)	Estabilidade Térmica (°C)	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa a 600°C (%)
Sisal <i>in natura</i>	3,00	55,25	207,98	260,89	340,28	353,02	76,61
Sisal NaOH	2,70	63,96	249,10	297,27	348,92	362,48	76,48
Coco <i>in natura</i>	3,68	58,56	213,41	244,06	330,77	346,41	75,40
Coco NaOH	4,01	57,70	223,18	273,61	316,62	333,85	71,86

Na curva DTG das fibras *in natura* um pequeno pico é apresentado entre 240 e 300°C, e está atribuído à degradação térmica da hemicelulose e da pectina [4], a ausência desse pico nas fibras tratadas pode ser explicada pela baixa estabilidade térmica da hemicelulose e da pectina que são removidas da superfície da fibra pelos álcalis [67]. Saha *et al.* [83] relataram que o tratamento com álcalis reduz a hemicelulose na fibra, tornando mais estável termicamente.

Nas curvas TGA quando uma considerável perda de massa começa a ocorrer a temperatura de estabilidade térmica é indicada [84]. Entre 300 e 360°C, há uma inversão no comportamento térmico das fibras de coco, onde quem passa a estabelecer uma maior estabilidade térmica são as fibras *in natura*, Carvalho *et al.* [17] apresentam o mesmo comportamento de inversão para as fibras de coco em temperaturas semelhantes (300-350°C).

A decomposição térmica das ligações glicosídicas da celulose (T_{pico}) ocorre em temperaturas mais elevadas [84], entre 310 e 350°C, normalmente o deslocamento desse pico nas fibras se dá pela concentração da solução de NaOH [67]. Na fibra de coco esse deslocamento ocorre para as fibras *in natura*.

A última perda de massa, entre 400 e 510°C, é consequência da degradação completa do material, onde o teor de cinzas deve-se a condensação dos componentes da lignina e de sua aromatização em atmosfera de nitrogênio a altas temperaturas, além da presença do conteúdo de cinzas na fibra. Acima desse estágio todos os materiais voláteis são expelidos da amostra, resultando apenas no carvão residual [4,85]. O teor de cinzas apresentado pelas curvas TGA é de cerca de 25% da massa inicial para todas as fibras.

As curvas TGA-DTG dos pré-impregnados obtidos de acordo com tópico 3.5 estão representadas na Figura 22, onde é possível observar a influência dos fatores estudados nas propriedades térmicas das amostras. Pode-se notar que, assim como na análise das fibras, a primeira perda de massa é decorrente da evaporação da água presente no material, ocorrendo entre 40 e 120°C, referente a quantidade de água retida no interior das fibras, além disso, ocorre a eliminação de moléculas de baixo peso molecular, como solventes, presentes no conjunto da matriz [19].

A temperatura de estabilidade térmica é representada pelo momento onde ocorre uma queda repentina da massa na curva TGA, entre 245,87-269,72°C. Ao decorrer da queda, dois picos principais podem ser visualizados nas curvas DTG. O primeiro, entre 280-340°C, está associado a degradação das ligações glicosídicas das

fibras naturais, já o segundo, entre 340-380°C, está relacionado a degradação da resina [4,19]. De acordo com Nunes [86] resinas do tipo AR/AH260 costumam degradar a 375°C, além de que, a presença de duas etapas de degradação pode estar associada a presença de mais de um componente polimérico [73].

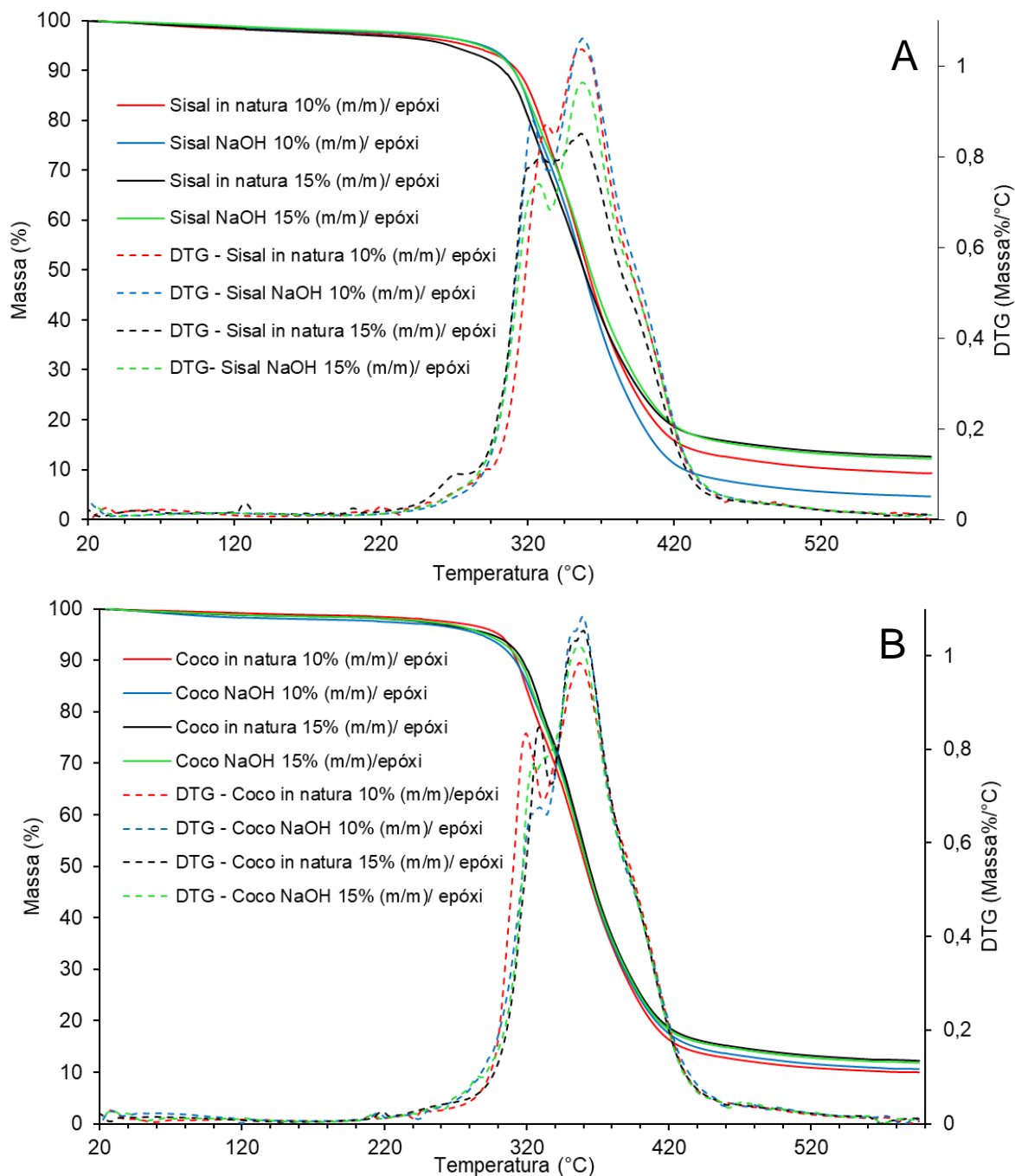


Figura 22. Curvas TGA-DTG dos pré-impregnados de (a) Sisal e (b) Coco.

É importante notar que quanto maior o teor de fibras, menor a perda de massa e a temperatura de estabilidade térmica do material, acarretando no início da degradação a temperaturas mais baixas [87]. Os maiores valores de estabilidade

térmica dos pré-impregnados estão relacionados a boa adesão entre a fibra e a matriz, visto que, quanto maior o grau de reticulação, maior a temperatura de estabilidade [18]. Dessa forma, as amostras em geral apresentaram boa estabilidade, já que não houve diferenças de temperatura significativas entre as amostras, como pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7. Dados das curvas TGA-DTG dos pré-impregnados de fibras naturais/epóxi.

Amostra	Umidade a 100°C (%)	Temperatura de pico de evaporação (°C)	Temperatura de estabilidade térmica (°C)	Perda de massa a 600°C (%)
Sisal <i>in natura</i> 10% (m/m)/epóxi	1,40	73,86	268,74	90,71
Coco <i>in natura</i> 10% (m/m)/epóxi	0,65	110,14	246,53	90,01
Sisal NaOH 10% (m/m)/epóxi	0,97	101,72	269,72	95,40
Coco NaOH 10% (m/m)/epóxi	1,62	59,95	260,22	89,39
Sisal <i>in natura</i> 15%(m/m)/epóxi	1,24	50,01	252,72	87,39
Coco <i>in natura</i> 15%(m/m)/epóxi	1,00	77,84	255,02	87,77
Sisal NaOH 15% (m/m)/epóxi	0,81	107,52	262,58	87,83
Coco NaOH 15% (m/m)/epóxi	1,00	67,33	246,77	88,15

Com o objetivo de verificar o grau de cura da resina, as áreas dos picos exotérmicos nas curvas DSC dos pré-impregnados, da resina parcialmente curada e logo após a mistura foram comparados (Figura 23). Percebeu-se que o pico da mistura AR/AH260 não curada é mais intenso e largo do que os materiais parcialmente curados, onde a cura foi iniciada com picos mais achatados. Este fenômeno indica o início da cura, isto é, quando as ligações cruzadas se estabelecem [32].

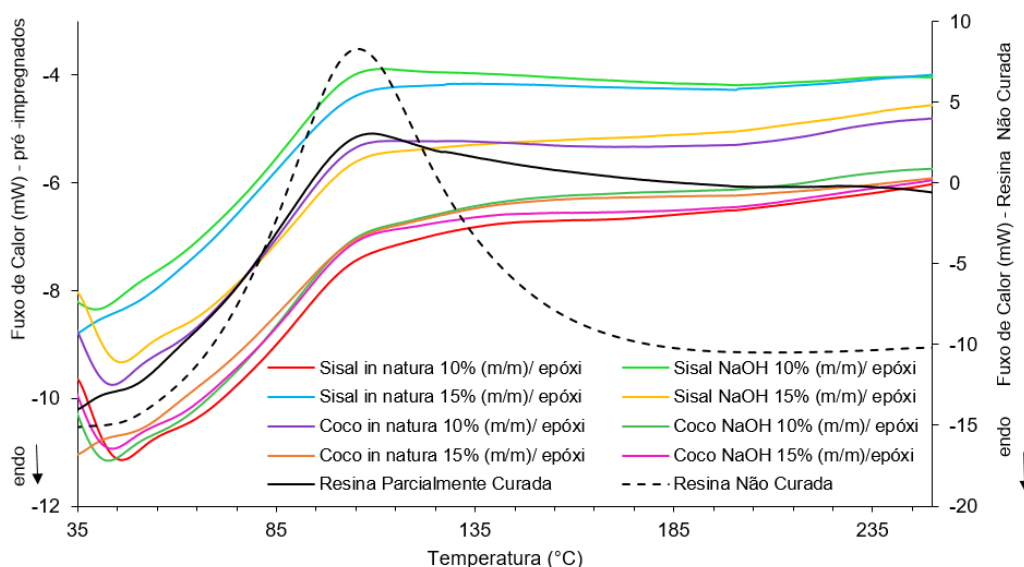


Figura 23. Curva DSC dos pré-impregnados e mistura AR/AH 260 não e parcialmente curada.

Durante a reação de cura as ligações cruzadas promovem uma liberação de calor, já que a entalpia é um processo exotérmico. Para que este evento ocorra a energia necessária deve ser obtida através da integração da área sob o pico da curva DSC. Com esses valores adquiridos é possível medir o grau de cura de um material termofixo [39].

Os valores da temperatura de pico de cura, entalpia de reação e grau de cura estão indicados na Tabela 8. O grau de cura obtido para a resina pré-curada a partir da equação acima foi utilizado como referência para o cálculo dos pré-impregnados.

Tabela 8. Dados das Curvas DSC da resina não-curada, pré-curada e dos pré-impregnados coco/epóxi e sisal/epóxi.

Amostra	T _{pico cura} (°C)	ΔH (J/g)	α _{cura} (%)
Resina Não Curada	105,09	321,80	0
Resina Parcialmente Curada	116,04	130,40	59,47
Sisal <i>in natura</i> 10% (m/m)/epóxi	106,40	91,93	41,93
Coco <i>in natura</i> 10% (m/m)/epóxi	105,99	119,80	54,64
Sisal NaOH 10% (m/m)/epóxi	104,12	73,16	33,37
Coco NaOH 10% (m/m)/epóxi	106,89	125,00	57,01
Sisal <i>in natura</i> 15%(m/m)/epóxi	102,72	70,05	31,95
Coco <i>in natura</i> 15%(m/m)/epóxi	104,65	96,95	44,21
Sisal NaOH 15% (m/m)/epóxi	104,58	106,90	48,75
Coco NaOH 15% (m/m)/epóxi	106,75	117,30	53,50

Considerando as informações das curvas, além dos valores de entalpia é possível obter a temperatura de pico de cura, indicada pelo pico exotérmico. Observando os parâmetros de estudo (tipo, tratamento e teor de fibras) em relação a resina parcialmente curada, tem-se que a inserção de fibras no conjunto diminui a temperatura de pico em torno de 10°C. Esse fenômeno pode ser explicado devido as baixas razões de aquecimento que permitem a transformação de uma maior parte dos grupos químicos de uma reação, dessa forma os eventos exotérmicos são marcados por temperaturas mais baixas [9].

4.3 DETERMINAÇÃO DOS MELHORES PARÂMETROS DE OBTENÇÃO DOS PRÉ-IMPREGNADOS A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2³

Para a realização do planejamento fatorial foram utilizados os dados das curvas TGA e DSC dos pré-impregnados, os rendimentos foram coletados com o auxílio do software *TA Universal Analysis*. Com isso foi possível analisar estatisticamente a influência de cada fator e suas interações. As Tabelas 9 e 10 apresentam a matriz de planejamento referente a temperatura de estabilidade térmica e grau de cura, respectivamente.

Tabela 9. Matriz de planejamento referente às temperaturas de estabilidade térmica determinada por meio das curvas TGA.

Amostra	Tipo	Tratamento	Teor	Rendimentos (°C)		Média (°C)	Variância
Sisal <i>in natura</i> 10% (m/m)/epóxi	-	-	-	268,74	269,08	268,91	0,0578
Coco <i>in natura</i> 10% (m/m)/epóxi	+	-	-	246,53	245,87	246,20	0,2178
Sisal NaOH 10% (m/m)/epóxi	-	+	-	269,72	268,39	269,06	0,8845
Coco NaOH 10% (m/m)/epóxi	+	+	-	260,22	261,94	261,08	1,4792
Sisal <i>in natura</i> 15%(m/m)/epóxi	-	-	+	252,72	250,63	251,68	2,1841
Coco <i>in natura</i> 15%(m/m)/epóxi	+	-	+	255,02	256,30	255,66	0,8192
Sisal NaOH 15% (m/m)/epóxi	-	+	+	262,58	260,42	261,50	2,3328
Coco NaOH 15% (m/m)/epóxi	+	+	+	246,77	246,77	246,77	0,0000

Tabela 10. Matriz de planejamento referente ao grau de cura determinado por meio das curvas DSC.

Amostra	Tipo	Tratamento	Teor	Rendimento (%)		Média (%)	Variância
Sisal <i>in natura</i> 10% (m/m)/epóxi	-	-	-	41,93	44,16	43,05	2,4867
Coco <i>in natura</i> 10% (m/m)/epóxi	+	-	-	54,64	44,20	49,42	54,5322
Sisal NaOH 10% (m/m)/epóxi	-	+	-	33,37	36,03	34,70	3,5341
Coco NaOH 10% (m/m)/epóxi	+	+	-	57,01	49,30	53,15	29,7228
Sisal <i>in natura</i> 15%(m/m)/epóxi	-	-	+	31,95	43,97	37,96	72,2779
Coco <i>in natura</i> 15%(m/m)/epóxi	+	-	+	44,21	38,97	41,59	13,7518
Sisal NaOH 15% (m/m)/epóxi	-	+	+	48,75	45,88	47,31	4,1200
Coco NaOH 15% (m/m)/epóxi	+	+	+	53,50	54,13	53,82	0,2011

A interpretação dos efeitos principais e de interação foram feitas através dos gráficos gerados pelo software estatístico *Action Stat*. A Figura 24 e 25, mostram os resultados para a estabilidade térmica e o grau de cura, respectivamente. Essa interpretação visual é feita de forma simples, onde a inclinação e a posição das linhas determinam o rendimento superior e sob qual condição [88].

Os resultados de estabilidade térmica indicaram que o tipo “Sisal” e o teor em massa “10%” apresentaram valores de rendimentos superiores, assim como a fibra mercerizada, embora a inclinação da linha principal seja suave indicando que o tratamento não é tão relevante quanto os demais fatores. Quanto às interações entre os fatores, o teor de fibras a 10% indicou rendimentos superiores, independente do fator com que interage, assim como o tipo de fibra “Sisal” e o fator de tratamento “NaOH”. Poletto *et al.* [87], afirmam que o aumento do teor de fibra acarreta maiores quantidades de celulose e da hemicelulose no material, o que colabora para a diminuição da temperatura de estabilidade térmica, o que é melhorado com a mercerização já que a hemicelulose é removida no processo.

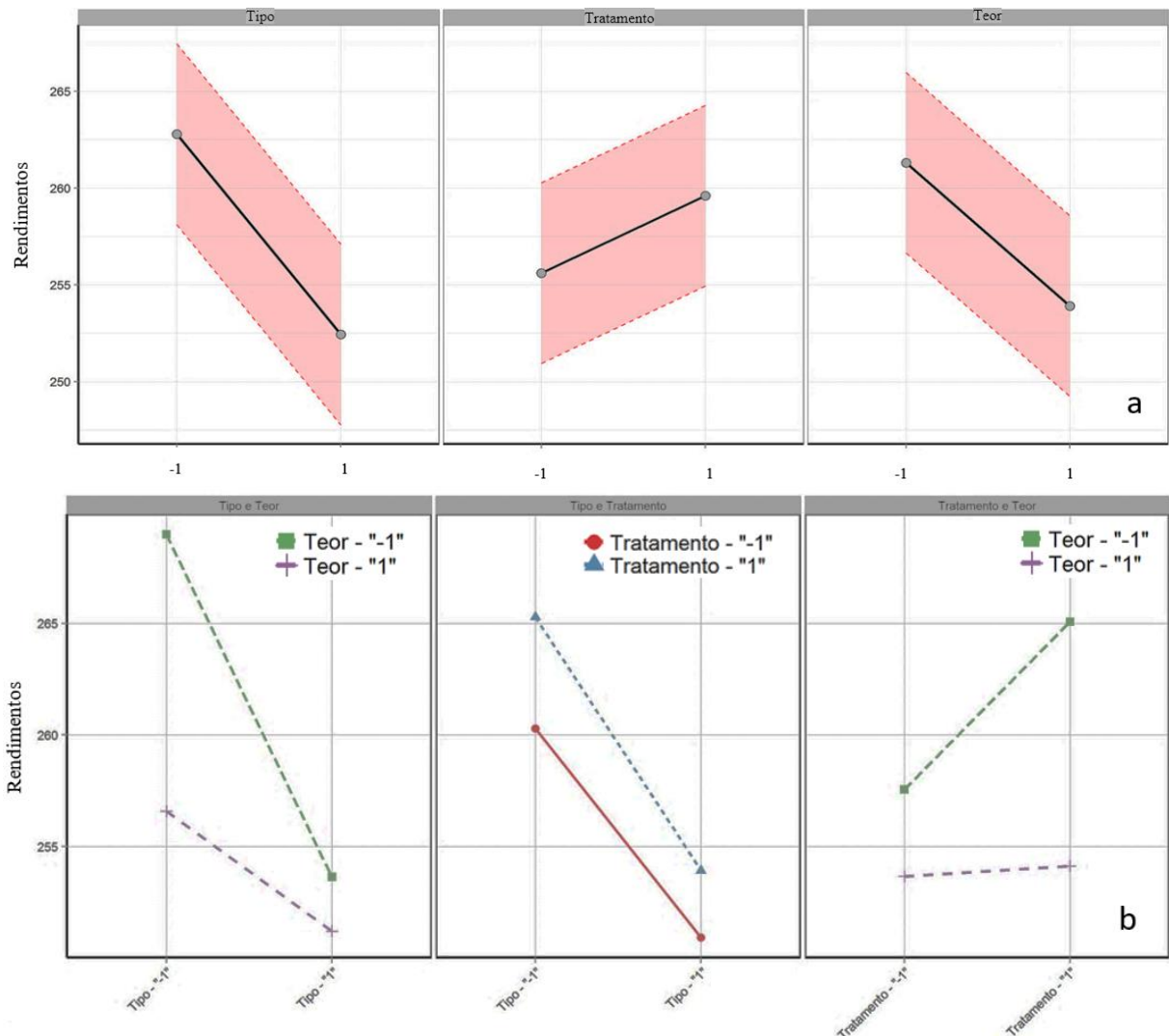


Figura 24. Gráfico dos efeitos (a) principais e de (b) interação para a temperatura de estabilidade térmica.

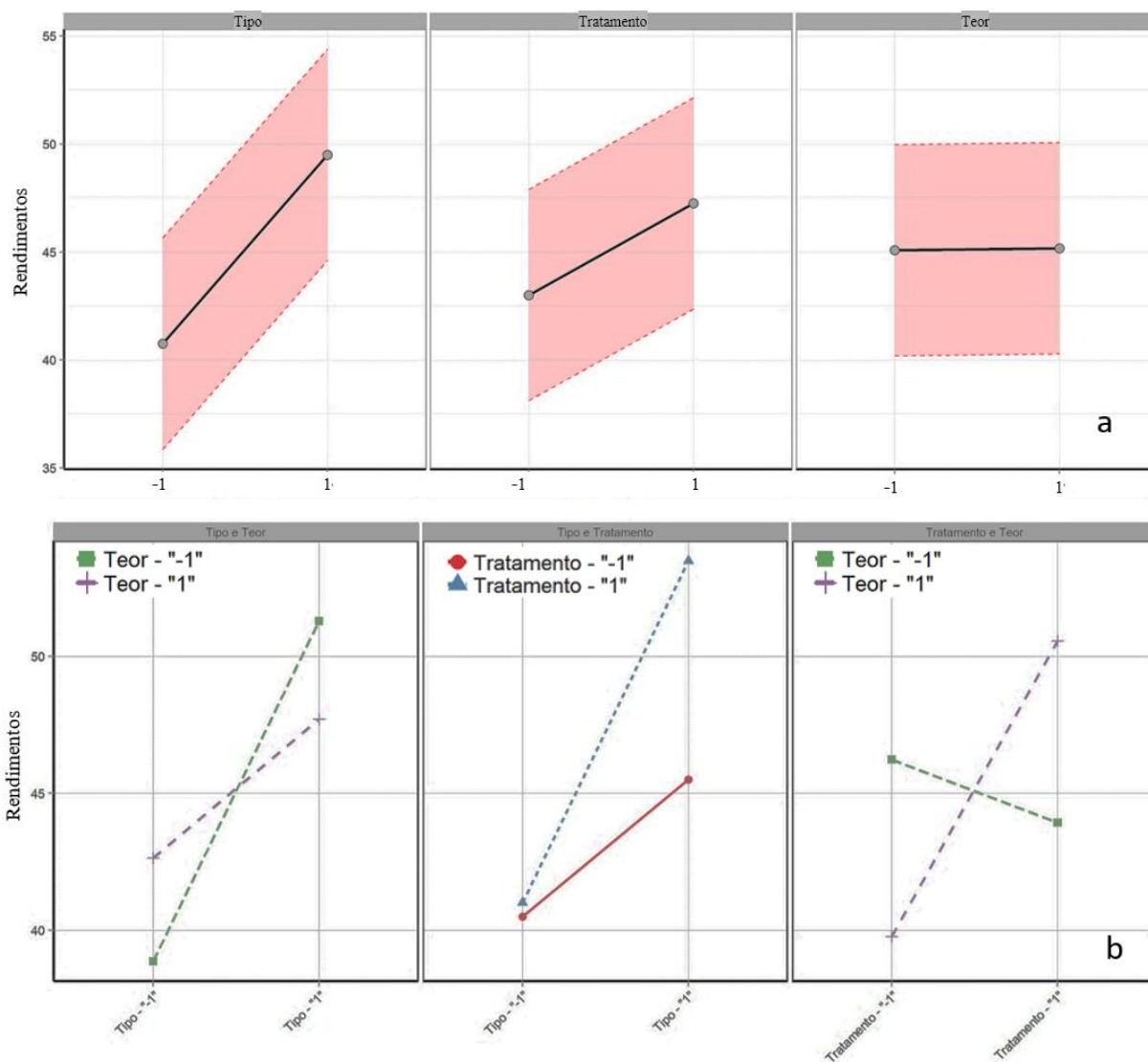


Figura 25. Gráfico dos efeitos (a) principais e de (b) interação para a o grau de cura.

Na análise dos gráficos dos efeitos principais do grau de cura, o tipo e o tratamento apresentaram parâmetros positivos, quanto a fibra de Coco e o tratamento com NaOH. Em relação ao teor de fibras não houve significância para nenhum dos teores empregados. Como resultado das interações, o tratamento e o tipo mantiveram seus rendimentos superiores para NaOH e Coco, nesta ordem. Diferentemente, o fator “Teor” mudou de comportamento de acordo com o fator de interação. Pode-se interpretar que o teor se mostrou superior quando relacionado ao tipo de fibra de coco já que as mesmas possuem caráter hidrofóbico mais baixo, quando interagidos com o tratamento a condição de mercerização se mostrou mais eficaz, já que a interação entre fibra/matriz é melhorada após o processo de alcalinização [13].

Desta forma podemos concluir que as fibras tratadas com NaOH apresentaram rendimentos superiores as *in natura*, as fibras de sisal e de coco também foram

importantes, logo os dois tipos de fibras serão trabalhados ao longo desta pesquisa. Quanto a concentração de fibras em massa, há controvérsias já que seu aumento só ocorre quando há interação dos demais fatores. Visando que ensaios mecânicos serão estudados, a concentração de fibra a 15% em massa será escolhida por colaborar para um melhor reforço do material compósito.

Por conseguinte, as condições de processamento dos pré-impregnados para os ensaios de pré cura, mecânico e morfológico será: Coco NaOH 15%/ epóxi e Sisal NaOH 15%/ epóxi. Todos os pré-impregnados serão confeccionados com resina epóxi a uma concentração de 21phr de endurecedor.

4.4 DETERMINAÇÃO DA QUALIDADE DOS PRÉ-IMPREGNADOS

4.4.1 Tempo de gel da resina

Um dos principais parâmetros para determinação da vida útil das resinas nos pré-impregnados é o tempo de gel, este serve ainda como um ótimo controle de qualidade [6] O fenômeno consiste basicamente na transição do estado líquido para um sólido durante a cura [46], como pode ser observado na Figura 26, onde a mistura AR/AH260 perde sua fluidez formando fios elásticos. No momento em que os fios param de se formar o cronômetro é parado e o tempo de gel registrado.



Figura 26. Comportamento elástico da resina epóxi durante o processo de gelificação.

A Tabela 11 mostra as médias e desvios-padrão do tempo de gel para cada temperatura determinada no ensaio DSC. A Figura 27a apresenta o comportamento da curva DSC, onde três temperaturas principais foram observadas, $T_{início}$ (47,9°C), $T_{médio}$ (78,62°C) e T_{pico} (106,24°C), a partir dessas temperaturas três pontos de interesse foram verificados (50°C, 80°C e 110°C). O comportamento da curva (Figura

27b) demonstra que à medida que a temperatura aumenta o tempo diminui drasticamente. Rajaei *et al.* [57] afirmaram que esse fenômeno se dá devido ao aumento da reticulação, de forma que as redes se formam mais rapidamente. No entanto, não há como diferenciar a gelificação da vitrificação já que são comportamentos semelhantes e o processo de transição ocorre de forma gradativa.

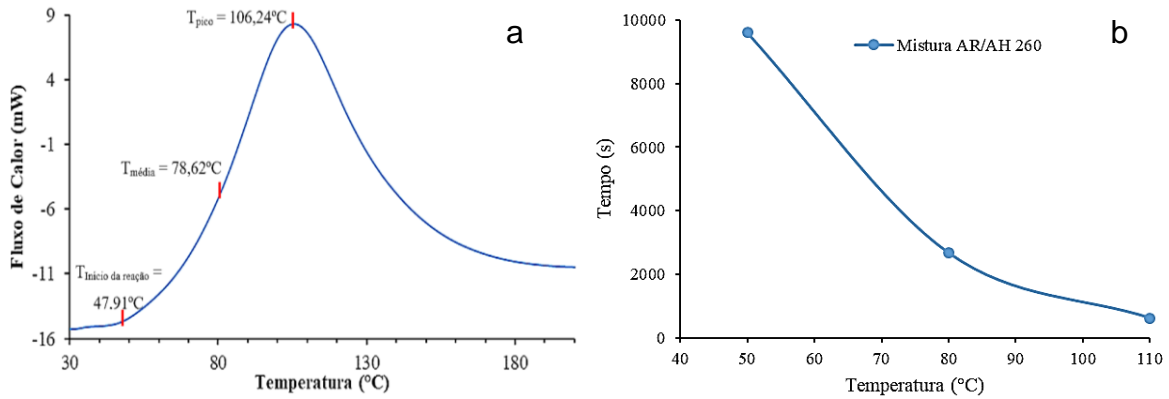


Figura 27- (a) Curva DSC da resina não curada (b) Dados dos ensaios sob diferentes temperaturas, escolhidas a partir da curva DSC.

Tabela 11. Médias e desvio padrão do tempo de gel para cada temperatura de verificação.

Temperatura (°C)	Mistura AR/AH 260 (s)
50	9603 ± 2,95
80	2707 ± 79,70
110	617 ± 1,24

Em resinas termorrígidas, um baixo tempo de gel significa um menor tempo de processamento, já que a resina tende a reticular mais rapidamente. Sendo assim, para uma moldagem com resina líquida, um longo tempo de gel é o mais indicado, pois promove um melhor escoamento da resina no meio poroso [86].

4.4.2 Teor de Fibras, Conteúdo de Resinas e Voláteis

Um índice de desempenho significativo para resinas de impregnação é o conteúdo de voláteis. Quanto menor o teor de voláteis, maior a taxa de utilização do sistema, já que o número de vazios contido dentro do material é reduzido, o que causa um aumento das propriedades em compósitos [89]. Yue [90] assegura que longos períodos de exposição no forno não traz diferenças significativas para a quantidade de voláteis gerados a exposições com tempos menores.

A Tabela 12 mostra os dados de teores de fibra, resina e voláteis para os pré-impregnados produzidos nesse estudo sob as melhores condições de obtenção. O

valor máximo obtido para o conteúdo de voláteis foi alcançado no pré-impregnado Coco NaOH 15% (m/m)/ epóxi com 2,95%, o que está dentro do considerável quando comparado com os estudos de Silva *et al.* [7], que apresentou conteúdo próximo a 2,07% para pré-impregnados de poliamida/epóxi com mesmo tempo de exposição em freezer (5 dias). Este ainda concluiu que há um aumento na concentração de voláteis referente ao tempo de armazenamento do material em refrigeradores devido à capacidade dos pré-impregnados em absorver umidade.

Tabela 12. Dados dos teores de voláteis, conteúdo de resina e fibras contidos nos pré-impregnados.

	Coco NaOH 15% (m/m)/ epóxi	Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi
Conteúdo da matriz (%)	82,21 ± 2,18	82,78 ± 2,61
Conteúdo de voláteis (%)	1,46 ± 1,31	1,64 ± 0,43
Teor de fibras (%)	17,79 ± 2,17	17,22 ± 2,61

Supõe-se que o teor de voláteis encontrados foram gerados antes da gelificação, durante a mistura da resina com o endurecedor, pois houve uma grande formação de bolhas de ar dentro do recipiente. Como o processo de degaseificação foi utilizado, conclui-se que a quantidade de voláteis residuais foi gerado durante o processamento, no momento de espalhar a resina sobre as fibras.

Os conteúdos de resina e fibra estão próximos do proposto, 85% e 15%, respectivamente. Logo não houve perda ou desproporção significativa na obtenção dos pré-impregnados.

4.4.3 Drapeabilidade (*Drape*)

Quando o processo de conformação é realizado manualmente, define-se como drapeamento a técnica de dar forma a uma camada para que esta se adapte ao formato do molde. Nos pré-impregnados o reforço pode estar representado sobre diferentes configurações. Aqui, utilizou um ângulo de 75° para simular o formato de molde com canto, a fim de se avaliar a disposição do material em conformar o molde sobre diferentes condições:

- F-1: camada única totalmente curada.
- D-1: camada única parcialmente curada após fabricação.

- D-2: camada única parcialmente curada após 1h de exposição a temperatura ambiente pós refrigeração de cinco dias.
- Cinco camadas do material nas condições D-2 sobrepostas parcialmente curadas.

As amostras parcialmente curadas mostraram-se flexíveis e facilmente cortáveis em condições ambientais, já a amostra curada teve sua flexibilidade reduzida e um aumento de rigidez, como pode ser visto na Figura 28. Esta, ainda perdeu a capacidade de aderir a outras camadas, tornando impossível a conformação do molde sob essas condições. Em um estudo realizado por Shin *et al.* [71] com resina termoplástica, o material teve comportamento semelhante, diferenciando apenas devido à possibilidade de aquecimento, o que restaurou a capacidade do material em aderir e se moldar, o que não é possível com resinas termorrígidas.

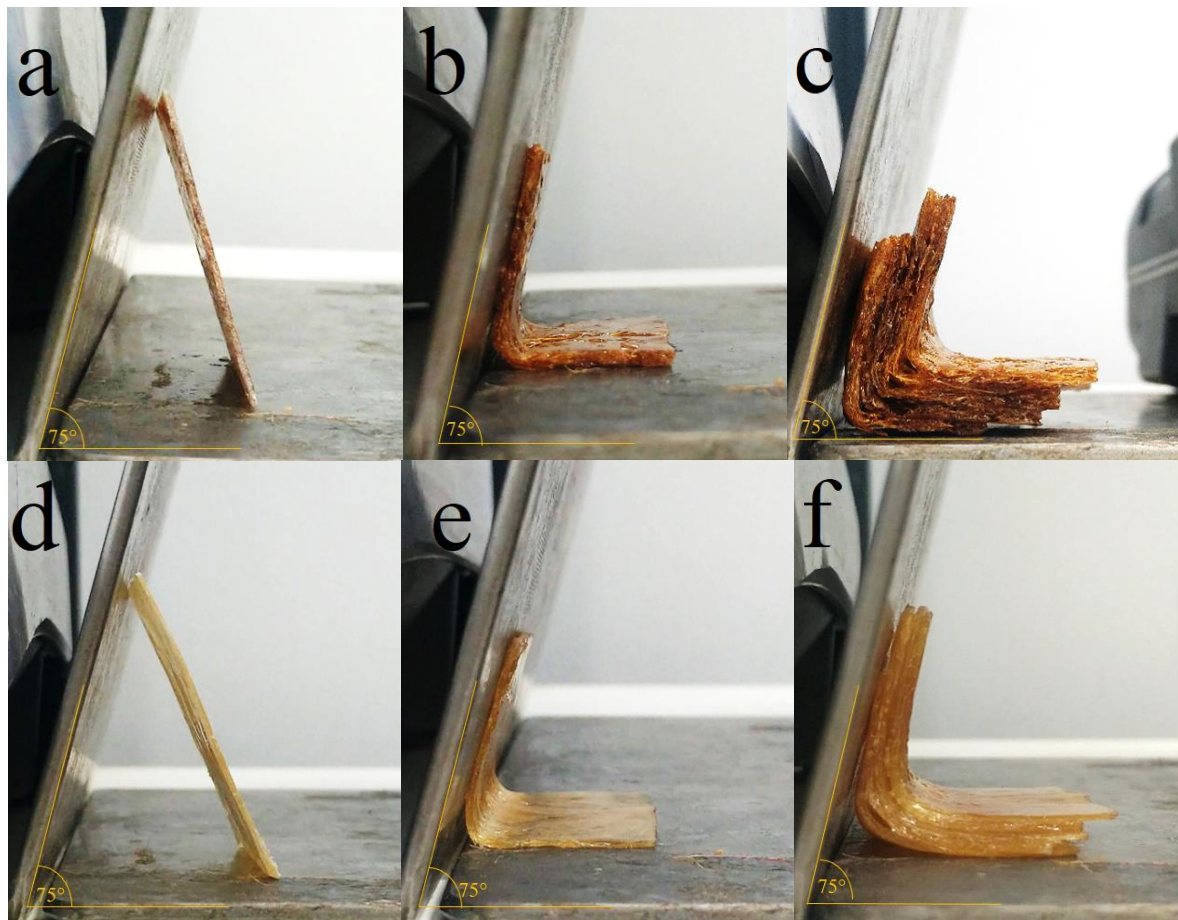


Figura 28. Pré-impregnados parcial e totalmente curado conformando molde com ângulo de 75°, com camada única e sobreposta. (“a”, “b” e “c”) Pré-impregnados Coco NaOH 15% (m/m) / epóxi e (“d”, “e” e “f”) Pré-impregnados Sisal NaOH 15% (m/m) / epóxi.

Nos compósitos, a rigidez e a resistência são determinadas pelas fibras de reforço, por isso, é fundamental manter o posicionamento inicial e preciso das fibras durante todo o processo de fabricação. O manuseio ineficiente pode causar o espalhamento/distorção das fibras e a redução de volume em determinados locais já que mesmo polimerizado parcialmente a matriz tende a fluir [91]. Os pré-impregnados produzidos com fibras de sisal foram depositados de forma que as fibras se mantivessem retas no plano, dessa forma, a possibilidade de espalhamento lateral da fibra é muito provável e pode ocorrer dependendo da pressão aplicada durante a moldagem. Enquanto os produzidos com fibra de coco aleatorizada podem ocorrer para todos os lados. A pressão exercida sobre o material deve ser a mesma que dobrar uma folha, no entanto, a deformação por cisalhamento requer força devido à alta viscosidade da resina [92].

Nas imagens foi possível visualizar a dificuldade do material para aderir no canto do molde, sendo que nenhum deles aderiu de forma eficaz. Os pré-impregnados reforçados com fibras de coco aleatórias tiveram problemas para aderir um ao outro na curva formando o “efeito livro” devido aos vazios entre as camadas, diferentemente do pré-impregnado reforçado com sisal que aderiu totalmente um ao outro sem vazios.

4.4.4 Aderência (*Tack*)

A caracterização experimental da aderência é um pré-requisito para a previsão do comportamento de um pré-impregnado durante o processamento [10,60]. Neste estudo, as amostras de pré-impregnados foram puxadas através de duas garras que simulam a separação da superfície das camadas laminadas. As amostras maiores foram usadas para promover o destacamento das camadas, enquanto a camada interna foi usada para se observar o comportamento de separação pela borda. A aderência costuma ser especificada como “baixa”, “média” ou “alta” com base em testes de toque subjetivos [93]. Silva *et al.* [7] descrevem o comportamento da aderência em seis níveis, conforme Tabela 13. Na prática industrial o ajuste da aderência é baseado a partir da investigação e experiência do receptor do produto.

Observou-se que os pré-impregnados Coco NaOH 15% (m/m) /epóxi e Sisal NaOH 15% (m/m) /epóxi, apresentaram alta capacidade de aderência, visto que, o material é capaz de aderir a si mesmo e às superfícies, embora cole nas luvas ao tocar. Dessa forma, o material é qualificado como Nível V.

Tabela 13. Níveis de aderência.

Nível I	Baixa aderência. Material seco e rígido
Nível II	Baixa aderência. Maleável
Nível III	Média aderência. Adere a si mesmo, mas não em outras superfícies
Nível IV	Média aderência. Aderi a si mesmo e a outras superfícies.
Nível V	Alta aderência. Cola nas luvas. Adere a si mesmo e a outras superfícies.
Nível VI	Alta aderência. “Grudento”. Adere a si mesmo e a outras superfícies, mas há transferência de resina.

Por ser um fenômeno complexo não é possível decompor as propriedades de aderência em um único valor. Pois, todo um conjunto de testes devem ser levados em consideração. Recentemente dois métodos de teste estão sendo desenvolvidos pelo Comitê ASTM: ASTM WK67852 e WK70428 [10]. Sabendo disso, este estudo tem como objetivo apenas informar o comportamento dos pré-impregnados no momento em que três camadas previamente prensadas se separam.

O comportamento durante a separação das camadas pode ser observado na Figura 29. Nota-se que durante o desmembramento, as fibras se deslocam da resina, onde ocorre o início da fibrilação, após o pico de carga seguido da deformação das fibrilas.

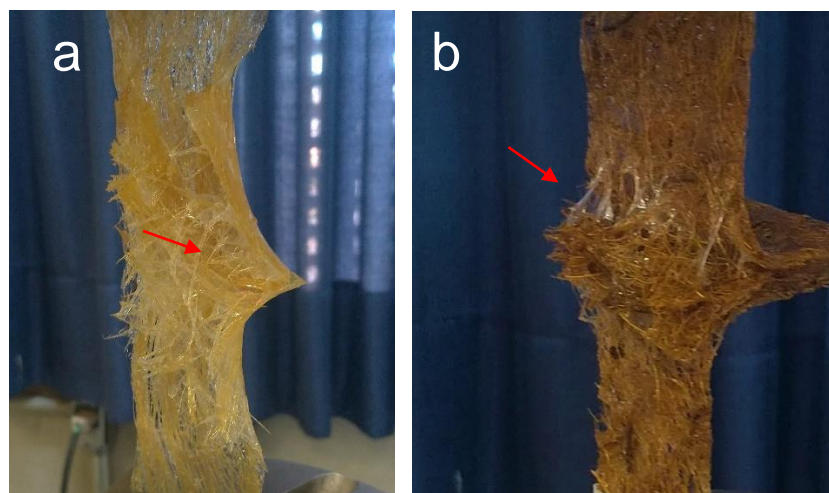


Figura 29. Separação das camadas laminadas durante ensaio de aderência. (a) Pré-impregnados Sisal NaOH 15% (m/m) / epóxi e (b) Pré-impregnados Coco NaOH 15% (m/m) / epóxi.

Embora a aderência dos pré-impregnados não possa ser quantificada de forma exata foi possível observar os valores médios de tensão máxima durante a separação dos laminados. Estes são, $71,06 \pm 8,28\text{kPa}$ para os pré-impregnados Sisal NaOH 15% (m/m) /epóxi e $52,96 \pm 4,69\text{kPa}$ para Coco NaOH 15% (m/m) /epóxi. Não foi

encontrado na literatura valores de tensão máxima, apenas de energia de separação para pré-impregnados de carbono/epóxi 8552 (64,75kPa) [8].

4.4.5 Capacidade de absorção de água dos pré-impregnados

A absorção de água nos pré-impregnados leva a redução das propriedades mecânicas após a cura do material. Sabe-se que o tratamento químico pode reduzir essa capacidade de absorção, já que quanto maior a quantidade de hemicelulose maior o número de estruturas tubulares. Aqui, a mercerização com NaOH promove a ativação do grupo hidroxila rompendo a ligação de hidrogênio, o que torna a fibra mais hidrofóbica e gera melhores condições de interação fibra/matriz [12,65].

A quantidade média de água absorvida no ensaio com imersão da amostra a 2h e a 24h são fornecidas na Tabela 14. Conforme dito anteriormente, as amostras de pré-impregnados analisadas foram produzidas com 15% em massa de fibra mercerizada e *in natura*. Para a amostra Sisal NaOH 15% (m/m) /epóxi o valor de absorção de água foi de aproximadamente 10% a 2 h e aumentou levemente com o passar do tempo, cerca de 1,35%. De acordo com o estudo de Angrizani *et al.* [12], a quantidade de água absorvida analisada por 2h para amostras com fibras de sisal *in natura* e mercerizadas com NaOH com 5cm de comprimento é de $23,9 \pm 9,6 \%$ e $12,2 \pm 1,2\%$, respectivamente.

Tabela 14. Absorção de água percentual de pré-impregnados de fibras naturais a diferentes tempos de imersão.

Amostra	Imersão por 2h (%)	Imersão por 24h (%)
Resina parcialmente curada	$0,68 \pm 0,17$	$0,78 \pm 0,27$
Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi	$9,43 \pm 3,37$	$10,78 \pm 3,64$
Sisal <i>in natura</i> 15% (m/m)/epóxi	$14,31 \pm 2,10$	$16,51 \pm 3,73$
Coco NaOH 15% (m/m)/epóxi	$60,35 \pm 17,23$	$51,51 \pm 14,34$
Coco <i>in natura</i> 15% (m/m)/epóxi	$54,05 \pm 8,99$	$63,77 \pm 11,77$

Sreekumar *et al.* [33] afirmaram que as fibras absorvem água rapidamente no estágio inicial até que o nível de saturação seja atingido, a partir desse nível nenhum aumento adicional é obtido. O que pode ser confirmado pelo comportamento das demais amostras, visto que, quando a absorção atinge o equilíbrio o ganho de massa para os pré-impregnados de epóxi reforçados com coco e sisal *in natura* são 17,98% e 15,37%, respectivamente, exceto pela de Coco NaOH 15%(m/m)/epóxi que teve

uma redução na porcentagem média de água absorvida em 24h. A resina parcialmente curada praticamente não absorveu nenhuma porcentagem de água, o que pode ser explicado pelo caráter hidrofóbico do material.

Observou-se que os pré-impregnados produzidos com fibra de coco tiveram uma maior quantidade de água absorvida em relação ao sisal, conseqüentemente a espessura da amostra final foi superior devido ao aumento da umidade no interior do material, o que ocasionou na dilatação da fibra. Essa penetração de água pode ocorrer por diferentes meios, sendo o principal deles a difusão das moléculas dentro das micro-lacunhas entre as cadeias poliméricas, devido a molhabilidade incompleta [29]. Essa alta ingestão de água resulta no aumento do peso dos perfis, diminuição da resistência, aumento em sua deflexão, inchaço e pressão na estrutura. Além disso, pode causar o empenamento, congelamento e destruição das características mecânicas originais dos materiais compósitos [94].

O teste de absorção de água mostrou que os pré-impregnados produzidos com fibras mercerizadas tiveram resultados positivos quando comparados com os *in natura*, e que com a fibra de sisal é possível obter um material mais homogêneo, sem muitos vazios e melhor molhabilidade, o que dificulta a entrada de umidade devido à boa adesão entre o reforço e a matriz. No trabalho de Sreekumar *et al.* [33], os materiais reforçados com fibra de sisal mercerizados também apresentaram uma menor taxa de absorção de água.

4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR TRAÇÃO DE COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

As curvas de tensão versus deformação da resina epóxi curada e dos compósitos com fração mássica de 15% de fibras mercerizadas estão representadas na Figura 30. Observa-se um aumento nos valores médios de resistência à tração para os compósitos de sisal, com resultados mais significativos que os compósitos de fibra de coco que demonstraram uma resistência a tração menor que a resina sem reforço.

A ausência de uma deformação significativa mostrou que os corpos de provas têm baixa alongação na ruptura, devido ao comportamento frágil característico em matrizes termorrígidas. O valor médio de resistência ($69,24 \pm 11,69$ MPa) é semelhante ao encontrado na literatura para compósitos produzidos sob condições

semelhantes ($69,09 \pm 5,06$ MPa) [95]. Para os compósitos com fibra de coco o melhor desempenho foi de 44,4 MPa, valor superior ao encontrado na literatura (16,5 MPa) que utiliza 20% de fibra [96]. Os valores de desvio padrão das propriedades mecânicas (Tabela 15) podem estar relacionados a variação do diâmetro e dos parâmetros estruturais das fibras [4].

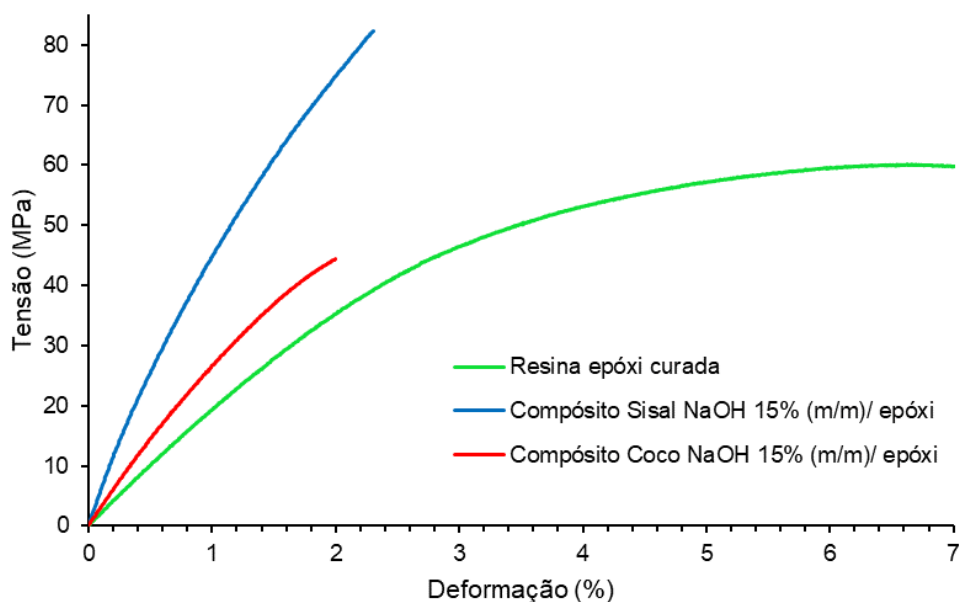


Figura 30. Curvas de tensão versus deformação da resina epóxi curada e dos compósitos obtidos sob as melhores condições.

Tabela 15. Valores médios das propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de tração.

Amostra	Limite de resistência (MPa)	Elongação máxima (%)	Módulo de Young (GPa)
Resina epóxi curada	$53,7 \pm 7,25$	$5,32 \pm 1,82$	$1,09 \pm 0,30$
Compósito Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi	$69,24 \pm 11,69^*$	$2,07 \pm 0,23$	$3,33 \pm 0,26$
Compósito Coco NaOH 15% (mm)/ epóxi	$37,38 \pm 8,10^*$	$1,76 \pm 0,28$	$2,13 \pm 0,32$

A Resistência, a Elongação e Módulo de Young da Resina epóxi curada utilizada nesse trabalho é um pouco distante dos valores fornecido pelo fabricante, que são 73,8 MPa, 8,8% e 3,2 GPa, respectivamente. Ademais, estudos que utilizam a mesma resina AR/AH260 também apresentam valores diferentes para tração e modulo, 63,2 MPa e 2,8 GPa, respectivamente.

A diferença nos resultados dos compósitos de fibra de sisal e coco pode ser explicada pela direção da fibra dentro do compósito durante o ensaio. Vimalanathan *et al.* [97] concluíram que a orientação das fibras e a adesão estão diretamente ligadas as propriedades de tração de um compósito, além disso, a orientação do comprimento das fibras deve obedecer a direção da carga para que a resistência à tração das fibras

possa ser aplicada de forma efetiva. No trabalho de Poletto *et al.* [87] a adição de fibras curtas na matriz ocasiona na redução da resistência a tração quando comparada a matriz pura, o que é ocasionado devido ao carregamento ineficiente, ou seja, as fibras atuam como defeitos fragilizados que reduzem a resistência mecânica do compósito. Dessa forma, como as fibras de coco estavam distribuídas de forma aleatória seus rendimentos foram inferiores aos demais, já que as fibras não estavam bem fixas a matriz, o que diminuiu a resistência a tração no interior do material.

Outro fator que influencia na diminuição da resistência é o tratamento, que embora promova a ancoragem da fibra a resina, a remoção de parte da camada superficial diminui o diâmetro da fibra, tornando-a mais fraca e menos eficiente.

A Figura 31 representa o teste Dunnett (Tabela 3 do apêndice A) com nível de significância de 5%. Este teste serve para comparações múltiplas utilizando uma referência. Neste estudo, a resina epóxi curada foi utilizada como referência para verificar a influência da fibra sobre os compósitos. Dessa forma, compararam-se as médias da resina epóxi curada com os compósitos e ANOVA (Tabela 2 do apêndice A).

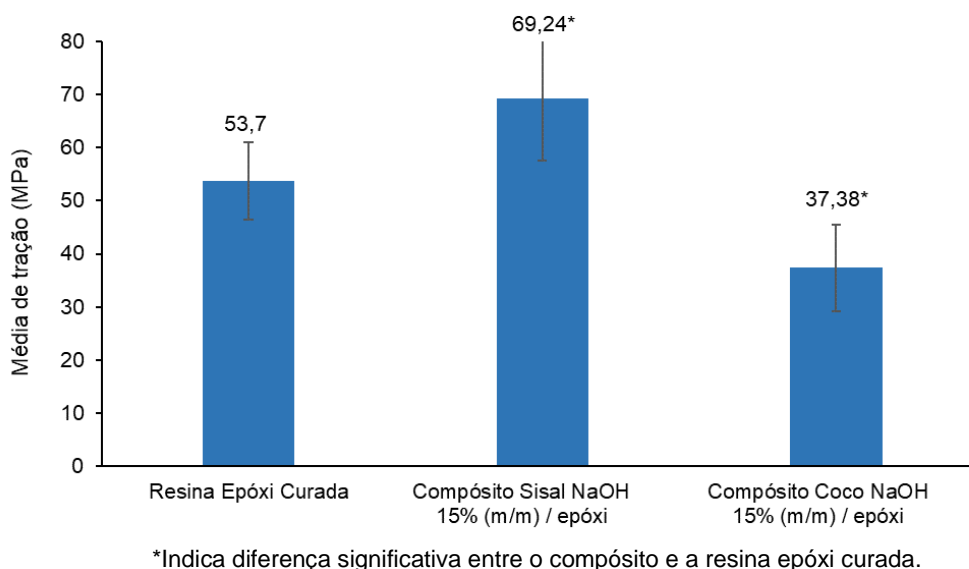


Figura 31. Comparação estatística por análise de Dunnett entre resina epóxi curada e compósitos reforçados com fibras de sisal e coco.

Nota-se que é possível comprovar estatisticamente que a adição de fibra de sisal aumentou a resistência a tração, enquanto a adição de fibras de coco afetou negativamente a resistência mecânica.

Conforme a Tabela 14, tem-se que os compósitos de fibra de sisal apresentaram os maiores valores médios de módulo de elasticidade ($3,33 \pm 0,26$ GPa).

Um estudo que utiliza compósitos de poliéster e fibras de sisal tratadas com NaOH também apresentou maiores valores de módulo de elasticidade ($3,02 \pm 0,05$ GPa) quando comparado com outros tratamentos [33]. Rodrigues *et al.* [5] afirmaram que a fraca interação entre as fibras transversais à direção de solicitação contribuiu para a redução do desempenho quando comparado com fibras alinhadas, todavia, os compósitos reforçados com fibras de coco aumentaram o desempenho quando comparados com a resina pura. Ambas as fibras reduziram a capacidade de alongação do material, indicando uma diminuição na ductilidade dos compósitos [98].

4.6 MORFOLOGIA DA ÁREA DA FRATURA DOS COMPÓSITOS POR ESTÉREO MICROSCOPIA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O estudo da região da ruptura em tração dos compósitos através da técnica de estéreo microscopia e microscopia eletrônica de varredura é fundamental para verificar se houve adesão entre fibra/matriz. A estéreo microscopia é uma variante do microscópio óptico projetada para observações a baixa ampliação. O instrumento utiliza uma visão tridimensional formada a partir da captura de imagens sob diferentes topografias, com luz refletida na superfície da amostra [99]. Essa técnica, em compósitos, possibilita a visualização mais clara da região translúcida da resina, dificilmente obtida em MEV.

Na Figura 32 é possível visualizar de forma clara as regiões de fibra, resina, vazios e o comportamento da resina após ruptura. A formação de defeito tipo vazios nos compósitos pode ser ocasionada pela liberação de voláteis, perda de resina durante o processo de cura, ou até mesmo o aprisionamento de gases durante o processo de impregnação dos reforços fibrosos com a resina [100,101]. Aqui, observou-se uma porção de vazios apenas nos compósitos reforçados com fibras de sisal, o que pode ser ocasionado pelo processamento, já que o espalhamento da resina com o rolo ocorre na direção das fibras.

A partir da estéreo microscopia da região da fratura da Resina Epóxi Curada (Figura 32c) é possível visualizar a propagação de fissuras através de uma região irregular da matriz. Considerando a curva de tensão versus deformação (Figura 30), o crescimento de trincas e o comportamento granular (Figura 33b), pode-se induzir que a resina epóxi estudada é um material frágil [102].

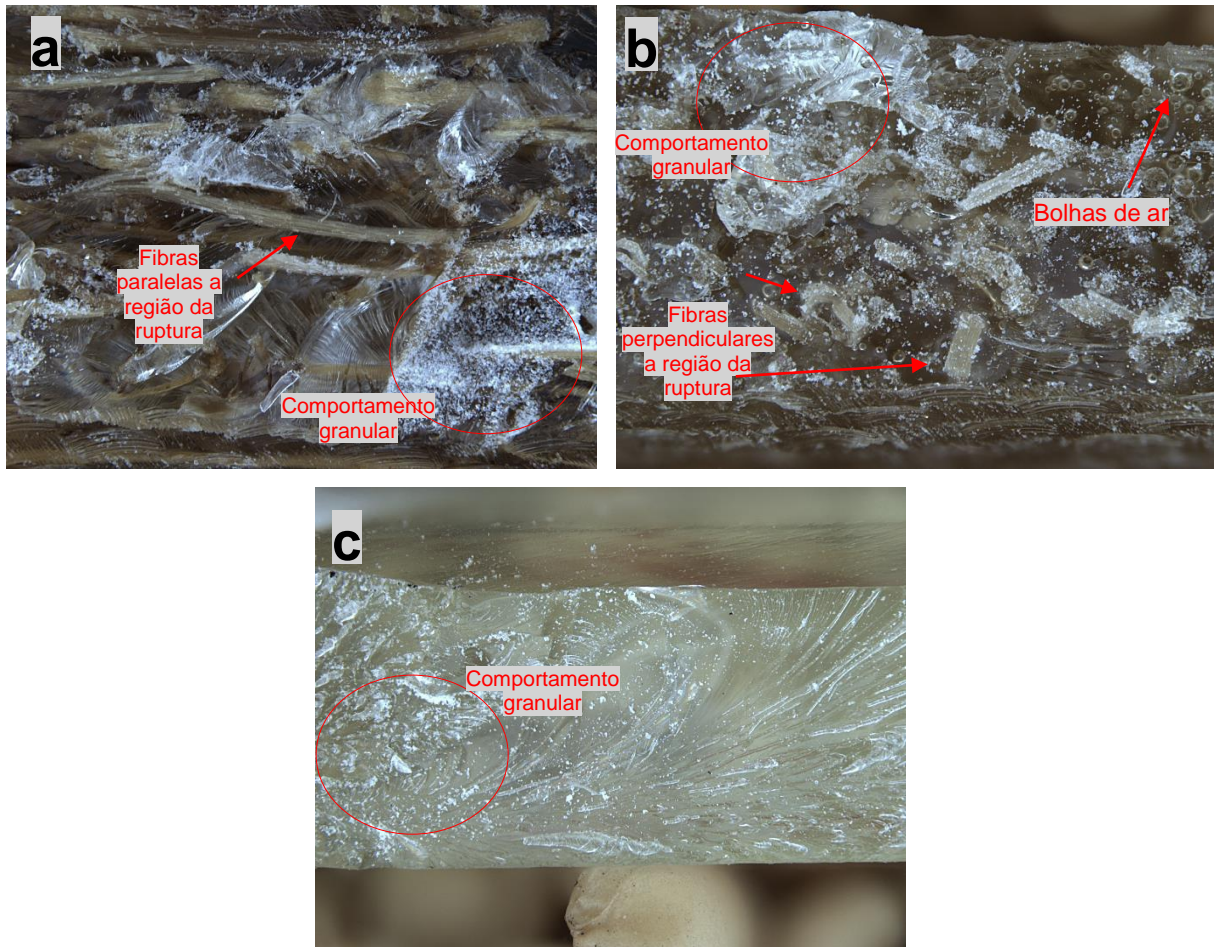


Figura 32. Estéreo microscopia da secção transversal a ruptura. (a) Compósito Coco NaOH 15% (m/m) / epóxi. (b) Compósito Sisal NaOH 15% (m/m) / epóxi. (c) Resina Epóxi Curada.

Com base no MEV dos compósitos reforçados com fibra de coco (Figura 33 c,d) tem-se que a ruptura ocorreu preferencialmente onde havia uma maior concentração de fibras posicionadas perpendicularmente ao carregamento, as fibras que estavam paralelas ao carregamento romperam. Para Margem *et al.* [103] este comportamento revela que a maior parte da área da fratura está associada a superfície da fibra. E que o rompimento da fibra junto ao polímero é causado através das tensões aplicadas aos compósitos [98].

Nos Compósitos Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi (Figura 33e) verifica-se uma quantidade de fibras arrancadas da matriz, este mecanismo de falha é conhecido como *pull-out*, e comumente encontrado em compósitos reforçados com fibras unidirecionais [104]. Um aumento na imagem (Figura 33f) revela que não houve o desfibrilamento da fibra durante a extração, comportamento semelhante ao apresentado por Pires *et al.* [3] em compósitos que utilizaram juta como reforço.

Ambos os compósitos apresentam resíduos de resina visíveis sobre as fibras. Yan *et al.* [80] explicam que esse comportamento é esperado devido ao tratamento prévio realizado nas fibras, que retira a camada de lignina e ceras e permite uma melhor ligação interfacial entre a fibra e a matriz.

Essas observações corroboram com os resultados dos ensaios mecânicos, uma vez que a percepção da direção da fibra dentro do compósito na região da fratura influencia nas propriedades do material.

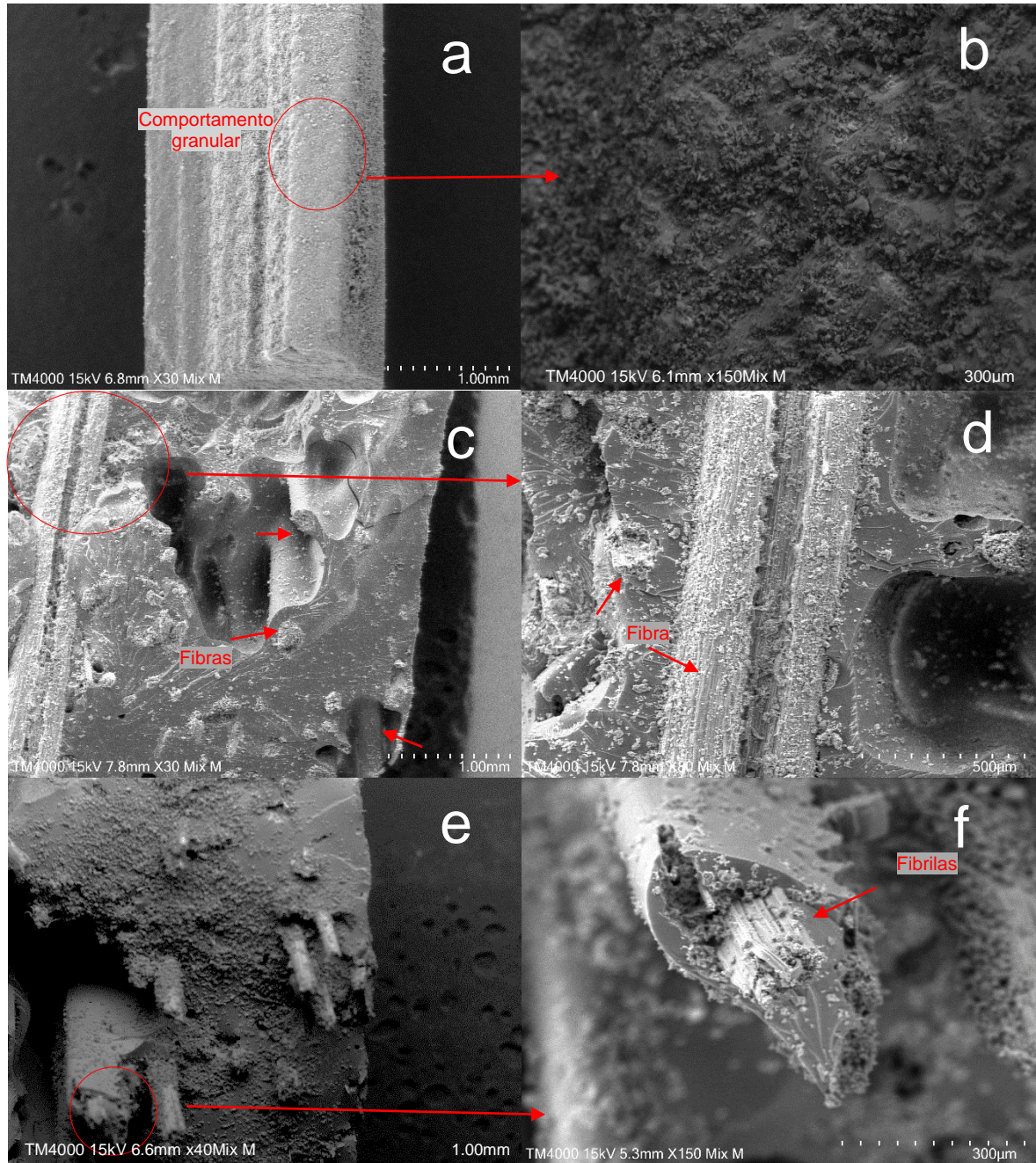


Figura 33. Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal a ruptura. (a, b) Resina Epóxi Curada. (c, d) Compósito Coco NaOH 15% (m/m) / epóxi. (e, f) Compósito Sisal NaOH 15% (m/m) / epóxi.

5 CONCLUSÕES

Através do presente trabalho, métodos normalmente aplicados à compósitos com fibras sintéticas foram aplicados à compósitos com fibras naturais. Desta forma, tiveram como finalidade a verificação da qualidade e desempenho de pré-impregnados de fibras naturais/epóxi para posterior obtenção de compósitos. *A priori*, as fibras naturais de coco e sisal, utilizadas nesta pesquisa foram tratadas com reagente alcalino NaOH. A remoção de componentes lignocelulósicos foram observadas podendo influenciar diretamente na interface da fibra com a matriz nos compósitos.

Com relação ao comportamento térmico, a análise TGA indicou que as fibras de Sisal NaOH se mostraram mais estáveis termicamente (249,10 °C), enquanto as de coco foram marcadas pela inversão do comportamento. Nos pré-impregnados não houve diferença significativa nas temperaturas de estabilidade. Os dados das curvas DSC comprovaram que a inserção de fibras na resina diminui a temperatura de pico em torno de 10 °C. Com base no planejamento fatorial a partir da caracterização térmica determinaram-se as melhores condições de obtenção dos pré-impregnados: Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi e Coco NaOH 15%(m/m)/ epóxi.

A verificação da qualidade dos pré-impregnados produzidos contou com vários métodos. O tempo de gel demonstrou que a medida que a temperatura aumenta o tempo de gel diminui, devido a uma formação mais rápida das redes de reticulação. Houve uma baixa porção de conteúdo de voláteis para ambos os pré-impregnados produzidos, e que os teores de resina e fibras se estabeleceram dentro do proposto. Dessa forma, pode-se concluir que não houve perda significativa de material durante o processamento.

A capacidade do pré-impregnado em conformar formas complexas foi avaliada pelo teste de drapeabilidade, este mostrou que uma camada curada é impossível de conformar qualquer contorno. Enquanto os pré-impregnados, avaliados logo após a fabricação e armazenamento, conseguem aderir a superfícies e contorna-las até certo ponto. Com o empilhamento das camadas verificou-se o “efeito livro” nos pré-impregnados Coco NaOH 15% (m/m) / epóxi.

Os ensaios de aderência mostraram que os laminados de pré-impregnados apresentaram classificação de Nível V, com melhor resultado para o compósito sisal/epóxi (71,06 ± 8,28 kPa).

Com os valores de capacidade de absorção de água, entende-se que os pré-impregnados produzidos com fibras mercerizadas tiveram melhores resultados que os *in natura*, e que a fibra de sisal como reforço apresenta um material mais homogêneo, logo tiveram suas propriedades melhoradas, o que pode ser comprovado pela caracterização mecânica por tração dos compósitos, produzidos a partir dos pré-impregnados que apresentaram os melhores valores médios de tensão máxima para os Compósitos Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi ($69,24 \pm 11,69$ MPa).

Embora o tipo de fibra e a sua disposição dentro do pré-impregnado, sejam fatores que influenciam no resultado final, pode-se concluir que os métodos aplicados no controle de qualidade de pré-impregnados com fibras sintéticas, também podem ser utilizados nos em pré-impregnados que empregam fibras naturais como reforço.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Utilização de técnicas para a análise da qualidade dos pré-impregnados sem a destruição da amostra, desperdício de reagentes e tempo;
- O uso de resinas que estabeleçam ligações cruzadas mais rapidamente;
- A investigação da influência do tempo de armazenamento em freezer sobre os pré-impregnados com fibras naturais;
- Moldagem dos compósitos em autoclave, com maior controle de pressão e temperatura durante o processo de cura;
- Investigação dos métodos de reciclagem de matérias compósitos que utilizam resinas termorrígidas e fibras naturais como reforço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pardini L, Peres R. Tecnologia de Fabricação de Pré-Impregnados para Compósitos Estruturais Utilizados na Indústria Aeronáutica. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 1996.
2. Boing T, Gomes G, Grande C. Avaliação do grau de conversão de uma resina composta utilizando diferentes tratamentos de superfície previamente à fotopolimerização final. Ciência e Technol. 2011.
3. Pires E.N, Merlini C, Al-Qureshi H.A, Salmória G V., Barra GMO. Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. Polímeros. 2012.
4. Martin A.R, Martins M.A, Mattoso LHC, Silva ORRF. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade agave Sisalana. Polimeros. 2009.
5. Rodrigues J, Souza J.A. Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais da Amazônia fabricados por infusão Polimeric composites reinforced with natural fibers from Amazon manufactured by infusion. 2015.
6. Shimkin A.A. Methods for the determination of the gel time of polymer resins and prepregs. Russ J Gen Chem. 2016.
7. Silva ACTN, Guilherme F, Ferrari VM, Ferrari PE. Investigação do efeito do tempo de exposição à temperatura ambiente e ao tempo de estocagem de um filme adesivo estrutural de resina epoxídica. Polimeros. 2016.
8. Botelho E.C, Rezende M.C, Costa M.L. Avaliação do tack de pré-impregnado de tecido de fibra de carbono/epóxi 8552 usado na indústria aeronáutica. Congresso Brasileiro de Polímeros. 2011.
9. Lengsfeld H, Wolff-Fabris F, Krämer J, Lacalle J, Altstädt V. Composite Technology: Prepregs and Monolithic Part Fabrication Technologies. 2016.
10. Budelmann D, Schmidt C, Meiners D. Prepreg tack: A review of mechanisms, measurement, and manufacturing implication. Polym Compos. 2020.
11. Satyanarayana K.G, Wypych F, Guimarães J.L, Amico S.C, Sydenstricker T.H.D, Ramos L.P. Studies on Natural Fibers of Brazil and Green Composites. Metals Materials and Processes. 2005.
12. Angrizani C.A, Vieira C.B, Zattera A.J, Freire E, Santana R.M.C, Amico S.C. Influência do

- comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos com poliéster. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2006.
13. Rosa M.F, Medeiros E.S, Malmonge J.A, Gregorski K.S, Wood D.F, Mattoso L.H.C, et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydr Polym.* 2010.
 14. Ferrari VCGM, Lourenço VL, De Dutra RCL, Diniz MF, Azevedo MFP, David LH. Caracterização de um Pré-Impregnado Aeronáutico por FT-IR e Análise Térmica. *Polimeros.* 2012.
 15. Webo W, Masu L, Maringa M. The Impact Toughness and Hardness of Treated and Untreated Sisal Fibre-Epoxy Resin Composites. *Adv Mater Sci Eng.* 2018.
 16. Costa ML, Rezende MC, Botelho EC. Estabelecimento de ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* 2005.
 17. Gon GAC, Junior CCMF, Estadual U, Cruz S, Eletr M. Efeito do tratamento químico nas propriedades térmicas de fibras curtas de coco verde. In: Congresso Brasileiro de Polímero. 2009.
 18. Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci.* 2012.
 19. Dalla Libera Junior V. Dissertação. Compósitos laminados de fibra de curauá/epóxi obtidos a partir de pré-impregnados. 2019.
 20. Koronis G, Silva A, Fontul M. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Compos Part B Eng.* 2013.
 21. Felipe S, Veronica C, Nei PJ. Fibras de carbono a partir de lignina: Uma revisão da literatura. *Rev Mater.* 2015.
 22. e-composite. <https://www.e-composites.com.br/>. 2020.
 23. SisalSul Industria e Comércio. <Http://www.sisalsulonline.com.br/sisalsul>. 2020.
 24. Future Fibers: Sisal. FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2020.
 25. Internet. Sisal: governo apoia venda de 5,5 mil toneladas. *Jornal Dia de Campo.*
 26. Future Fibers: Coir. FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2020.

27. Sapuan S.M, Harimi M, Maleque M.A. Mechanical properties of epoxy/coconut shell filler particle composites. Arab J Sci Eng. 2003.
28. Abreu M.M.S.P De, Shigue C..Y, Oliveira PC De, Robin A.L..M, Baldan CA. Determinação Dos Estágios De Gelificação E De Vitrificação Na Cura De Um Sistema Epóxi-Amina. In: Congresso Brasileiro de Polímeros. 2007.
29. Venkatachalam N, Navaneethakrishnan P, Rajsekar R, Shankar S. Effect of pretreatment methods on properties of natural fiber composites: A review. Polym Polym Compos. 2016.
30. Pires EN. Efeito do tratamento de Superfície em Fibras de Juta no Comportamento Mecânico de Compósitos de Matriz Epóxi. Univ Fed St Catarina. 2009;Dissertação.
31. Silva JA da. Catálise enzimática na produção de etanol de segunda geração. 2016.
32. Vidil T, Tournilhac F, Musso S, Robisson A, Leibler L. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets. Prog Polym Sci. 2016.
33. Sreekumar PA, Thomas SP, Saiter J marc, Joseph K, Unnikrishnan G, Thomas S. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. Compos Part A Appl Sci Manuf. 2009.
34. Kondo T. The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives. J Polym Sci Part B Polym.
35. Sharma SD, Sowntharya L, Kar KK. Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations. Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations. 2017.
36. D'Almeida J, Monteiro S. Efeito da Variação da Razão Resina/Endurecedor sobre a Resistência ao Impacto de uma Resina Epóxi. Polímeros Ciência e Tecnol. 1996.
37. Campbell FC. Structural Composite Materials. 1º. ASM International. Materials Park, Ohio, USA; 2010.
38. Harper CA, Petrie EM. Plastics Materials and Processes: A concise encyclopedia. A John Wiley & Sons, Inc. New Jersey and Canada; 2003.
39. Costa ML, Rezende MC, Pardini LC. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. Polímeros. 1999.
40. Abreu MMSP De, Shigue CY, Santos RGS, Baldan CA, Ruppert E. Análise cinética de cura de

resinas epoxídicas com endurecedor a base de anidrido por calorimetria exploratória diferencial. An do 10º Congr Bras Polímeros. 2009.

41. Clayton A. May. *Epoxy Resins: Chemistry and Thecnology*. Second edi. Watsoville, California. USA; 1988.
42. Kersting D, Wiebeck H, Esper F. Estudo sobre o Tratamento de Resíduos de Compósitos Estruturais Produzidos com Fibra de Vidro e Fibra de Carbono: Uma Revisão. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2016.
43. Liang B, Chen L, Dong J, Zhao H, Liang F. A hot-melt thermosetting phenolic prepreg and its composite. *Adv Mater Res*. 2011.
44. Kudachi B, B S, Keerthi PK. Mechanical Characterization of Hybrid Epoxy Reinforced With Carbon & Jute Fiber by Varying Fiber Orientation. *Int J Eng Technol*. 2016.
45. Wiggers H, Ferro O, Sales R de CM, Donadon MV. Comparison between the mechanical properties of carbon/epoxy laminates manufactured by autoclave and pressurized prepreg. *Polym Compos*. 2018.
46. Hayaty M, Beheshty MH, Esfandeh M. A New Approach for Determination of Gel Time of a Glass/Epoxy Prepreg. *J Appl Polym Sci*. 2010.
47. Li W, Huang YD, Chen P. NIR spectroscopy: A useful tool for quality control of glass/phenolic prepreg manufacture. *Polym Polym Compos*. 2008.
48. ASTM D 2471–99: Standard Test Method for Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reacting Thermo.
49. ASTM D 4217–02: Standard Test Method for Gel Time of Thermosetting Coating Powder.
50. Jiang B, Huang YD, He S, Xing LX, Wang HL. Quality analysis and control strategies for epoxy resin and prepreg. *TrAC - Trends Anal Chem*. 2015.
51. Huang YD, Liu L, Zhang ZQ, Wang Y. On-line monitoring of resin content for film impregnation process. *Compos Sci Technol*. 1998.
52. Ji KJ, Wei CY, Deng WH, Zhang YS, Liu YJ, Mao RZ, et al. Evaluation of glass fibre/epoxy prepreg quality during storage. *Polym Polym Compos*. 2002.
53. Jiang B, Huang YD, Li W, Liu L. Non-destructive and rapid analysis of resin and volatile contents

- in carbon fibre/epoxy resin prepreg cloth by near-infrared spectroscopy. Iran Polym J. 2007.
54. Lo J, Nutt S. Method for in situ analysis of volatiles generated during cure of composites. Composite Part A Apply Science Manufacturing. 2019.
 55. Lo J, Anders M, Centea T, Nutt SR. The effect of process parameters on volatile release for a benzoxazine-epoxy RTM resin. Compos Part A Appl Sci Manuf. 2016.
 56. Gillanders AM, Kerr S, Martin TJ. Determination of prepreg tack. Int J Adhes Adhes. 1981.
 57. Rajaei M, Beheshty MH, Hayaty M. Preparation and Processing Characterization of Glass / Phenolic Prepregs. Polym Polym Compos. 2011.
 58. Dubois O, Le Cam JB, Béakou A. Experimental analysis of prepreg tack. Proc Soc Exp Mech Inc. 2010.
 59. Hai-tao L, Peng Z. Design of Experimental Platform for the Optimization of Composite Prepreg Tape Lay-Up's Parameters. In: International Conference on Mechanical Engineering and Material Science. 2012.
 60. Endruweit A, Choong GYH, Ghose S, Johnson BA, Younkin DR, Warrior NA, et al. Characterisation of tack for uni-directional prepreg tape employing a continuous application-and-peel test method. Compos Part A Appl Sci Manuf. 2018.
 61. Putnam JW, Seferis JC, Pelton T, Wilhelm M. Perceptions of Prepreg Tack for Manufacturability in Relation to Experimental Measures. Sci Eng Compos Mater. 1995.
 62. Strong AB. Fundamentals of Composites Manufacturing, Second Edition: Materials, Methods and applications. 2008.
 63. Molyneux M. Prepreg , tape and fabric technology for advanced composites. Composites. 1983.
 64. Megiatto JD, Silva CG, Ramires EC, Frollini E. Thermoset matrix reinforced with sisal fibers: Effect of the cure cycle on the properties of the biobased composite. Polym Test. 2009.
 65. Costa ML, Rezende MC, de Almeida SFM. Effect of void content on the moisture absorption in polymeric composites. Polym - Plast Technol Eng. 2006.
 66. Sousa VMZ de. Caracterização mecânica, térmica e morfológica de compósitos de polihidroxibutirato (phb) reforçados com fibras de curauá. 2016.

67. Chaishome J, Rattanapaskorn S. The influence of alkaline treatment on thermal stability of flax fibres. IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2017.
68. ASTM D3532. Standard Test Method for Gel Time of Carbon Fiber-Epoxy Prepreg. Astm. 2015.
69. Methods ST. ASTM D3529M-10 Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Prepreg. 2010.
70. ASTM D3530. Standard Test Method for Volatiles Content of Composite Material Prepreg. Astm. 2015.
71. Shin JH, Kim D, Centea T, Nutt SR. Thermoplastic prepreg with partially polymerized matrix: Material and process development for efficient part manufacturing. Compos Part A Appl Sci Manuf. 2019.
72. ASTM D570. Water Absorption of Plastics. ASTM Stand. 2014.
73. De Souza CSR, Fernandes Marlet JM, De Moura Cardoso A, Rezende MC. Study of the thermal behavior of carbon/epoxy laminates exposed to multiple thermal cycles | Estudo do comportamento térmico de laminados carbono/epóxi submetidos a múltiplos ciclos térmicos. Polimeros. 2016.
74. ASTM D3039. Standard Test Method for: Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. Annu B ASTM Stand. 2014.
75. Mwaikambo LY, Ansell MP. Chemical Modification of Hemp , Sisal , Jute , and Kapok Fibers by Alkalization. J Appl Polym Sci. 2002.
76. Dedavid BA, Gomes CI, Machado G. Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. 2007.
77. Amorim L, de Melo SLS, de Paiva Júnior SLM, de Deus EP. Caracterização de Fibras de Sisal por Infravermelho, Uv-Vis por Reflectância Difusa e Microscopia Eletrônica de Varredura. Period Tche Quim. 2019.
78. da Silva EJ, Marques ML, Velasco FG, Fornari Junior CCM, Luzardo FHM. Degradação da fibra de coco imersa em soluções alcalinas de cimento e NaOH. Rev Bras Eng Agric e Ambient. 2015.
79. Arsyad M, Wardana ING, Pratikto, Irawan YS. The morphology of coconut fiber surface under chemical treatment. Rev Mater. 2015.
80. Yan L, Chouw N, Huang L, Kasal B. Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical

- properties of coir fibres, coir fibre reinforced-polymer composites and reinforced-cementitious composites. *Constr Build Mater.* 2016.
81. Sreekala MS, Thomas S. Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres. *Compos Sci Technol.* 2003.
 82. Gañan P, Garbizu S, Llano-Ponte R, Mondragon I. Surface modification of sisal fibers: Effects on the mechanical and thermal properties of their epoxy composites. *Polym Compos.* 2005.
 83. Spectra I, Fiber PL. Infrared spectra of raw and chemically modified pineapple leaf fiber (*annanus comosus*). *J Appl Polym Sci.* 1991.
 84. Muralidhar BA. Viscoelastic and thermal behaviour of flax preforms reinforced epoxy composites. *J Ind Text.* 2015.
 85. Arifuzzaman Khan GM, Alam MS, Terano M. Thermal characterization of chemically treated coconut husk fibre. *Indian J Fibre Text Res.* 2012.
 86. Nunes SG. Processamento por infusão a vácuo de compósitos espessos aramida/epóxi e análise do desempenho sob impacto. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas. 2018.
 87. Poletto M, Dettenborn J, Zeni M, Zattera AJ. Influência do Comprimento das Fibras nas Propriedades Mecânicas e Térmicas de Compósitos de Poliestireno e Fibras de Sisal. An do 10o Congr Bras Polímeros. 2009.
 88. Zhou Y, Huang G, Wang S, Li Z, Zhou Y. Factorial fuzzy programming for planning water resources management systems. *J Environ Plan Manag.* 2016.
 89. Xia Y, Zhou C, Liang G, Gu A, Wang W. Polyester-imide solventless impregnating resin and its nano-silica modified varnishes with excellent corona resistance and thermal stability. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul.* 2015.
 90. Yue CY. Differential scanning calorimetric determination of the volatile content and properties of epoxy prepreg. *J Mater Sci Lett.* 1988.
 91. Wang J, Paton R, Page JR. Draping of woven fabric preforms and prepregs for production of polymer composite components. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 1999.
 92. Maynard V. A new approach to simulating the draping of prepreg composites manufactured by hand layup. 2017.

93. Crossley RJ, Schubel P., Warrior NA. The experimental determination of prepreg tack and dynamic stiffness. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2011.
94. Mohammed L, Ansari MNM, Pua G, Jawaid M, Islam MS. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications. *Int J Polym Sci*. 2015.
95. Margem JI, Ribeiro CGD, Margem MR, Moraes YM de, Margem FM, Monteiro SN. Propriedades De Tração Em Compósitos De Matriz Epoxi Reforçadas Com Fibras Alinhadas De Malva, Sisal E Bambu. *Congr Anu da ABM – Int*. 2017.
96. Gonçalves JAV. Compósitos À Base De Resina Epóxi Reforçados Com Fibra De Coco. 2010.
97. Vimalanathan P, Venkateshwaran N, Santhanam V. Mechanical, dynamic mechanical, and thermal analysis of Shorea robusta-dispersed polyester composite. *Int J Polym Anal Charact*. 2016.
98. Teixeira LA. O efeito da modificação química das fibras de curauá nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de compósitos de poliéster. Programa Pós-graduação em Ciências Mecânicas. 2019.
99. Emile Greenhalgh. Failure Analysis and Fractography of Polymer Composites. Greenhalgh ESBT-FA and F of PC, editor. *Composites Science and Engineering*. Woodhead Publishing; 2009.
100. Costa ML, Paiva JMF De, Botelho EC, Rezende MC. Avaliação Térmica e Reológica do Ciclo de Cura do Pré-Impregnado de Carbono / Epóxi. *Polímeros Ciência e Tecnol* vol. 2003.
101. Oliveira A, Becker CM, Amico SC. Avaliação das características da resina epóxi com diferentes aditivos desaerantes. *Polimeros*. 2015.
102. Prudente IF. Comparação De Adesivos Epoxidícos Tenacificados. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2014.
103. Maciel NDOR, Ferreira JB, Vieira JDS, Ribeiro CGD, Lopes FPD, Margem FM, et al. Comparative tensile strength analysis between epoxy composites reinforced with curaua fiber and glass fiber. *J Mater Res Technol*. 2018.
104. Dassios KG. A review of the pull-out mechanism in the fracture of brittle-matrix fibre-reinforced composites. *Adv Compos Lett*. 2007.

APÊNDICE A: ANÁLISE ESTATÍSTICA

Tabela 1. Descrição dos dados para análise de variância

	Descrição dos dados							
	Nº CPs.	Média	Desvio Padrão	Erro	95% de confiança		Mínimos	Máximos
					Limite inferior	Limite superior		
Resina Epóxi Curada	5	53,70	7,25	3,24	44,70	62,70	43,30	59,80
Compósito Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi	5	69,24	11,69	5,23	54,72	83,76	56,70	82,40
Compósito Coco NaOH 15% (m/m)/ epóxi	5	37,38	8,10	3,62	27,33	47,43	26,70	44,40
Total	15	53,44	15,94	4,12	44,61	62,27	26,70	82,40

Tabela 2. ANOVA das propriedades mecânicas

	Soma dos quadrados	df	Média	F	Sig.
Tração	2538,156	2	1269,078	14,937	0,001
	1019,52	12	84,960		
Total	3557,676	14			

Tabela 3. Testes entre as propriedades mecânicas

Múltiplas comparações								
Tração								
	CPs - Corpos de Prova		Diferença média		Erro	Sig.	95% de confiança	
							Limite inferior	Limite superior
Tukey HSD	Resina Epóxi Curada	Compósito Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi	-15,540	5,830	0,050	-31,093	0,013	
		Compósito Coco NaOH 15% (m/m)/ epóxi	16,320*	5,830	0,040	0,767	31,873	
	Compósito Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi	Resina Epóxi Curada	15,540	5,830	0,050	-0,013	31,093	
		Compósito Coco NaOH 15% (m/m)/ epóxi	31,860*	5,830	0,000	16,307	47,413	
	Compósito Coco NaOH 15% (m/m)/ epóxi	Resina Epóxi Curada	-16,320*	5,830	0,040	-31,873	-0,767	
		Compósito Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi	-31,860*	5,830	0,000	-47,413	-16,307	
Dunnnett (2- lados) ^b	Compósito Sisal NaOH 15% (m/m)/ epóxi	Resina Epóxi Curada	15,540*	5,830	0,037	0,952	30,128	
	Compósito Coco NaOH 15% (m/m)/ epóxi	Resina Epóxi Curada	-16,320*	5,830	0,029	-30,908	-1,732	

*. A diferença média é significativa ao nível de 0,05.

b. Os testes de Dunnnett tratam um grupo como referência e comparam todos os outros grupos com ele.