



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

LAMINADOS DE FIBRA DE CURAUÁ/ EPÓXI OBTIDOS A PARTIR
DE PRÉ-IMPREGNADOS

VILSON DALLA LIBERA JUNIOR

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA
ENGENHARIA

PUBLICAÇÃO: FGA.DM – 077A/2019

BRASÍLIA/DF: FEVEREIRO – 2019

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

**"LAMINADOS DE FIBRA DE CURAUÁ/EPÓXI OBTIDOS A PARTIR DE
PRÉ-IMPREGNADOS"**

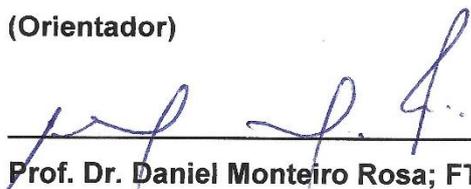
VILSON DALLA LIBERA JUNIOR

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

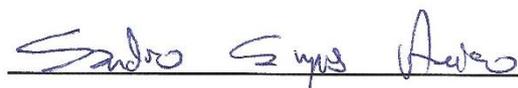
APROVADA POR:



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



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



**Prof. Dr. Sandro Campos Amico; UFRGS
(Membro Externo)**

Brasília / DF, 26 de fevereiro de 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Libera Junior, Vilson Dalla

Laminados de Fibra de Curauá/ Epóxi Obtidos a Partir de Pré-Impregnados, Brasília, 2019. N°. 108p., 210 x 297 mm (FGA/FT/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2019). Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Publicação FGA.DM – 077A/2019. Faculdade Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. PREPREG

2. CURAUÁ

3. EPÓXI

4. LAMINADOS

I. FGA / FT / UnB.

II. Mestre (FGA.DM – 00A/2019)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

LIBERA JUNIOR, V. D. (2019). Laminados de Fibra de Curauá/ Epóxi Obtidos a Partir de Pré-Impregnados. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia, Publicação: FGA.DM – 077A/2019, Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia, Faculdade Gama / Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 108p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Vilson Dalla Libera Junior

TÍTULO: Laminados de Fibra de Curauá/ Epóxi Obtidos a Partir de Pré-Impregnados

GRAU: Mestre

ANO: 2019

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

Vilson Dalla Libera Junior

Avenida Mirage, Qd. A Lt. 5A – Calixtolândia II Etapa

CEP: 75130-670, Anápolis, GO – Brasil.

vilson-dalla@hotmail.com

Não guarde coisas, colecione momentos.

Libera Junior, 2015.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Marlene e Vilson (*in memoriam*), por todo o apoio e por despertarem em mim, desde a infância, a busca incessante pelo conhecimento.

À minha irmã Larisse Dalla, pelo incentivo, carinho e amizade. Sem seu apoio a realização deste trabalho não seria possível.

Ao meu companheiro e amigo Raul Hilário, pelo carinho, paciência e apoio incondicional em todos os momentos desta jornada.

À minha orientadora, professora Sandra Luz, pelo privilégio da sua orientação e amizade. Pela paciência, confiança e incentivo durante cada etapa deste trabalho. Agradeço por toda a dedicação que prestou ao meu projeto, mesmo durante seu período de pós-doutorado no Canadá, acompanhando de forma integral a realização deste trabalho. Sou extremamente grato por todo seu apoio.

À minha amiga Jéssica Dias, pela amizade e apoio durante o mestrado.

Aos meus colegas de laboratório, em especial à professora Rosineide, ao Linconl e Mariana por toda colaboração e pela amizade.

À Universidade de Alberta – Canadá, em especial à professora Anastasia Elias, pelo apoio na realização dos ensaios de DMA dos compósitos.

Aos professores Cláudio Menezzi e Mirian de Almeida, por disponibilizarem a infraestrutura do Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Produtos Florestais da UnB, onde foi realizado o processamento dos compósitos.

Ao professor Sandro Amico, pelo acolhimento na UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), pela troca de conhecimentos e auxílio nos ensaios mecânicos dos compósitos.

À Dra. Stephanie Nunes e todos os bolsistas do LAPOL (Laboratório de Materiais Poliméricos) pelo acolhimento e apoio durante minha visita a UFRGS.

À CAPES, pelo apoio financeiro e bolsa concedida durante a realização deste trabalho.

Ao DPG (Decanato de Pós-Graduação)/ UnB, pelo auxílio financeiro na compra de materiais, apresentações de trabalhos em congressos e visita à UFRGS.

À FAPDF (Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal), pelo apoio financeiro na compra de materiais e na apresentação de trabalho em congresso.

Por fim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

TRABALHOS PUBLICADOS

1. **Libera Junior, V. D.**; Oliveira, M. R.; Luz, S. M. “*Non-isothermal kinetics of the thermal degradation of hemicellulose extracted from curauá fibers by alkali treatment*”. 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering, 2017, Curitiba, Brasil.
2. **Libera Junior, V. D.**; Teixeira, L. A.; Leão, R. M.; Luz, S. M. “*Evaluation of thermal behavior and cure kinetics of a curauá fiber prepreg by non-isothermal method*”. 4th Brazilian Conference on Composite Materials, 2018, Rio de Janeiro, Brasil.
3. Teixeira, L. A.; **Libera Junior, V. D.**; Leão, R. M.; Luz, S. M. “*Effect of fibers alkali treatment on thermal behaviour of curauá/ polyester composites*”. 4th Brazilian Conference on Composite Materials, 2018, Rio de Janeiro, Brasil.
4. **Libera Junior, V. D.**; Leão, R. M.; Luz, S. M. “*The influence of cure agent, treatment and fibers content on the thermal behavior of a curaua/epoxy prepreg*”. XXVII International Materials Research Congress, 2018, Cancun, Mexico.

TRABALHOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

5. **Libera Junior, V. D.**; Teixeira, L. A.; Leão, R. M.; Luz, S. M. “*Evaluation of thermal behavior and cure kinetics of a curauá fiber prepreg by non-isothermal method*”. Materials Today: Proceedings, v. 8, n. 3, p. 839-846. 2019.

RESUMO

Nos últimos anos as fibras vegetais surgiram como excelentes substitutas de muitos materiais convencionais em diversas aplicações, como por exemplo em compósitos, visto que, podem fornecer boas propriedades mecânicas em relação à resistência por peso de material, assim como alta capacidade de reciclagem e baixo custo. Métodos convencionais para obtenção de compósitos com fibras sintéticas podem ser também aplicados a fibras vegetais, o que pode acarretar em maior aplicação desses materiais. Deste modo, o objetivo deste trabalho é obter laminados a partir de pré-impregnados de epóxi/ fibras de curauá e estudar seu comportamento mecânico, térmico e morfológico. A fim de determinar o melhor método para obtenção dos pré-impregnados, um planejamento fatorial foi adotado, avaliando os efeitos dos fatores como agente de cura, tipo de tratamento e concentração de fibras. Após a definição desses parâmetros, tratamentos alcalinos com soluções de KOH e NaOH foram aplicados às fibras de curauá para melhorar sua interface com a matriz polimérica. Mantas produzidas com as fibras ordenadas de forma justaposta e descontínua foram impregnadas com a solução da matriz por meio de um processo de laminação manual com o auxílio de rolo cilíndrico, seguidos de cura parcial em temperatura ambiente por 24 h, em seguida, foram armazenados em um refrigerador a -18 °C. Posteriormente, os pré-impregnados foram descongelados e utilizados para fabricar os laminados utilizando a técnica de moldagem por compressão a quente. Os resultados da análise da morfologia das fibras indicaram que ambos tratamentos alcalinos promoveram sua desfibrilação, podendo melhorar a interação com a matriz, bem como a remoção de grande parte da lignina e hemicelulose das fibras, confirmado por FTIR. Um método isoconversional usando a equação de Arrhenius foi desenvolvido e aplicado para analisar a cinética de cura dos pré-impregnados. A T_g do compósito curauá NaOH/epóxi foi a maior registrada entre todos os materiais. Os compósitos apresentaram grau de cura entre 90,09 e 98,27%. O compósito de curauá KOH/epóxi apresentou maior estabilidade térmica entre os materiais (269,1 °C). Na análise de DMA, os pré-impregnados e laminados com as fibras tratadas exibiram os maiores módulos de armazenamento na região vítrea. O estudo das propriedades mecânicas em tração e flexão apontou que os laminados de fibras tratadas apresentaram respostas superiores aquelas do compósito com fibras *in natura* e da resina epóxi pura. Na resistência ao impacto Izod foi observado um aumento acentuado na resistência dos compósitos em relação à matriz devido à adição de fibras.

Palavras-chaves: Prepreg, Curauá, Epóxi, Compósitos Laminados.

ABSTRACT

Over the last years vegetable fibers have emerged as excellent substitutes for many conventional materials in various applications. The use of vegetable fibers in composite materials has increased, since they present good mechanical properties per weight of the material, as well as high recyclability and relatively low cost. Conventional methods for obtaining composites with synthetic fibers can also be applied to vegetable fibers, which can lead to greater application of these materials. Thus, the objective of this work is to obtain laminated from epoxy/ curauá fibers prepregs and to study their mechanical, thermal and morphological behavior. In order to determine the best method to obtain the prepregs, a factorial design was assumed, evaluating the effects of the factors curing agent, treatment and concentration of fibers. After defining these parameters, alkaline treatments with KOH and NaOH solutions were applied to the curauá fibers to improve its interface with the polymer matrix. Blankets produced with juxtaposed and discontinuous fibers were impregnated with the matrix solution using a manual rolling process with a cylindrical roller, followed by curing at room temperature for 24 h, then stored in a refrigerator at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Subsequently, the prepregs were defrosted and used to make the laminated using the hot compression molding technique. The results of the fiber morphology analysis indicated that both alkaline treatments promoted defibrillation and better interaction with the matrix, as well as the removal of a large part of lignin and hemicellulose from the fibers, confirmed by FTIR. An isoconversional method using the Arrhenius equation was developed and applied to analyze the cure kinetics of the prepregs. The T_g of the curauá NaOH/ epoxy composite was the highest among all materials. The composites showed a degree of cure between 90.09 and 98.27%. The curauá KOH/ epoxy composite presented the highest thermal stability between the materials ($269.1\text{ }^{\circ}\text{C}$). In the DMA analysis, the prepregs and laminated composites that used the treated fibers exhibited the largest storage modulus in the glassy region. The study of the mechanical properties in tensile and bend test showed that the laminated composites of treated fibers presented higher responses than the *in natura* fibers composite and the neat epoxy resin. In the Izod impact resistance, a great increase in the resistance of the composites due to the addition of fibers in relation to the neat epoxy was observed.

Key-words: Prepreg, Curaua, Epoxy, Laminate Composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Classificação dos materiais compósitos. Adaptado de (Callister, 2014).	6
Figura 1.2 – Sistema <i>Lay-up</i> de diferentes classes de laminados. Adaptado de (Callister, 2014).	8
Figura 1.3 – Sistema de ligações crosslinking de um material termorrígido. Adaptado de (Lengsfeld, et al., 2016).	9
Figura 1.4 – Configurações típicas de reforços de fibras. Adaptado (Campbell, 2010).	11
Figura 1.5 – Métodos de fabricação de prepregs utilizados pela indústria de compósitos. Adaptado de (Lengsfeld, et al., 2016).	11
Figura 1.6 – Estrutura química da resina epóxi DGEBA.	12
Figura 1.7 – Estruturas químicas de DDM e DDS.	13
Figura 1.8 – Mecanismo de reação de cura entre a amina e o epóxido.	13
Figura 1.9 – Diagrama de transformação isotérmica de temperatura e tempo de um polímero termorrígido. Adaptado de (Menczel & Prime, 2009).	154
Figura 1.10 – Classificação geral das fibras. Adaptado de (Jawaid, 2011).	165
Figura 1.11 – Representação esquemática da estrutura da fibra vegetal. Adaptado de (Jhon, 2008)	16
Figura 1.12 – Planta de curauá (<i>Ananas erectifolius</i>). Adaptado de (Amarasekera et al., 2009).	168
Figura 2.1 – Curvas TG-DTG dos pré-impregnados de acordo com a metodologia de obtenção e divididas em dois grupos conforme formulação da matriz utilizada, sendo: 10phr (a) e 12phr (b).	24
Figura 2.2 – Curvas DSC da matriz não-curada e curada para cada concentração de agente de cura.	26
Figura 2.3 – Curvas DSC dos pré-impregnados de acordo com a metodologia de obtenção. .	27
Figura 2.4 – Efeito Pareto das temperaturas médias da estabilidade térmica e tabela com valores dos efeitos e respectivas interações.	30
Figura 2.5 – Efeito Pareto das Tg's médias e tabela com valores dos efeitos e respectivas interações.	31
Figura 2.6 – Efeito Pareto dos graus de cura médios e tabela com valores dos efeitos e respectivas interações.	33
Figura 3.1 – Fibras de curauá <i>in natura</i> cortadas (a) e desfibriladas (b).	38
Figura 3.2 – Fibras de curauá tratadas com KOH (a) e NaOH (b).	39
Figura 3.3 – Processo de produção das mantas de fibras de curauá (a). Manta finalizada e pronta para processo de impregnação (b).	40
Figura 3.4 – Processo de impregnação e laminação da manta com auxílio de rolo cilíndrico (a). Prepreg de epóxi e fibras de curauá protegido por filme de polietileno (b).	40

Figura 3.5 – Fluxograma esquemático do processo produtivo dos pré-impregnados.	41
Figura 3.6 – Espectros de FTIR das fibras de curauá de acordo com o tratamento químico... 43	43
Figura 3.7 – Espectros de FTIR da matriz epóxi e dos prepregs.	44
Figura 3.8 – Micrografias das fibras de curauá <i>in natura</i> com aumentos de 500x (a) e 750x (b).	46
Figura 3.9 – Micrografias das fibras de curauá tratadas com KOH e aumentos de 500x (a) e 750x (b). Fibras tratadas com NaOH e aumentos de 500x (c) e 750x (d).....	47
Figura 3.10 – Curvas TGA e DTG das fibras de curauá <i>in natura</i> e tratadas.....	48
Figura 3.11– Curvas TG e DTG para a matriz pura e prepregs de curauá/epóxi sob taxa de aquecimento de 5 °C/min.	50
Figura 3.12 – Curvas DSC da matriz epóxi e dos pré-impregnados de curauá/epóxi.	51
Figura 3.13 – Curvas DSC (a) e extensão da conversão (b) dos pré-impregnados de curauá/epóxi de acordo com a taxas de aquecimento.	53
Figura 3.14 – Gráficos de $\ln(\beta)$ versus $1/T$ (K-1) dos prepregs em diferentes conversões fracionárias. Curauá <i>in natura</i> /epóxi (a), curauá KOH/epóxi (b) e curauá NaOH/epóxi (c)....	54
Figura 3.15 – Energia de ativação dos pré-impregnados de curauá/epóxi em função da extensão da conversão.	55
Figura 3.16 – Curvas dos Módulos de armazenamento (E') e perda (E'') (a) e Tan Delta (b) dos pré-impregnados de curauá/epóxi.	57
Figura 4.1 – Conjunto do molde (molde de inox/filme desmoldante/placa inferior)	61
Figura 4.2 – Molde retangular em inox (a). Prensa hidráulica com pratos aquecidos INDUMEC (b).....	62
Figura 4.3 – Esquema de moldagem e empilhamento das camadas dos laminados.	62
Figura 4.4 – Dimensões dos CPs de tração, flexão e impacto. Medidas em mm.	63
Figura 4.5 – Curvas TG e DTG para a resina epóxi pura e compósitos produzidos a partir dos pré-impregnados.	65
Figura 4.6 – Curvas DSC da matriz epóxi e dos compósitos de curauá/epóxi.....	66
Figura 4.7 – Curvas dos Módulos de armazenamento (a) e Módulos de perda (b) dos compósitos e da matriz epóxi.	68
Figura 4.8 – Curvas $Tan \delta$ dos compósitos e da resina epóxi.	70
Figura 4.9 – Limites de resistência a tração (a) e módulos de elasticidade em tração (b) dos compósitos de curauá/epóxi.	72
Figura 4.10 – Gráficos da análise de Tukey para o limite de resistência a tração (a) e módulo de elasticidade em tração (b) dos compósitos de curauá/epóxi.....	74
Figura 4.11 – Limites de resistência a flexão (a) e módulos de elasticidade em flexão (b) dos compósitos de curauá/epóxi..	75

Figura 4.12 – Gráficos da análise de Tukey para o limite de resistência a flexão (a) e módulo de elasticidade em flexão (b) dos compósitos de curauá/epóxi.....	76
Figura 4.13 – Resistência ao impacto Izod (a) e gráficos da análise de Tukey (b) dos compósitos de curauá/epóxi.	1677
Figura 4.14 – Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de tração dos compósitos. Curauá <i>in natura</i> /epóxi (a), curauá KOH/epóxi (b), curauá NaOH/epóxi (c).....	78
Figura 4.15 – Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de impacto dos compósitos. Curauá <i>in natura</i> /epóxi (a), curauá KOH/epóxi (b).....	79
Figura 4.16 – Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de impacto do compósitos de curauá NaOH/epóxi.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Propriedades de algumas fibras utilizadas na fabricação de compósitos.....	10
Tabela 1.2 – Densidade e constituintes químicos de algumas fibras vegetais. Adaptado de (Pereira, 2015).	16
Tabela 2.1 – Matriz de planejamento fatorial 2 ³	22
Tabela 2.2 – Dados TGA dos pré-impregnados de acordo com a metodologia de obtenção. .	25
Tabela 2.3 – Dados DSC da matriz de acordo com o estágio de cura.	26
Tabela 2.4 – Dados DSC dos pré-impregnados de acordo com a metodologia de obtenção...	28
Tabela 2.5 – Temperaturas médias da estabilidade térmica (Tonset) dos pré-impregnados para verificação da influência dos fatores investigados.	29
Tabela 2.6 – Tg's médias dos pré-impregnados para verificação da influência dos fatores investigados.	30
Tabela 2.7 – Graus de cura médios dos pré-impregnados para verificação da influência dos fatores investigados.....	32
Tabela 3.1 – Bandas e atribuições dos espectros das fibras de curauá.	43
Tabela 3.2 – Bandas de espectros de FTIR e atribuições dos espectros da matriz epóxi.	45
Tabela 3.3 – Dados TG – DTG da degradação térmica das fibras de curauá.	49
Tabela 3.4 – Dados TG – DTG da degradação térmica dos prepregs de curauá/epóxi.	50
Tabela 3.5 – Dados DSC da matriz epóxi e dos pré-impregnados de curauá/epóxi.....	52
Tabela 3.6 – Parâmetros cinéticos obtidos pelo método isoconversional não-isotérmico dos pré-impregnados	55
Tabela 3.7 – Dados DMA dos pré-impregnados de curauá/epóxi.....	58
Tabela 4.1 – Dados DSC da matriz epóxi e dos pré-impregnados de curauá/epóxi.....	67
Tabela 4.2 – Módulos de armazenamento na região vítrea e elastomérica dos compósitos	69
Tabela 4.3 – Tg, altura do pico tan δ e largura do pico na metade da curva dos compósitos..	71
Tabela 4.4 – Valores médios das propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de tração dos compósitos	73
Tabela 4.5 – Valores médios das propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de flexão dos compósitos	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CEAPAC	Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária
CP	Corpo de Prova
DDM	4,40-diaminodifenil metano
DDS	4,40-diaminodifenilsulfona
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Análise Termogravimétrica Derivada
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GFRP	<i>Glass Fiber Reinforced Polymer</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
UD	Unidirecional
USD	<i>United States Dollar</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau Célsius
°C/min	Grau Célsius por minuto
A	Fator pré-exponencial
α	Grau de conversão
α_{cura}	Extensão da cura ou grau de cura
β	Taxa de aquecimento
cm	Centímetros
cm^{-1}	Número de onda
ΔH	Variação da entalpia
ΔH_0	Calor total da reação
ΔH_p	Calor parcial da reação
ΔH_{res}	Variação da entalpia residual
ΔH_{dyn}	Variação da entalpia completa
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
E_a	Energia de ativação
g	Gramas
GPa	Giga Pascal
Hz	Hertz
J	Joule
k	Constante de taxa
kg	Quilograma
kJ	Quilo joule
kN	Quilonewton
KOH	Hidróxido de potássio
kV	Quilovolt
m	Ordem da reação m
mg	Miligrama

min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetros
MPa	Mega pascal
n	Ordem da reação n
NaOH	Hidróxido de sódio
nm	Nanômetro
p	Nível de significância
pH	Potencial hidrogeniônico
phr	<i>Parts per hundred</i>
R	Constante de gás ideal
rpm	Rotações por minuto
t	Tempo
T	Temperatura
Tan δ	Razão entre o E' e E''
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _i	Temperatura inicial de degradação
T _{onset}	Temperatura onset
T _{pico}	Temperatura de pico
T _{pico cura}	Temperatura de pico da cura
TTT	Diagrama de cura tempo-temperatura

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 Objetivo geral	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.3.1 Pré-impregnados	4
1.3.2 Laminados Produzidos com Pré-impregnados	5
1.3.3 Materiais e Métodos de Fabricação de Pré-impregnados	8
1.3.4 Resina Epóxi como Matriz Polimérica	12
1.3.5 Fibras Vegetais como Material de Reforço	15
1.3.6 Fibras de Curauá	17
1.3.7 Interação Fibra Vegetal/ Matriz Polimérica	19
CAPÍTULO 2 - ANÁLISE DE PARÂMETROS PARA CONFECÇÃO DE PRÉ-IMPREGNADOS UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL 2³	21
2.1 INTRODUÇÃO	21
2.1.1 Análise térmica e extensão de cura de pré-impregnados/ compósitos	21
2.2 METODOLOGIA	22
2.2.1 Materiais	22
2.2.2 Planejamento Fatorial 2³	22
2.2.3 Preparação das Amostras	24
2.2.4 Análise Térmica (TGA/DSC)	24
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
2.3.1 Caracterização Térmica (TGA e DSC)	24
2.3.2 Avaliação dos Fatores através do Planejamento Experimental 2³	30
2.4 CONCLUSÕES	34
CAPÍTULO 3 - TRATAMENTO DAS FIBRAS DE CURAUÁ e OBTENÇÃO DOS PRÉ-IMPREGNADOS	36
3.1 INTRODUÇÃO	36
3.1.1 Cinética de cura de pré-impregnados	36
3.2 METODOLOGIA	38

3.2.1	 Materiais	38
3.2.2	 Tratamento Superficial das Fibras de Curauá	39
3.2.3	 Produção dos Prepregs	40
3.2.4	 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.2.5	 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	42
3.2.6	 Caracterização Térmica e Dinâmico Mecânica	43
3.3	 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
3.3.1	 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	43
3.3.2	 Morfologia das Fibras de Curauá	47
3.3.3	 Caracterização Térmica (TGA e DSC)	49
3.3.4	 Cinética de cura dos pré-impregnados	54
3.3.5	 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	57
3.4	 CONCLUSÕES	60
 CAPÍTULO 4 - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS		61
4.1	 INTRODUÇÃO	61
4.1.1	 Avaliação de desempenho mecânico de laminados	61
4.2	 METODOLOGIA	62
4.2.1	 Produção das Placas de Resina Pura	62
4.2.2	 Produção dos Compósitos	62
4.2.3	 Preparação dos Corpos de Prova	64
4.2.4	 Caracterização Térmica, Mecânica e Morfológica da Fratura	65
4.3	 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.3.1	 Caracterização Térmica dos Compósitos	66
4.3.2	 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	69
4.3.3	 Ensaio de Tração	73
4.3.4	 Ensaio de Flexão	75
4.3.5	 Impacto Izod	77
4.3.6	 Caracterização da Região da Fratura	78
4.4	 CONCLUSÕES	81
 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		83
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		84

CAPÍTULO 1

DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO

1.1 INTRODUÇÃO

Dentre as tendências atuais em relação à redução de impactos pela indústria automotiva, aeroespacial e de energia, destaca-se a diminuição da aplicação de materiais com alto impacto ambiental e redução de resíduos através do uso de materiais semiacabados na produção de componentes e reciclagem. Diante destes problemas, diversas pesquisas e projetos sobre a aplicação de materiais poliméricos biodegradáveis têm sido realizadas.

Entre os materiais poliméricos, os Pré-impregnados ou Prepregs estão se tornando progressivamente comuns na indústria de compósitos devido à sua facilidade de aplicação e simplicidade de uso, propriedades constantes e finalização da superfície de acabamento do componente com alta qualidade. Um pré-impregnado é um material semiacabado no qual consiste em uma combinação entre uma matriz polimérica parcialmente curada e reforço de fibras. A ideia principal deste material é estar pronto para sua aplicação no processo de fabricação final de um componente [3–5].

Em pré-impregnações, a resina utilizada se apresenta na matriz como um semissólido pegajoso [3]. No processo de fabricação de um componente, os prepregs são empilhados em um processo de laminação onde, precisam ser curados sob pressão para produzir peças não porosas e otimizar as propriedades mecânicas do componente. As técnicas utilizadas para o processamento pós-lay-up de compósitos produzidos a partir de prepregs incluem moldagem em forno com saco de vácuo (*vacuum-bag*), moldagem em autoclave e moldagem por compressão a quente [1,3]. O processo de cura adequado de um laminado produzido com pré-impregnados é essencial, visto que, as propriedades físicas de um polímero termorrígido dependem intensamente da extensão da cura. Um polímero curado de forma inadequada terá módulo e resistência ao calor inferior do que um material completamente curado [6].

Ao longo dos últimos anos, os prepregs influenciaram significativamente o desenvolvimento tecnológico de componentes de alta resistência reforçados com fibras alinhadas [3]. Entretanto, os pré-impregnados de fibras descontínuas surgem como uma alternativa economicamente vantajosa para a fabricação de componentes de baixo e médio desempenho. Os sistemas descontínuos são atraentes para aplicações estruturais primárias, pois podem ser usados em condições de moldagem de baixo fluxo, onde a redistribuição mínima de fluxo na matriz e reforço ocorre durante a moldagem [7].

Prepregs reforçados com fibras de vidro, carbono e aramida são amplamente utilizados por apresentarem boas propriedades mecânicas. No entanto, no decorrer dos últimos anos, a crescente conscientização ambiental têm impulsionado cada vez mais o uso de compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais [8]. Atualmente, os compósitos baseados em fontes renováveis ou biocompósitos têm surgido como alternativas ecologicamente amigáveis a materiais compósitos tradicionais em razão de recentes preocupações com o meio ambiente e sustentabilidade. Neste contexto, as expectativas do mercado global são de que dois terços das indústrias possam eventualmente se basear em recursos renováveis. Fibras lignocelulósicas ou fibras vegetais, como linho, cânhamo, sisal e juta, têm atraído considerável atenção como substitutos às fibras sintéticas, tais como as fibras de vidro e de carbono. Os biocompósitos reforçados com fibras vegetais têm sido utilizados em muitas aplicações, como em componentes de automóveis, aeronaves, embalagens e em construções civil [9,10].

A aplicação de fibras vegetais em compósitos aumentou devido a suas boas propriedades mecânicas por densidade de material, bem como sua capacidade de reciclagem e baixo custo [11]. A biodegradabilidade dessas fibras e suas características intrínsecas podem contribuir para um ecossistema limpo e renovável, especialmente quando usadas para produzir novos materiais [12]. Uma das fibras vegetais mais promissoras para aplicação na indústria é o curauá (*Ananas erectifolius*). A planta de curauá é oriunda da região amazônica no norte do Brasil, onde as primeiras plantações comerciais estão em andamento no estado do Pará [13]. Esta fibra vegetal tem um custo equivalente a outras fibras no Brasil, entretanto, sua resistência mecânica é superior à das fibras do sisal, coco ou juta, atingindo aproximadamente as propriedades físicas da fibra de linho de alto custo ou até mesmo das fibras de vidro [14].

Este trabalho foi dividido em 4 capítulos principais. O capítulo 1 aborda uma revisão da literatura sobre a produção, processamento e caracterização de laminados produzidos com pré-impregnados, bem como a aplicação de fibras vegetais nestes compósitos. No capítulo 2 é discutido através de um planejamento experimental o efeito de algumas variáveis de obtenção sobre a produção de pré-impregnados de fibras de curauá/ epóxi. O capítulo 3 aborda a aplicação de tratamentos químicos nas fibras de curauá e seus respectivos efeitos sobre as fibras e pré-impregnados, no terceiro capítulo também é discutido os mecanismos de cura e propriedades dinâmico-mecânicas dos prepregs. O capítulo 4 trata da produção e caracterização térmica, mecânica e morfológica dos laminados produzidos a partir de pré-impregnados. Na última seção, sugestões para trabalhos futuros são apresentadas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Estudar o comportamento mecânico, térmico e morfológico de laminados produzidos a partir de pré-impregnados de fibras de curauá e resina epóxi.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Estudar a influência dos fatores agente de cura, tratamento e concentração de fibras em algumas propriedades térmicas dos prepregs através de um planejamento fatorial completo 2^3 , definindo assim os melhores parâmetros.
- b) Viabilizar o tratamento das fibras de curauá, a produção de pré-impregnados e laminados, avaliando os principais efeitos do tratamento das fibras sobre o material final.
- c) Estudar as propriedades das fibras, dos pré-impregnados e dos laminados, através das técnicas de análise térmica, análise dinâmico-mecânica, FTIR, MEV e ensaios mecânicos.

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3.1 Pré-impregnados

Um pré-impregnado ou prepreg é uma importante forma de produto no qual fibras de reforço ou tecidos são impregnados com uma quantidade controlada de resina. Neste processo a resina é utilizada em um estágio de semicura ou avançada (estágio B) até o ponto em que a resina no pré-impregnado seja um semissólido pegajoso, o que permite que as camadas sejam colocadas em conjunto para formar um laminado que possa ser curado [4].

Nos últimos 70 anos, os prepregs influenciaram significativamente o desenvolvimento tecnológico de componentes reforçados com fibras de alto desempenho. Hoje, esses materiais são predominantes em todo o mundo e são usados para a fabricação de peças para a indústria aeroespacial, automotiva, para trens de alta velocidade, carros, barcos e muitas outras aplicações. Atualmente, mais da metade da produção global de fibra de carbono é usada na fabricação de pré-impregnados [3]. Este material é entregue geralmente em forma de bobinas de fita (unidirecional) ou de tecido (reforço de fibra ortogonal ou descontínuas) ao fabricante, que então o utiliza para moldar diretamente e curar completamente o componente sem ter que adicionar qualquer resina. Os prepregs são provavelmente a forma de material com fibras de carbono mais amplamente utilizada para aplicações estruturais [1].

A maioria das pessoas envolvidas na indústria de fabricação de compósitos atualmente está familiarizada com o desenvolvimento e a industrialização da tecnologia de pré-impregnação. No início dos anos 1940, o Dr. Norman De Bruyne desenvolveu o princípio geral de materiais compósitos reforçados com fibras para aplicações estruturais. O material que ele desenvolveu foi baseado em fibras de linho e uma resina de fenol-formaldeído como matriz. Seus compósitos reforçados com fibras, feitos a partir de resinas termorrígidas e fibras orientadas, forneceram as propriedades necessárias para componentes estruturais em termos de resistência, rigidez e resistência à fadiga [3,15].

A partir do ano de 1963, Leslie Phillips e sua equipe no *Royal Aircraft Establishment* (RAE), em Farnborough no Reino Unido, iniciaram seus trabalhos envolvendo esta nova tecnologia e foram pioneiros em fibras pré-impregnadas. Eles desenvolveram a primeira fibra de carbono na forma de um cabo de múltiplos filamentos impregnado com uma matriz de resina que poderia ser usada para fabricar componentes estruturais e concebeu o conceito de pré-impregnados unidirecionais (pré-impregnado UD) ou folhas pré-impregnadas. Com base nos desenvolvimentos realizados em Farnborough, a empresa britânica *Courtaulds* foi uma das

primeiras a ampliar o processo de fabricação de fibras de carbono como rolos de filamentos, adequado como reforço nos preregs [3].

No início dos anos 1970, a CIBA (*Bonded Structures Ltd.*) em Duxford, Cambridge, Reino Unido, usou os resultados do trabalho de De Bruyne em materiais pré-impregnados e desenvolveu um pré-impregnado com fibras de carbono e resina epóxi feito pela *Courtaulds*. Eles perceberam rapidamente que os pré-impregnados exigiam fibras com alta orientação paralela e controle preciso do peso real das fibras e da matriz de resina, a fim de obter e manter altos perfis de propriedades. O objetivo de desenvolver um material pré-impregnado que fosse facilmente fabricado e processado inspirou inúmeros projetos de pesquisa e estudos [3,16].

A primeira máquina de pré-impregnação consistia de um enrolador cilíndrico grande no qual os cabos secos de fibra de carbono eram enrolados e subsequentemente impregnados em um banho de resina epóxi. Este método de fabricação de prepeg de baixo custo e baixo esforço ainda é usado para fins de avaliação e pesquisa. Foi rapidamente descoberto que era possível fabricar componentes compostos de fibras leves e de alta resistência, cortando e aplicando adequadamente vários pré-impregnados. Durante as décadas de 1970 e 1980, os tecidos foram desenvolvidos como materiais reforçadores para pré-impregnados. Os atuais materiais de pré-impregnação de última geração foram desenvolvidos no contexto de tecnologias relacionadas aos últimos 50 anos [3]. De fato, o número de materiais de fibra de carbono é significativamente maior hoje devido ao desenvolvimento de novas tecnologias. Além disso, o uso de fibras vegetais, como o linho, como material de reforço tem despertado interesse renovado em projetos de pesquisa e desenvolvimento. Hoje, uma variedade de indústrias, incluindo as indústrias aeroespacial e automotiva, confirmam que os compósitos de baixo peso, rígidos e de alto desempenho não poderiam ser produzidos se não fosse para materiais pré-impregnados e processos totalmente automatizados [17].

1.3.2 Laminados Produzidos com Pré-impregnados

Segundo Campbell (2010) um material compósito pode ser definido como uma combinação de dois ou mais materiais distintos que resultam em propriedades relativas e em alguns casos melhores que aquelas dos componentes individuais utilizados separadamente. Em contraste com alguns materiais metálicos como as ligas, cada material retém suas propriedades químicas, físicas e mecânicas separadas. Os dois constituintes geralmente são um reforço em forma de fibras e uma matriz. As principais vantagens dos materiais compósitos são sua alta

resistência e rigidez, combinadas com baixa densidade, permitindo uma redução de peso na peça acabada.

Os materiais compósitos surgiram como uma classe importante de elementos estruturais. Esses materiais são leves, flexíveis e também têm alta resistência à corrosão, resistência ao impacto, à fadiga, etc. Devido a essas propriedades, os materiais compósitos estão sendo considerados como substitutos de materiais tradicionais usados nas indústrias aeroespacial, automotiva, construção civil entre outras. A partir de uma seleção cuidadosa de matriz e reforço, os compósitos podem apresentar elevadas propriedades de engenharia, que são requisitos essenciais para a produção de um produto final [18]. Os compósitos mais importantes tecnologicamente são aqueles em que o reforço está presente na forma de fibras. Os objetivos de projeto de compósitos reforçados com fibras geralmente associam alta resistência/ rigidez com baixo no peso. Essas características são expressas em termos de parâmetros característicos de resistência à tração e módulo específico [19]. Os compósitos podem ser classificados de acordo com o sistema de reforço utilizado, conforme mostra a Figura 1.1.

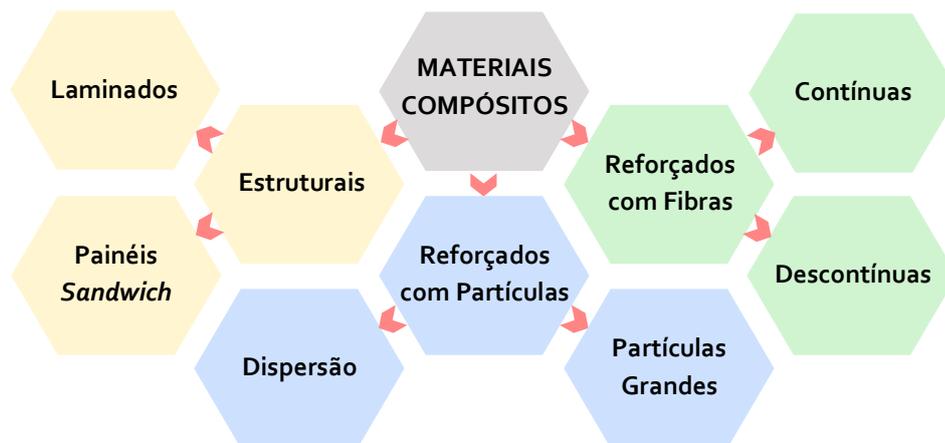


Figura 1.1 – Classificação dos materiais compósitos. Adaptado de (Callister, 2014).

O número de polímeros utilizados como matriz em compósitos é alto. Os métodos pelos quais esses materiais são processados, acabados e preparados para uso final também são variados. A maior parte dos polímeros podem ser classificados em termorrígidos (ou termofixos) ou termoplásticos [6]. Os polímeros termorrígidos são os materiais matriciais mais amplamente utilizados para fabricação de compósitos, entre eles destacam-se a resina de poliéster, epóxi, poliamida e outras resinas curadas sob temperatura elevada ou ambiente. Atualmente, na indústria de compósitos avançados, as resinas termorrígidas se destacam em relação as resinas termoplásticas. Para produzir um produto usando resinas termorrígidas, a adição de um agente de cura ou endurecedor e a impregnação em um material de reforço

seguido de cura são etapas-chave [18]. Uma vez curada (polimerizada), uma matriz termorrígida não pode ser redefinida, dissolvida ou derretida. O aquecimento de um material termorrígido resulta na sua degradação e perda da sua resistência e rigidez [20].

Compósitos laminados de matriz polimérica constituem uma categoria importante de materiais com uma ampla gama de aplicações. Nestes materiais, as fibras ou qualquer outro agente de reforço é incorporado na matriz polimérica. Eles proporcionam propriedades atraentes que podem ser adaptadas aos requisitos específicos de acordo com a seleção adequada de fibra, matriz, configuração de fibra (contínua, descontínua, curta, tecida, trançada, etc.) e tratamento superficial da fibra [18]. Uma das vantagens da utilização dos materiais reforçados com fibra é o fato de que o reforço pode ser colocado estrategicamente no componente para otimizar a relação entre as propriedades mecânicas e o peso. Os métodos de fabricação que utilizam pré-impregnados são particularmente eficientes pois atingem uma qualidade extremamente alta através do posicionamento mais preciso da fibra no componente. A utilização de prepregs também garante um conteúdo adequado de volume de fibra na peça, uma vez que a proporção de resina para fibra já foi definida no pré-impregnado. As camadas de prepreg podem ser depositada manualmente ou por processos automatizados [3].

Em geral, os procedimentos usados para fabricar laminados ocorre por meio da deposição de produtos planos e semiacabados (no caso pré-impregnados), em que os depositam em uma sequência e orientação específica, por meio de uma forma definidas em um molde ou ferramenta. Um compósito laminar é composto de folhas ou painéis bidimensionais (lâminas de prepregs) coladas umas sobre às outras. Cada camada tem uma direção preferencial de alta resistência, como é encontrada em polímeros reforçados com fibras contínuas e alinhadas. Uma estrutura multicamadas é denominada como laminado. As propriedades do laminado dependem de vários fatores e são definidas principalmente pela direção de alta resistência que varia de camada para camada. Neste sentido, existem quatro classes de laminados principais, sendo unidirecional, transversal, angular e multidirecional, conforme apresentado na Figura 1.2 [1].

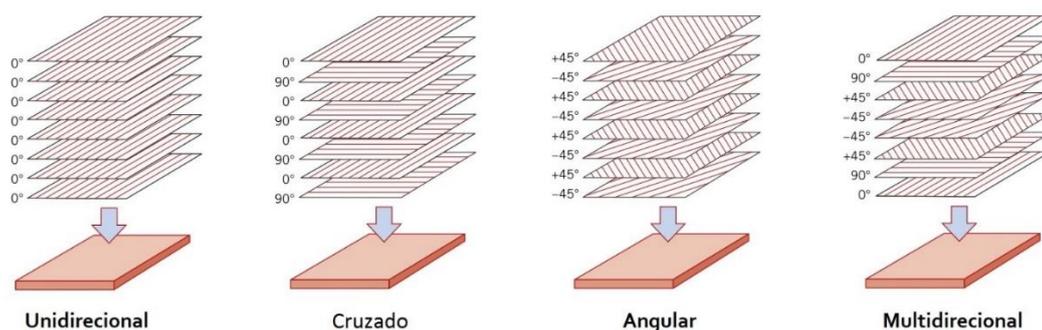


Figura 1.2 – Sistema *Lay-up* de diferentes classes de compósitos obtidos com laminados. Adaptado de (Callister, 2014).

Apesar de menos comuns, a utilização de prepreg com fibras não alinhadas e descontínuas para fabricação de componentes torna-se atraente em aplicações estruturais primárias, pois podem ser usados em condições de moldagem de baixo fluxo, onde a redistribuição mínima de resina e reforço ocorre durante a moldagem [21].

Após o processo de laminação o conjunto de camadas necessita passar por um processo de cura do material. Devido à sua natureza interna, muitos prepregs precisam ser curados sob pressão para produzir peças não porosas e otimizar a exploração das propriedades oferecidas pelo material. Aplicações em componentes de aviação, por exemplo, exigem muitas vezes uma cura automatizada de peças estruturais usando tecnologias de cura dentro de autoclave. Em outras técnicas é possível curar os pré-impregnados usando apenas vácuo, sem pressão adicional, em especial em componentes não porosos. Prepregs para aplicações industriais são tipicamente feitos para permitir a cura por vácuo ou prensagem a quente. As técnicas utilizadas para o processamento pós-lay-up de laminados produzidos a partir de prepregs incluem moldagem em forno com saco de vácuo (*vacuum-bag*), moldagem em autoclave e moldagem por compressão a quente [1,3,18].

1.3.3 Materiais e Métodos de Fabricação de Pré-impregnados

Os prepregs têm se tornado materiais pré-requisitos para fabricação de compósitos de alta qualidade que utilizam fibras leves e otimizados para cargas específicas. As técnicas e processos de fabricação atuais garantem uma qualidade consistente dos pré-impregnados em termos de reforço e conteúdo de resina. Por um lado, isso simplifica o processamento para o fabricante e, por outro, permite a produção periódica de componentes de alta qualidade. Prepregs sempre consistem na combinação de uma matriz altamente viscosa e um reforço de

fibras. Uma vez que o material de reforço tenha sido pré-impregnado com a matriz, este conjunto é considerado um prepreg [3].

As variáveis que definem um pré-impregnado são o tipo de fibra, disposição no compósito (unidirecional ou tecida), tipo de resina, fração de fibra, teor de resina pré-impregnada e espessura de camada curada. Algumas fibras são pré-impregnadas com excesso de resina, onde, serão removidas durante o processo de cura para produzir um teor final de resina curada em peso menor [4]. A escolha do material de matriz inclui sistemas de resinas termorrígidas e termoplásticas, entretanto, os sistemas termorrígidos são mais comumente usados.

Nestes sistemas a estrutura tridimensional em desenvolvimento pode ser influenciada pela temperatura e tempo de cura e também durante a pós-cura. Geralmente, nos prepregs os termorrígidos são polimerizados pela reação entre a resina e o endurecedor. O aumento no peso molecular criado pela reação dos dois materiais iniciais (reagentes) causa um aumento das ligações *crosslinking* como apresentado na Figura 1.3. O perfil final das propriedades do componente fabricado a partir de pré-impregnados é intrinsecamente influenciado pelos reagentes utilizados e pelas condições de cura [22].

As resinas epóxi são a classe principal de termorrígidos usados para fabricação de prepregs. Elas formam sistemas interligados por uma reação de poliadição de monômeros com um grupo epóxi e agentes de cura adequados. O grau de reticulação em resinas epóxi depende fortemente da relação entre monômero de resina epóxi e endurecedor [23].

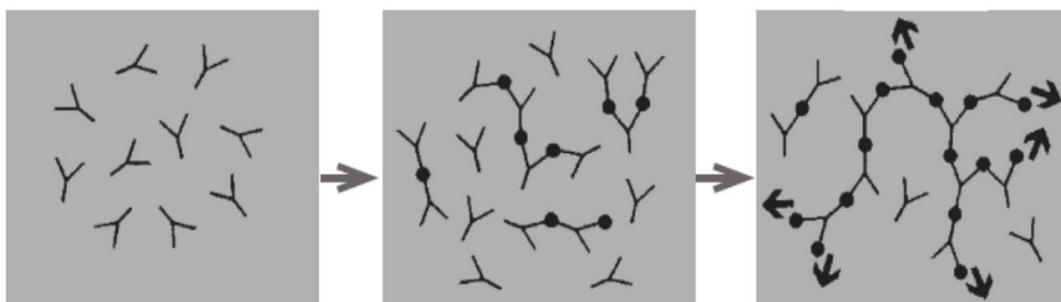


Figura 1.3 – Sistema de ligações *crosslinking* de um material termorrígido. Adaptado de (Lengsfeld, et al., 2016).

Para a produção de pré-impregnados a resina geralmente passa por vários estágios no processo de fabricação. As resinas são normalmente fabricadas em lotes, nas quais os ingredientes são colocados em misturadores e aquecidos lentamente na condição de estágio A, ou estado inicial de mistura, onde a resina tem uma viscosidade muito baixa, o que permite

fluxo e impregnação das fibras. Durante a pré-impregnação, a resina avança para uma condição de estágio B, na qual é um semissólido à temperatura ambiente, e flui durante o ciclo de cura. A resina no estágio B normalmente contém alguma aderência, ou viscosidade, para permitir que ela se fixe a si mesma e as fibras durante a operação de laminação. Como a resina está em um estado de avanço contínuo (ou seja, reação), a vida útil do pré-impregnado é reduzida, assim os preregs produzidos devem ser armazenados a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ para desacelerar a reação de reticulação. Com resfriamento adequado, a vida útil do material pode atingir entre 6 e 18 meses [1,4].

Nos pré-impregnados, as fibras desempenham papel fundamental como material de reforço. A Tabela 1.1 mostra uma comparação das propriedades e valores de algumas fibras selecionadas. Os valores listados na tabela são correspondentes aos valores de referência.

Tabela 1.1 – Propriedades de algumas fibras utilizadas na fabricação de compósitos.

Fibra	Densidade (g/cm ³)	Diâmetro (μm)	Resistência a tração (MPa)	Preço (USD/quilo)	Referência
Curauá	1,4	7 – 10	800 – 1400	0,45	[24–26]
Linho	1,5	40 – 600	345 – 1500	3,11	[24]
Carbono	1,7 – 1,8	-	2000 – 4900	26 – 40	[27]
Vidro E	2,5	15 – 25	2000 – 3500	2,00	[24]

Dentre os processos de fabricação, os multifilamentos de fibras podem ser diretamente fabricados em preregs unidirecionais, além disso, podem ser utilizados produtos têxteis semiacabados, tais como tecidos ou tecidos multiaxiais. Em tecidos, as fibras de reforço são fabricadas em produtos semiacabados planos usando técnicas de tecelagem convencionais. A escolha do padrão de tecelagem tem influência significativa no processamento subsequente e nas propriedades mecânicas finais do componente bem como a orientação das fibras no prepeg. Exemplos de reforços contínuos incluem unidirecional, tecido plano e enrolamento helicoidal, enquanto exemplos de reforços descontínuos são fibras cortadas e dispostas aleatoriamente (Figura 1.4) [4].

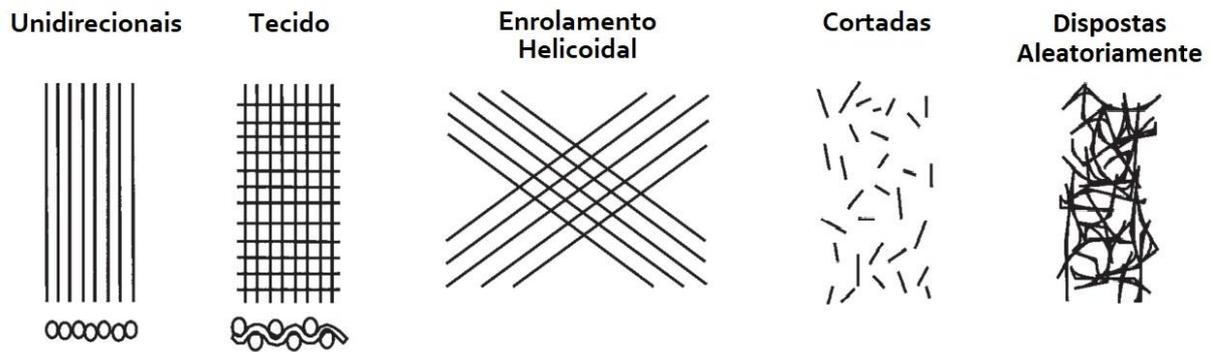


Figura 1.4 – Configurações típicas de reforços de fibras. Adaptado de (Campbell, 2010).

Dependendo da estrutura de reforço, as técnicas de processamento incluem conjuntos de rolos compressores (para mechas) e desenroladores de rolos para tecidos. Hoje, vários métodos e conceitos de máquinas diferentes estão disponíveis para a produção de linhas de revestimento de preregs. Estes sistemas são capazes de usar diferentes tipos de fibras e combiná-las com uma ampla seleção de resinas matriciais. Entre as tecnologias atuais pode-se destacar os processos que envolvem o revestimento de solução (também chamados processos de imersão) (Figura 1.5a) e produção do filme de prepeg por fusão a quente por meio de filme de transferência de resina (Figura 1.5b) [3].

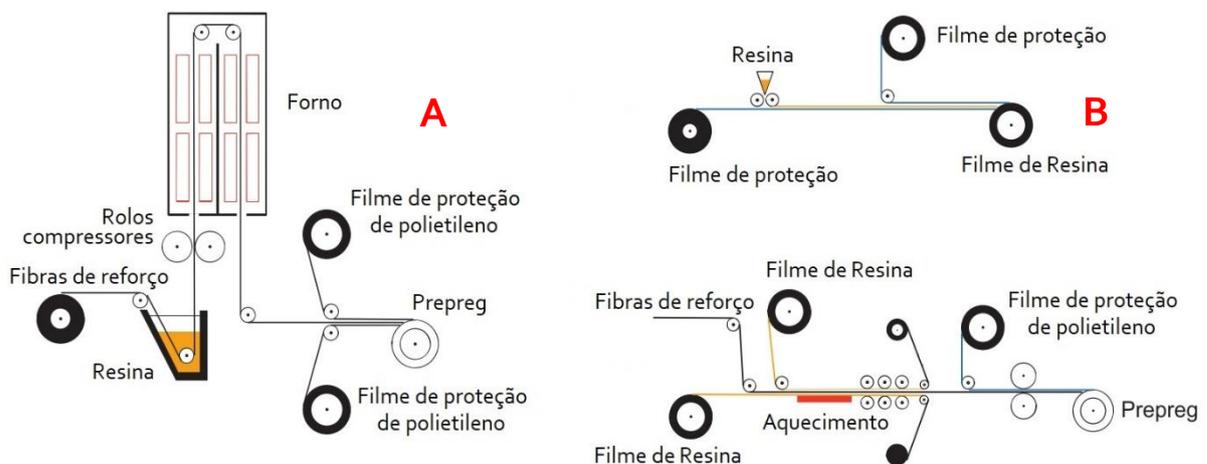


Figura 1.5 – Métodos de fabricação de preregs utilizados pela indústria de compósitos. Adaptado de (Lengsfeld, et al., 2016).

Não apenas os materiais base exigem manuseio cuidadoso, mas muitos parâmetros, incluindo enrolamento, controle, impregnação e secagem, devem ser considerados e adaptados individualmente, dependendo do tipo de reforço, da matriz de impregnação e das propriedades do produto final. Os preregs termorrígidos estão disponíveis em três variações típicas: pré-impregnação UD (unidirecional), de tecido e de fita [28].

1.3.4 Resina Epóxi como Matriz Polimérica

As resinas epóxi foram descobertas em 1909 por Prileschajew, porém só fizeram sua estreia comercial significativa por volta de 1947 [29]. As resinas epóxi são definidas como pré-polímeros de baixo peso molecular contendo mais de um grupo epóxido. Por serem resinas termorrígidas, são curadas usando uma ampla variedade de agentes de cura via reações de cura. Suas propriedades dependem da combinação específica do tipo de resinas epóxi e dos agentes de cura usados. Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, alta adesividade a muitos substratos e boa resistência a calor e produtos químicos, atualmente as resinas epóxi são intensamente usadas, atuando como materiais reforçados com fibra, adesivos de uso geral, revestimentos de alto desempenho, e encapsulando outros materiais [30].

As resinas epóxi são caracterizadas pelo grupo epóxido (anéis oxirano), que tornam essas resinas reticuláveis. As resinas mais utilizadas são a base de Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), conforme estrutura molecular apresentada na Figura 1.6. Estes são obtidos a partir da reação da epícloridrina com bisfenol A na presença de um catalisador alcalino. Produtos de diferentes pesos moleculares podem ser obtidos, controlando as condições de operação e variando a razão entre epícloridrina e bisfenol A [6].

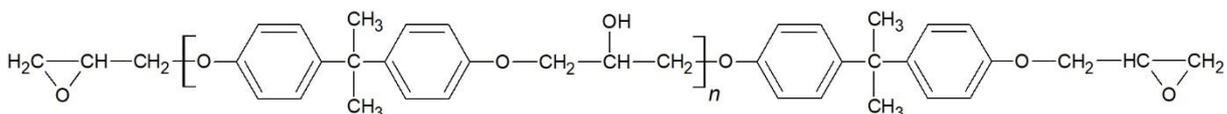


Figura 1.6 – Estrutura química da resina epóxi DGEBA.

Os agentes de cura promovem ou controlam a reação de cura da resina epóxi. A cura da resina é realizada pela adição de um endurecedor capaz de ramificar e formar redes. As características deste processo incluem: extensa ramificação, passagem pelo ponto de gel, formação de uma macromolécula estabelecendo as ligações cruzadas e transformação gradual da parte solúvel. Mudanças irreversíveis na resina epóxi ocorrem durante o processo de cura, sendo que a temperatura típica de aplicação de sistemas epóxi curados está abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) [30]. A cinética de cura e a T_g das resinas epóxi dependem da estrutura molecular dos agentes de cura, estes são divididos em agentes de cura do tipo amina, alcalinos, anidridos ou catalíticos. Embora o processamento e as propriedades físicas finais dos sistemas de agentes de cura epóxi dependam principalmente de sua composição química e grau de cura, as relações correspondentes são frequentemente empíricas ou semiempíricas e muitas vezes não são bem compreendidas [31].

Os agentes do tipo amina são um dos agentes de cura básicos para as resinas epóxi, e podem ser classificados em três categorias principais: aminas alifáticas, aromáticas ou cicloalifáticas. Os agentes de cura do tipo amina reagem com os anéis epóxido por adição nucleofílica [32]. A Figura 1.7 mostra as estruturas químicas de 4,40-diaminodifenil metano (DDM) e 4,40-diaminodifenilsulfona (DDS).

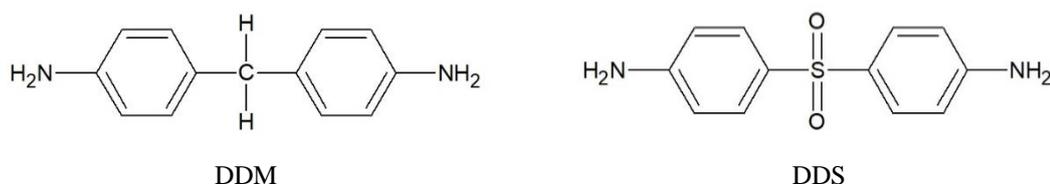


Figura 1.7 – Estruturas químicas de DDM e DDS.

Os sistemas de cura desta resina abrangem as reações químicas dos grupos epóxido presentes na sua composição com um endurecedor para formar uma rede tridimensional altamente reticulada [33]. A Figura 1.8 apresenta o mecanismo de reação de cura da amina e do epóxido.

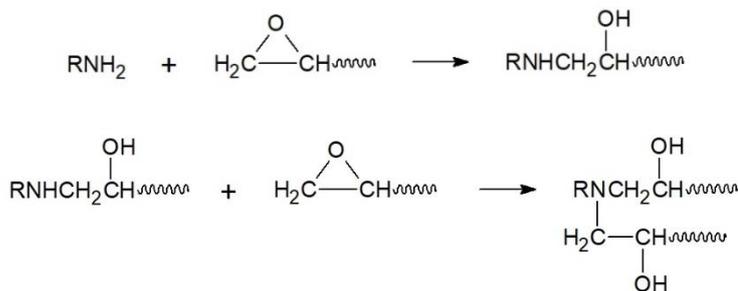


Figura 1.8 – Mecanismo de reação de cura entre a amina e o epóxido.

A cura de resinas epoxídicas que ocorre à temperatura ambiente utiliza agentes de cura à temperatura ambiente, tais como poliaminas alifáticas, poliaminas alicíclicas, poliamida de baixo peso molecular e aminas aromáticas modificadas. A cura à temperatura ambiente proporciona uma T_g mais baixa, maior flexibilidade, maior resistência ao impacto e maior resistência ao choque elétrico e térmico [34]. Por outro lado, as resinas epóxi que são curadas a temperaturas elevadas empregam poliaminas aromáticas, anidridos de ácido, resinas amina, dicianodiamida ou hidrazidas, como agentes de cura. O sistema de cura a alta temperatura é geralmente dividido em um estágio de pré-cura a baixa temperatura e um estágio de pós-cura a alta temperatura. Resinas epóxi curadas em temperaturas mais altas têm maior T_g , maior resistência à tração, ao calor e maior resistência química [35].

O processo de reação de cura é o fator mais importante sobre o desempenho mecânico de polímeros termorrígidos como a resina epóxi. O estudo do processo e cinética de cura torna-se necessário para projetar o cronograma de cura adequado, para enfim obter a estrutura e o desempenho ideais da rede. O diagrama de cura tempo-temperatura de transformação isotérmica (TTT) ilustrado na Figura 1.9 é uma ferramenta utilizada para ilustrar as mudanças físicas e químicas que ocorrem durante a cura, como a gelificação, a vitrificação, bem como a cura completa [36].

O diagrama TTT é uma representação generalizada dos vários eventos que ocorrem durante a cura, onde o tempo para a gelificação e a vitrificação são plotados em função da temperatura de cura isotérmica. A curva de vitrificação em S e a curva de gelificação dividem o gráfico TTT em quatro estados distintos relacionados ao processo de cura termorrígida: líquido, borracha gelificada e vidro gelificado.

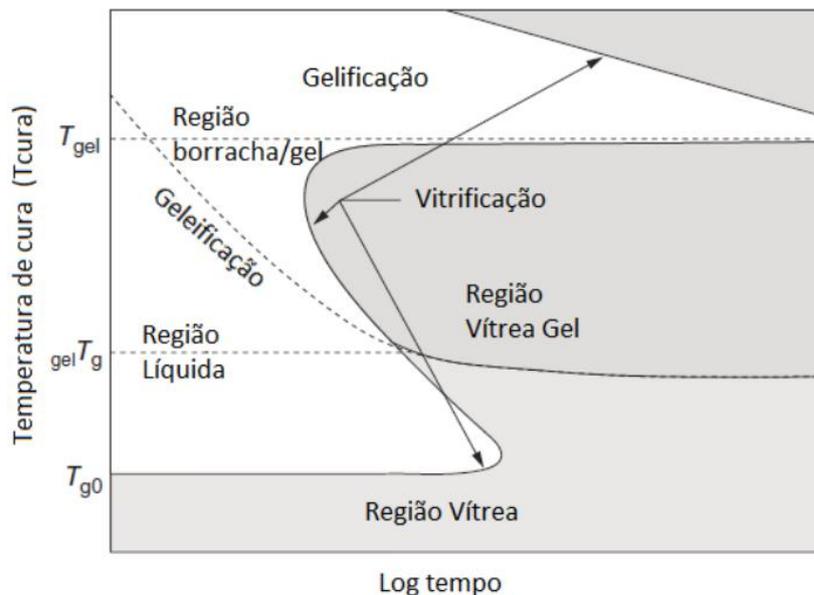


Figura 1.9 – Diagrama de transformação isotérmica de temperatura e tempo de um polímero termorrígido. Adaptado de (Menczel & Prime, 2009)

Três temperaturas importantes são marcadas no eixo de temperatura do diagrama de cura TTT: T_{g0} é a temperatura de transição vítrea da mistura de resina não reagida, $T_{g\infty}$ a temperatura de transição vítrea da resina totalmente curada e $_{gel}T_g$ é a temperatura onde gelificação e a vitrificação ocorre simultaneamente, bem como o ponto em que as curvas de vitrificação e gelificação se cruzam. Em temperaturas abaixo da T_{g0} , a reação ocorre no estado vítreo, logo, demora a ocorrer. Para minimizar a reação durante o armazenamento, recomenda-se que os sistemas que não reagiram ou em estado de reação sejam armazenados durante o estado vítreo, em aproximadamente 20 - 30 °C abaixo de T_{g0} [36].

1.3.5 Fibras Vegetais como Material de Reforço

Compósitos reforçados com fibra de vidro (*Glass Fiber Reinforced Polymer - GFRP*) são amplamente utilizados devido a uma combinação de baixo custo e boas propriedades mecânicas. No entanto, no decorrer dos últimos anos, a crescente conscientização ambiental impulsionou o uso de compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais [8]. Polímeros reforçados com fibras vegetais têm sido identificados como uma potencial alternativa de baixo impacto aos GFRPs [9]. A substituição dos materiais que tradicionalmente usam fibras sintéticas por fibras vegetais pode acarretar em ganhos ecológicos, como o menor impacto ambiental do produto final durante seu período de produção, uso e descarte [35, 36].

A variedade de fibras de reforço é abundante. As fibras são elementos alongados e com baixa espessura que podem ser classificadas de acordo com a origem do material constituinte, sendo naturais ou sintéticas como apresentado na Figura 1.10.

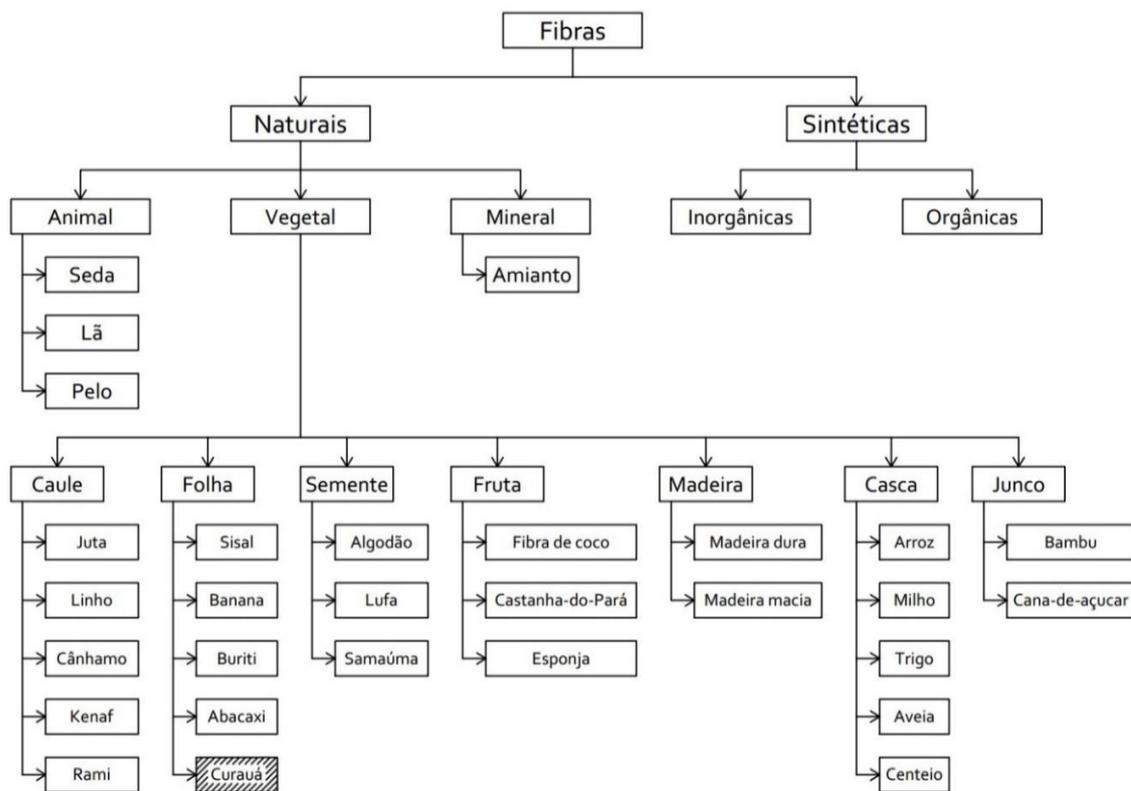


Figura 1.10 – Classificação geral das fibras. Adaptado de (Jawaid, 2011).

As fibras naturais podem ser subdivididas em relação à sua origem, elas podem ser extraídas de plantas, animais ou minerais. Para aplicações como reforço em compósitos as fibras vegetais ou lignocelulósicas apresentam um papel de destaque. As fibras lignocelulósicas podem ainda ser distinguidas em algumas categorias principais de acordo com a parte da planta

da qual foram extraídas, tais como caule (juta, linho, cânhamo, kenaf, rami), folha (sisal, banana, buriti, curauá), semente (algodão), fruta (fibra de coco), casca (arroz, trigo, aveia) e etc. [38].

As fibras vegetais apresentam estruturas complexas na visão microscópica. As fibras lignocelulósicas são caracterizadas por suas estruturas celulares compostas por células que contêm regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas) interligadas por fragmentos de lignina e hemicelulose. Como mostrado na Figura 1.11, a estrutura da fibra vegetal é formada por um canal central chamado de lúmen, responsável pelo transporte de água e nutrientes, e pela parede celular. A parede celular de cada fibra é composta por várias camadas da seguinte forma: lamela média, parede primária e parede secundária, que é subdividida em parede secundária externa (S1), parede secundária média (S2) e parede secundária interna (S3). Essas camadas são compostas de microfibrilas arranjadas helicoidalmente, de acordo com cada camada. A camada média consiste de uma série de microfibrilas celulares enroladas helicoidalmente e formadas a partir de moléculas de celulose de cadeia longa: o ângulo entre o eixo da fibra e as microfibrilas é chamado de ângulo microfibrilar e varia de uma fibra para outra [2,11].

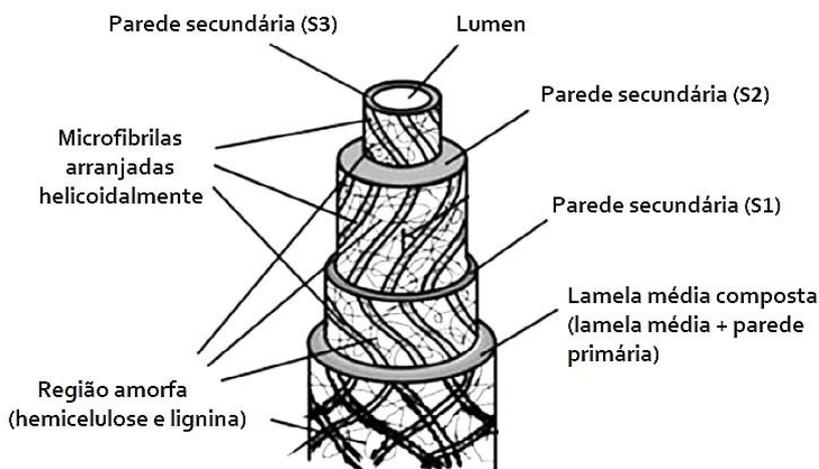


Figura 1.11 – Representação esquemática da estrutura da fibra vegetal. Adaptado de (Jhon, 2008).

Segundo Satyanarayana (2007) as fibras vegetais possuem estruturas definidas por uma grande variedade de compostos orgânicos, como celulose, lignina, hemicelulose, ceras, ácidos graxos, gorduras, pectinas, entre outras. A celulose, hemicelulose e lignina são os três principais constituintes das fibras vegetais, deste modo, elas também são referidas como fibras celulósicas ou lignocelulósicas. A proporção desses componentes em uma fibra depende da idade, da fonte

da fibra e das condições de extração utilizadas. A Tabela 1.2 apresenta valores das densidades de algumas fibras vegetais, incluindo seus componentes macromoleculares.

Tabela 1.2 – Densidade e constituintes químicos de algumas fibras vegetais. Adaptado de (Pereira, 2015).

Fibra	Densidade (g/cm ³)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)
Algodão	1,5	50,6	28,4	23,1	-
Banana	1,5	60 - 65	6-8	5 - 10	1,2
Curauá	1,4	70,7	21,1	7,5	0,8
Juta	1,3 - 1,4	60	22,1	15,9	1,0
Linho	1,5	71	18,6 - 20,6	2,2	-
Sisal	1,5	74 - 75	10 - 13,9	7,6 - 7,9	0,4
Arroz	-	43,2	31,7	16,9	9,9

Presentes nas fibras, as microfibrilas têm tipicamente um diâmetro de cerca de 10-30 nm e são compostas por 30 a 100 moléculas de celulose na conformação de cadeia estendida e fornecem resistência mecânica à fibra. A fase da matriz amorfa numa parede celular é muito complexa e consiste em hemicelulose, lignina e, em alguns casos, pectina. As moléculas de hemicelulose são ligadas por hidrogênio à celulose e atuam como matriz entre as microfibrilas de celulose, formando assim a rede celulose/ hemicelulose, que é considerada o principal componente estrutural da célula da fibra. A rede de lignina hidrofóbica afeta as propriedades de outras cadeias, atuando como agente de acoplamento e aumentando a rigidez do conjunto celulose/ hemicelulose [11]. A lignina também é responsável pela rigidez da parede celular da planta e atua como agente permanente na conexão das células, produzindo uma estrutura resistente a impactos e compressão [2].

A estrutura, o ângulo microfibrilar, as dimensões das células, os defeitos e a composição química das fibras são as variáveis mais importantes que determinam suas propriedades globais. Geralmente, a resistência à tração e o módulo de Young das fibras aumentam com o aumento do teor de celulose. O ângulo microfibrilar determina a rigidez das fibras. As fibras vegetais são mais dúcteis se as microfibrilas tiverem uma orientação em espiral em relação ao eixo das fibras. Se as microfibrilas estiverem orientadas paralelamente ao eixo da fibra, as fibras serão rígidas, inflexíveis e com alta resistência à tração [12].

1.3.6 Fibras de Curauá

Uma das fibras vegetais mais promissoras no uso materiais compósitos é a originária da planta de curauá (*Ananas erectifolius*), cultivada na Região Amazônica, no norte do Brasil. Essa

fibra vegetal tem um custo equivalente ao de outras fibras no Brasil, contudo, apresenta alta resistência mecânica quando comparadas as fibras de sisal, de coco ou juta, com resistência e propriedades físicas próximas da fibra de linho de alto custo ou até mesmo das fibras de vidro E [39].

A fibra de curauá, uma espécie hidrófila, pertence à família das bromélias/ abacaxi e tem atraído muita atenção de algumas indústrias automobilísticas brasileiras através de seu reconhecimento comercial. Estas indústrias utilizam a fibra na fabricação de almofadas de assento e painéis para carros, ônibus e caminhões por meio de compósitos poliméricos. As aplicações destas fibras têm ganhado destaque pois são as terceiras na análise econômica do país e em quarto lugar em relação a sua rigidez. As fibras de curauá também são as mais competitivas entre as fibras brasileiras tradicionais e a atenção a elas vem aumentando para compensar a diminuição da cultura de juta [40]. Além disso, a resistência à tração dessa fibra é 5 a 9 vezes mais alta que a do sisal e da juta [13,41]. A composição química típica da fibra de curauá é relatada como 70,7% de celulose, 21,1% de hemicelulose, 7,5% de lignina e 0,8% de cinza [2]. Esta planta é cultivada em condições semiáridas e suas folhas medem de 1,5 a 1,7 metros de comprimento e 4 cm de largura, são duras, eretas e têm superfícies planas, conforme mostrado na Figura 1.12. Uma planta de curauá é capaz de produzir de 20 a 24 folhas por ano, o equivalente a 2 kg de fibra. Em uma área de 1 alqueire é possível produzir 3600 quilos de fibra seca por ano, num período de cinco a seis anos, o que corresponde ao ciclo de vida útil da planta [25].



Figura 1.12 – Planta de curauá (*Ananas erectifolius*). Adaptado de (Amarasekera et al., 2009).

Um estudo realizado por Maciel *et al.* (2018) indicou que os compósitos moldados por compressão de fibras de curauá alinhadas e epóxi apresentaram resistência específica maior do que aqueles fabricados com fibra de vidro. Monteiro *et al.* (2013) estudou a aplicação de fibras

de curauá contínuas e alinhadas em laminados com matriz de poliéster e constatou melhores propriedades em flexão e impacto dos compósitos em relação a matriz pura. A avaliação do uso das fibras de curauá alinhadas como reforço de uma matriz termoplástica biodegradável a base de amido de milho foi realizada por Gomes *et al.* (2007). Neste estudo três diferentes métodos de fabricação foram utilizados (Compressão direta, pré-forma e prepreg), onde o método prepreg obteve as maiores propriedades mecânicas. O uso dessas fibras em forma descontínua e dispostas aleatoriamente em compósitos laminares produzidos a partir de pré-impregnados de resina epóxi não é relatada na literatura.

No contexto de propriedades mecânicas, a fibra de curauá apresenta resistência a tração superior (800-1400 MPa) em relação a outras fibras vegetais como o sisal e a juta (635 e 770 MPa) e módulo de elasticidade entre 20 a 30 GPa [25,26]. Por conter alta concentração de celulose em sua composição a fibra de curauá apresenta resistência mecânica elevada devido às ligações intermoleculares que constituem as fibrilas de celulose da sua estrutura. Do mesmo modo, devido à esta alta presença de celulose, a fibra pode não precisar de tratamento químico severo para melhorar sua interface para a fabricação de compósitos [13,45].

1.3.7 Interação Fibra Vegetal/ Matriz Polimérica

A interação entre os elementos de um material compósito está centralizada nas propriedades da interface entre eles, a qual deve promover uma boa transferência de tensão entre a matriz e o reforço. No entanto, os compósitos que envolvem o uso de fibras lignocelulósicas geralmente apresentam problemas de compatibilidade entre fibra/ matriz, o que pode resultar na diminuição das propriedades mecânicas. Para solucionar este problema, tratamentos químicos têm sido aplicados para melhorar as propriedades mecânicas e a adesão reforço/ matriz [26,45–47].

Diferentes modificações superficiais das fibras vegetais, como tratamento com soluções alcalinas, acetilação, silanização ou peróxido pode resultar na melhoria da resistência da fibra e adesão com a matriz polimérica [2]. Em meio aos tratamentos realizados nas fibras vegetais, o tratamento alcalino é um método químico comumente utilizado quando a aplicação é direcionada para reforçar polímeros termoplásticos e termorrígidos [45]. O tratamento alcalino, também conhecido como mercerização, é um dos tratamentos mais reconhecidos para as fibras vegetais. Soluções de KOH (hidróxido de potássio) ou NaOH (hidróxido de sódio) são usualmente usadas no processo de mercerização. Devido ao tratamento, a absorção de umidade

da fibra é diminuída pela modificação de uma das partes mais absorvedoras de água da fibra, que é a hemicelulose [48].

A importante mudança proporcionada pelo tratamento alcalino é a ruptura das ligações de hidrogênio na estrutura da fibra, aumentando assim sua rugosidade. Durante o tratamento alcalino, a estrutura física das fibras é alterada como resultado da ação do branqueamento alcalino, removendo certa quantidade de lignina, materiais cerosos e impurezas que recobrem sua superfície externa, despolimerizando a celulose amorfa através da remoção de grande parte da hemicelulose das fibras. Essa ação, geralmente leva à melhoria da ligação interfacial entre as fibras e a matriz [26,45–47]. Entretanto, uma das desvantagens do tratamento alcalino pode envolver os níveis mais altos de pH, o alto conteúdo superficial de águas residuais contaminadas e a degradação química e mecânica das fibras de celulose [48,49].

CAPÍTULO 2

ANÁLISE DE PARÂMETROS PARA CONFECCÃO DE PRÉ-IMPREGNADOS UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL 2³

2.1 INTRODUÇÃO

Um planejamento fatorial é definido como a seleção e arranjo de combinações em um experimento. Assim, qualquer investigação envolvendo múltiplos fatores pode ser essencial se usado o conceito, teoria e metodologia de ensaios fatoriais [50]. Neste capítulo foi proposto um planejamento fatorial 2³ que teve como objetivo a avaliação dos efeitos dos seguintes fatores: Agente de cura, tratamento e concentração de fibras, em algumas propriedades térmicas das amostras a fim de definir as melhores condições para preparação de laminados. A avaliação destes fatores tornou-se necessária uma vez que o processo de obtenção de pré-impregnados é pouco difundido na literatura, além disso o estudo dos efeitos da adição de fibras vegetais é essencial para avaliar possíveis alterações no processo de cura do pré-impregnado.

No planejamento fatorial empregado, primeiramente, foram definidos os fatores e as respostas de interesse. Os fatores utilizados no experimento foram do tipo quantitativo (quantidade de agente de cura e concentração de fibras) e qualitativo (tipo de tratamento das fibras). Como respostas de interesse foram estabelecidas a estabilidade térmica (T_{onset}), temperatura de transição vítrea (T_g) e extensão da cura (α_{cura}).

2.1.1 Análise térmica e extensão de cura de pré-impregnados/ compósitos

Uma variabilidade de técnicas experimentais tem sido utilizada para monitorar o comportamento térmico e as reações de cura dos sistemas termorrígidos, dos quais das mais utilizadas destaca-se a análise térmica (TGA e DSC). A análise termogravimétrica (TGA) é usada para caracterizar a decomposição e estabilidade térmica de materiais sob uma variedade de condições [51]. Na curva TG a temperatura onset (T_{onset}) representa a temperatura mais baixa na qual o início de uma mudança de massa pode ser detectado para um dado conjunto de condições experimentais. Muitas vezes algumas reações são sobrepostas nas curvas TG, para solucionar este problema a plotagem da curva da derivada da TG é uma alternativa. Na curva DTG, a mudança de massa em relação à temperatura é plotada em função da temperatura ou do tempo. Um pico na curva DTG ocorre quando a taxa de variação de massa é máxima. Os picos DTG são caracterizados pela temperatura máxima de pico (T_{pico}) [52].

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é um método de controle de qualidade que mede a energia de um material em análise absorvida (endotérmica) ou produzida (exotérmica) durante um ciclo de tempo e temperatura específico. Essa técnica pode ser usada para determinar se um polímero cura da mesma maneira, de lote para lote por exemplo. A curva DSC pode ser usada para mostrar a temperatura de transição vítrea (T_g) de um polímero ou estimar a entalpia envolvida em algum processo (ΔH) através da integração da área de determinado pico. Por meio da análise DSC também é possível obter o grau de cura (α_{cura}) e os parâmetros cinéticos de matrizes poliméricas [6].

Em uma análise DSC de uma matriz termorrígida o calor não confinado na reação de cura está diretamente relacionado ao grau de conversão medido em um estágio específico do processo de cura [53]. A maneira mais simples de quantificar a extensão da cura de uma amostra parcialmente reagida inclui medir no DSC qualquer calor exotérmico residual e compará-lo com o calor da reação medido em uma amostra completamente não reagida (recém formulada). A conversão ou extensão da reação α_{cura} pode ser calculada de acordo com a equação:

$$\alpha_{cura} = 1 - \frac{\Delta H_{res}}{\Delta H_{dyn}} \quad (1)$$

onde ΔH_{res} é o calor residual da reação medido a partir da amostra, e ΔH_{dyn} é o calor da reação medido por uma análise de uma amostra "fresca" não reagida do mesmo material [51].

2.2 METODOLOGIA

2.2.1 Materiais

Neste estudo inicial, foram utilizadas dois tipos de fibra, fibras de curauá *in natura* e tratadas com uma solução de 10% de KOH, residuais e originárias de um estudo realizado por Oliveira (2017) [54]. As fibras usadas por Oliveira (2017) foram cedidas pelo Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária (CEAPAC) e provenientes de Santarém – PA. Foi utilizado como matriz uma resina epóxi Araldite® LY 1564 juntamente com o agente de cura Ren® HY 150, ambos da marca *Huntsman Advanced Materials*.

2.2.2 Planejamento Fatorial 2³

Um planejamento fatorial completo 2³ foi realizado afim de se avaliar a influência de determinados fatores no processo de obtenção dos prepregs, bem como a escolha da melhor metodologia a ser empregada para a confecção de laminados. No planejamento fatorial foram variados 3 fatores em 2 níveis. O estudo foi realizado com a finalidade de se conhecer a

temperatura de estabilidade térmica (T_{onset}) e transição vítrea (T_g), além do grau de cura dos preregs variando a concentração do agente de cura na matriz, porcentagem e tratamento superficial das fibras. No planejamento fatorial completo foram realizados $2^3 = 8$ ensaios, entretanto, como o experimento foi feito em duplicada, foram realizados 16 experimentos. Utilizou-se concentrações de 10 e 12 phr para o agente de cura; 15% e 20% em massa de fibras presentes no prepeg; e *in natura* e KOH como tipo de tratamento superficial das fibras. O planejamento fatorial completo com sua matriz de planejamento é apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Matriz de planejamento fatorial 2^3 .

Fatores	Fibra (%)	Tratamento	Agente de cura (phr)	Amostra
-	15	<i>in natura</i>	10	<i>in natura</i> 15% 10phr
+	20	<i>in natura</i>	10	<i>in natura</i> 20% 10phr
-	15	KOH	10	KOH 15% 10phr
+	20	KOH	10	KOH 20% 10phr
-	15	<i>in natura</i>	12	<i>in natura</i> 15% 12phr
+	20	<i>in natura</i>	12	<i>in natura</i> 20% 12phr
-	15	KOH	12	KOH 15% 12phr
+	20	KOH	12	KOH 20% 12phr

Com o objetivo de aumentar a eficiência das análises e evitar resultados tendenciosos, a realização dos 16 experimentos para a obtenção dos preregs foi realizada de forma aleatória e calculada com auxílio do website *www.random.org*. A partir dos dados obtidos nos ensaios de TGA e DSC pode-se calcular os efeitos dos três fatores, das quatro interações entre os fatores e a média, assim, em cada cálculo foram utilizados todos os resultados obtidos. Finalmente, afim de se determinar se os efeitos foram significativos, com 95% de confiança, multiplicou-se o valor do número de graus de liberdade do teste ($t_8 = 2,306$) pelo erro. Portanto, pode-se encontrar o valor mínimo que cada efeito deve apresentar para ser considerado significativo.

Os resultados experimentais definitivos de cada análise foram processados pelo Software *Microsoft Excel*, no qual foram implementadas equações do Planejamento Fatorial 2^3 para cálculo dos efeitos e erros experimentais. Através do planejamento fatorial foi possível avaliar estatisticamente as relações das variáveis investigadas e as interações entre elas, além de permitir a construção do gráfico de Pareto para identificar a influência dos fatores.

2.2.3 Preparação das Amostras

Inicialmente, as fibras de curauá *in natura* ou tratadas com KOH foram cortadas em comprimentos de 4 a 6 cm e desfibriladas com o auxílio de um moinho analítico da marca *Quimis*. Afim de remover a umidade, as fibras foram secas em estufa a 80 °C durante 3 h. Após secagem, as fibras foram organizadas na forma de mantas com dimensões de 80 x 40 mm com fração de fibras de 15% e 20% em massa em relação a massa total do prepreg.

A solução da matriz foi preparada à temperatura ambiente misturando quantidades apropriadas de monômero epóxi DGEBA e um endurecedor já fornecido pelo fabricante. As diferentes proporções utilizadas foram ordenadas de acordo com a quantidade de agente de cura por cem partes de resina (phr) em massa. As razões utilizadas para produzir as amostras foram 10 e 12 phr e correspondem à composição estequiométrica. No processo de impregnação, a manta de fibras conforme fração de massa (15% ou 20%) foi impregnada com a solução de epóxi usando um processo de laminação manual. Os pré-impregnados foram mantidos à temperatura ambiente por 38 h. Em seguida, para retardar o processo de cura da resina, os prepregs foram armazenados em um refrigerador a uma temperatura de -18 °C para posterior análise. Afim de avaliar o efeito das fibras sobre os prepregs, o mesmo processo foi aplicado a amostra da matriz pura com a adição do agente de cura.

2.2.4 Análise Térmica (TGA/DSC)

Ensaio de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizados em um equipamento SDT Q600 (TA Instruments, EUA) simultaneamente. Amostras provenientes de cada experimento e da matriz pura foram descongeladas durante 2 h em temperatura ambiente. Em seguida, amostras com $12 \pm 0,5$ mg foram depositadas em cadinho de alumina e selado com tampa. As análises foram realizadas sob uma taxa de aquecimento de 5 °C/min entre temperatura ambiente até 300 °C sob uma atmosfera de nitrogênio com um fluxo de gás de 50 mL/min. As análises foram realizadas em duplicata.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Caracterização Térmica (TGA e DSC)

Essa caracterização permitiu avaliar a influência de fatores como agente de cura, tratamento e concentração de fibras nas propriedades térmicas das amostras de prepregs. As curvas TG-DTG dos prepregs de fibras de curauá/epóxi são apresentadas na Figura 2.1.

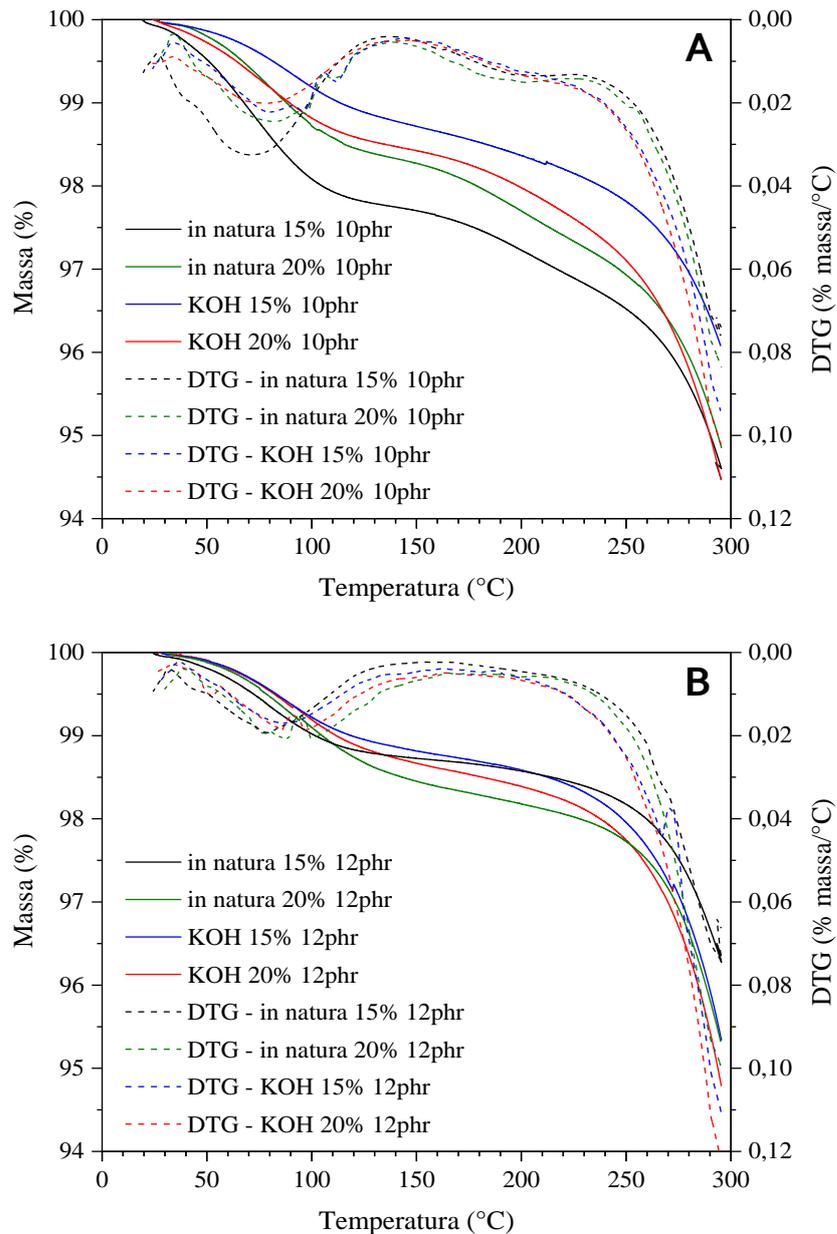


Figura 2.1 – Curvas TG-DTG dos pré-impregnados de acordo com a metodologia de obtenção e divididas em dois grupos conforme formulação da matriz utilizada, sendo: 10phr (a) e 12phr (b).

Os dados de perda de massa dos pré-impregnados foram extraídos das curvas TG - DTG e estão apresentados na Tabela 2.2. De acordo com a análise das curvas DTG, pode-se notar que a primeira perda de massa ocorre entre 40 e 140 °C, o que pode estar relacionado à volatilização da água presente nas fibras [55] e a eliminação de moléculas de baixo peso molecular presentes no conjunto da matriz de epóxi [56].

Em meio a todas as metodologias testadas, o prepreg *in natura* 20% 12 phr apresentou a maior estabilidade térmica, sendo a temperatura T_{onset} registrada em 260,1 °C. A maior estabilidade térmica dos compósitos com 12 phr de agente de cura está ligada a uma boa adesão

e proteção das fibras pela matriz, visto que quanto maior o grau de cura (densidade das ligações *crosslinking*) da matriz, maior foi a temperatura T_{onset} conforme apresentado na Tabela 2.2 [57].

Tabela 2.2 – Dados TGA dos pré-impregnados de acordo com a metodologia de obtenção.

Amostra	Prepreg	$T_{pico\ evaporação}$ (°C)	Umidade (%)	T_{onset} (°C)	Perda de massa em 300 °C (%)
1	<i>in natura</i> 15% 10phr	75,3	2,46	242,5	5,5
2	<i>in natura</i> 20% 10phr	84,5	1,67	245,8	5,2
3	KOH 15% 10phr	81,6	1,54	243,5	5,3
4	KOH 20% 10phr	93,2	1,71	246,8	6,7
5	<i>in natura</i> 15% 12phr	92,7	1,22	252,1	3,7
6	<i>in natura</i> 20% 12phr	94,2	1,40	260,1	4,7
7	KOH 15% 12phr	91,8	1,13	253,8	4,7
8	KOH 20% 12phr	91,5	1,27	254,1	5,2

As amostras apresentaram de forma geral uma boa estabilidade térmica até 260 °C e a perda de massa no fim das análises (300 °C) ficou em torno de 5,1%. Um estudo realizado por Xu *et al.* (2018) também constatou que a estabilidade térmica de compósitos de epóxi reforçados com fibras vegetais de cânhamo foi melhorada com o aumento de fibras na resina epóxi, onde, as temperaturas T_{onset} dos compósitos foram ligeiramente melhoradas de 194,5 °C para 208,3 °C e de 246,7 °C para 319,2 °C com o aumento do teor de fibras em até 10% em peso. O prepreg *in natura* 20% 12phr apresentou a menor perda de massa (4,7%), enquanto no prepreg KOH 20% 10phr foi registrada a maior degradação entre todas as amostras. Os efeitos do tratamento alcalino aplicado às fibras, bem como a concentração de fibras utilizadas em cada experimento sobre as propriedades térmicas dos prepregs serão discutidos ao longo deste trabalho.

Com o objetivo de se verificar a extensão da cura (α_{cura}) e a temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz, as amostras de cada formulação da matriz (10 e 12 phr) foram analisadas por DSC nas mesmas condições, mas em diferentes momentos. A matriz não curada foi analisada na forma líquida, logo após ao seu processo de formulação (0 h). A matriz parcialmente curada foi analisada após o seu período de congelamento, conforme descrito na seção experimental 2.2.4. A Figura 2.2 apresenta as curvas DSC das formulações da matriz analisadas a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. O processo de cura da resina epóxi pode ocorrer à temperatura ambiente ou após a adição de algum endurecedor e amplificada com a adição de calor, uma vez que a cura é um evento exotérmico [30].

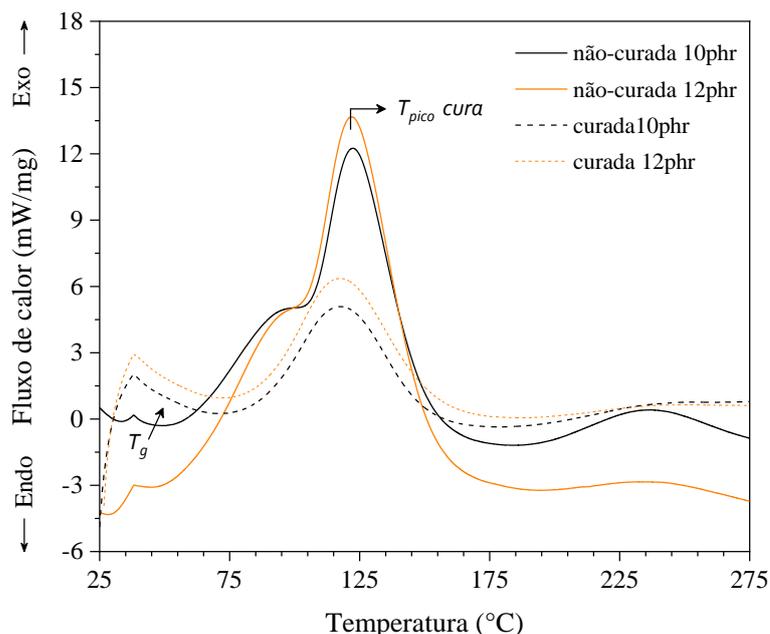


Figura 2.2 – Curvas DSC da matriz não-curada e curada para cada concentração de agente de cura.

Os valores descritos na Tabela 2.3 foram obtidos a partir das curvas DSC de cada amostra. Por convenção, a temperatura de transição vítrea é tomada como o desvio de linha base onde, o polímero sofre uma alteração positiva no seu calor específico, isto é, a direção da alteração da curva é endotérmica [51,59]. Nas amostras testadas, esse desvio de linha foi registrado após o primeiro pico exotérmico. Os valores de temperatura e entalpia de pico envolvidos no processo de cura foram extraídos da região de cura, 72–168 °C para matriz curada e 48–180 °C para a não-curada. O grau de cura foi calculado a partir das entalpias residuais (ΔH_{res}) e utilizando a equação 1.

Tabela 2.3 – Dados DSC da matriz de acordo com o estágio de cura.

Amostra	T_g (°C)	T_{pico} cura (°C)	ΔH (J/g)	α_{cura} (%)
não-curada 10phr	43,0	122,4	343,4	0
não-curada 12phr	42,1	121,9	477,4	0
curada 10phr	53,8	118,0	189,1	44,93
curada 12phr	54,9	117,9	204,8	57,10

Como pode ser observado na Tabela 2.3, a temperatura de transição vítrea subiu conforme o grau de cura das amostras aumentou. A matriz não-curada apresentou T_g mais baixa, aproximadamente 42 °C, enquanto na matriz curada esta temperatura foi de 56 °C. Isto pode ser explicado pelo fato da temperatura de transição vítrea de um polímero termorrígido depender da densidade das ligações *crosslinking*, do número de extremidades livres da cadeia

e da rigidez dos segmentos poliméricos. Desta forma, a temperatura T_g em sistemas reticulados aumenta linearmente com a concentração de ligações cruzadas [51].

A temperatura de pico de cura das amostras permaneceu por volta de 122 e 118 °C para as matrizes não curadas e curadas respectivamente. Na análise de cura através da técnica de DSC, a extensão final da cura incompleta pode ser estimada dividindo-se a produção de calor isotérmico do estágio de cura pela entalpia total obtida nas corridas dinâmicas (não-isotérmicas) de uma amostra não reagida [60]. O grau de cura da matriz de 12 phr (57,1%) foi elevado devido à maior presença de endurecedores na solução, aumentando a rigidez e o número de reticulações do sistema. A amostra com 10 phr apresentou baixa extensão de cura (44,9%), o que pode ser problemático para fixar as fibras de reforço do pré-impregnado na matriz. Segundo Xu *et al.* (2009) os agentes de cura promovem ou controlam a reação de cura da resina epóxi, onde, mudanças irreversíveis na resina são geradas, visto que, a cinética de cura e T_g de resinas epóxi são dependente da estrutura molecular e da concentração dos agentes de cura.

Os prepgs de curauá/epóxi foram submetidos a análise de DSC afim de se avaliar a influência das três variáveis de composição na temperatura de transição vítrea (T_g) e nas propriedades de cura do compósito. A Figura 2.3 apresenta as curvas de fluxo de calor obtidas das corridas dinâmicas das amostras de pré-impregnados.

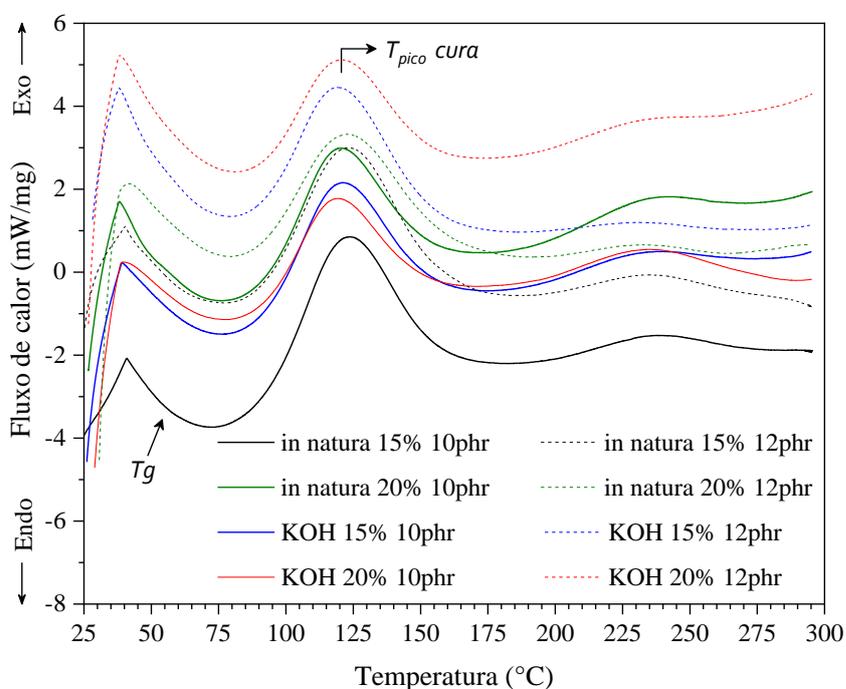


Figura 2.3 – Curvas DSC dos pré-impregnados de acordo com a metodologia de obtenção.

Na Figura 2.3 é possível observar que a temperatura de transição vítrea é registrada no desvio de linha base após o primeiro pico exotérmico. O segundo pico é devido

ao processo principal de cura da resina epóxi, seguido por um terceiro e menor pico exotérmico atribuído a reações cruzadas, como homopolimerização e esterificação de grupos epóxi [27]. As curvas apresentadas na Figura 2.3 apresentaram o mesmo comportamento e a temperatura T_g foi registrada principalmente a uma faixa de temperatura entre 55 a 62 °C.

De acordo com a Tabela 2.4, as amostras de pré-impregnados com a maior quantidade de agente de cura (12 phr) apresentaram a T_g cerca de 5 °C mais alta em relação aos pré-impregnados com matriz de 10 phr. Como mencionado anteriormente este aumento na T_g depende intrinsecamente da densidade, do número de extremidades livres da cadeia e da rigidez dos segmentos poliméricos (*crosslinking*) [51]. Assim, quanto maior a concentração de agente de cura na matriz, maior será o grau de cura e consequentemente maior será a T_g .

Tabela 2.4 – Dados DSC dos pré-impregnados de acordo com a metodologia de obtenção.

Amostra	Prepreg	T_g (°C)	T_{pico} cura (°C)	ΔH (J/g)	α_{cura} (%)
1	<i>in natura</i> 15% 10phr	55,6	119,7	153,8	36,63
2	<i>in natura</i> 20% 10phr	55,8	119,6	113,8	56,80
3	KOH 15% 10phr	60,7	119,6	128,4	47,17
4	KOH 20% 10phr	61,6	118,1	105,2	57,46
5	<i>in natura</i> 15% 12phr	60,2	120,7	147,5	55,95
6	<i>in natura</i> 20% 12phr	62,8	122,9	112,9	68,02
7	KOH 15% 12phr	59,6	119,9	122,3	63,59
8	KOH 20% 12phr	60,1	120,3	94,05	72,65

Os valores da temperatura de pico (T_{pico} cura) e entalpia envolvida no processo de cura (ΔH) foram extraídos da região de cura dos pré-impregnados, entre ~75 – 175 °C. A temperatura de pico do processo de cura se manteve constante para todas as amostras em ~120 °C. As amostras provenientes da composição onde utilizou-se agente de cura de 10 phr apresentaram valores de ΔH superiores a composição com 12 phr. O mesmo comportamento foi registrado nas variáveis da concentração de fibras (15%) e para o tratamento (*in natura*).

A extensão de cura das amostras foi calculada por meio da Eq. 1 e utilizando a entalpia de cura (ΔH_{dyn}) da matriz não reagida, ou seja, apenas da formulação resina epóxi/agente de cura antes de iniciado o processo de cura. De acordo com a extensão da cura dos prepregs apresentadas na Tabela 2.4, as amostras contendo 12 phr de agente de cura na matriz apresentaram grau de cura cerca de 15 a 19% maior do que a matriz com 10 phr. Como para a matriz pura esse aumento na extensão da cura está relacionado à maior presença de agente de

cura na solução, o que proporciona conseqüentemente uma maior densidade de reticulações do sistema. Segundo Jiang *et al.* (2015) a extensão da cura do prepreg influencia diretamente o processo de fabricação do componente final e é uma etapa determinante na preparação de compósitos termofixos reforçados com fibra.

2.3.2 Avaliação dos Fatores através do Planejamento Experimental 2³

A Tabela 2.5 apresentada as temperaturas de estabilidade térmica (T_{onset}) de cada grupo de amostras, realizadas em duplicada, bem como sua média e desvio padrão. Os efeitos calculados apresentaram valor do erro experimental de 1,888, este erro, multiplicado por 2,306 para 95% de confiança estabelece 4,355 como valor mínimo para que os efeitos sejam considerados significativos estatisticamente.

Tabela 2.5 – Temperaturas médias da estabilidade térmica (T_{onset}) dos pré-impregnados para verificação da influência dos fatores investigados.

Amostra	Prepreg	T_{onset} (°C)	Média (°C)	Desvio padrão
1	<i>in natura</i> 15% 10phr	242,52	245,34	± 1,41
2	<i>in natura</i> 20% 10phr	245,88	247,50	± 0,81
3	KOH 15% 10phr	243,51	250,22	± 3,36
4	KOH 20% 10phr	246,82	245,87	± 0,47
5	<i>in natura</i> 15% 12phr	252,15	253,61	± 0,73
6	<i>in natura</i> 20% 12phr	260,17	254,35	± 2,91
7	KOH 15% 12phr	253,83	249,20	± 2,32
8	KOH 20% 12phr	254,12	254,54	± 0,21

O Gráfico de Pareto da Figura 2.4 para as temperaturas T_{onset} , apresenta a influência dos fatores analisados de forma unificada onde, a linha vermelha no gráfico representa o limite de significância de 95%. Desta forma a variação da T_{onset} , é considerada significativa onde o efeito padronizado ultrapassa a linha vermelha (28,3%). A tabela apresentada na Figura 2.4 expõe os fatores avaliados e seus respectivos efeitos. Os valores negativos destes efeitos indicam que houve redução na T_{onset} , os valores positivos conseqüentemente indicam aumento da temperatura de estabilidade térmica.

A análise dos efeitos indicou que o agente de cura é o único fator que apresenta influência significativa sobre a T_{onset} . Como observado no item 2.3.1, os prepregs onde foi aplicado a concentração de agente de cura na matriz de 12 phr obtiveram valores para a temperatura onset superiores em relação a matriz com 10 phr. Este efeito pode ser comprovado

se observamos o grau de cura das amostras analisadas. Os prepregs com concentração de 12 phr em agente de cura na formulação da matriz apresentaram grau de cura (α_{cura}) superior (~15%) em relação aos demais compósitos. Conforme discutido por diversos autores, à medida que ocorre o aumento do grau de cura da formulação da matriz de resina epóxi, a rigidez desta matriz também é elevada, e conseqüentemente implica no aumento da estabilidade térmica do compósito [51,63,64].

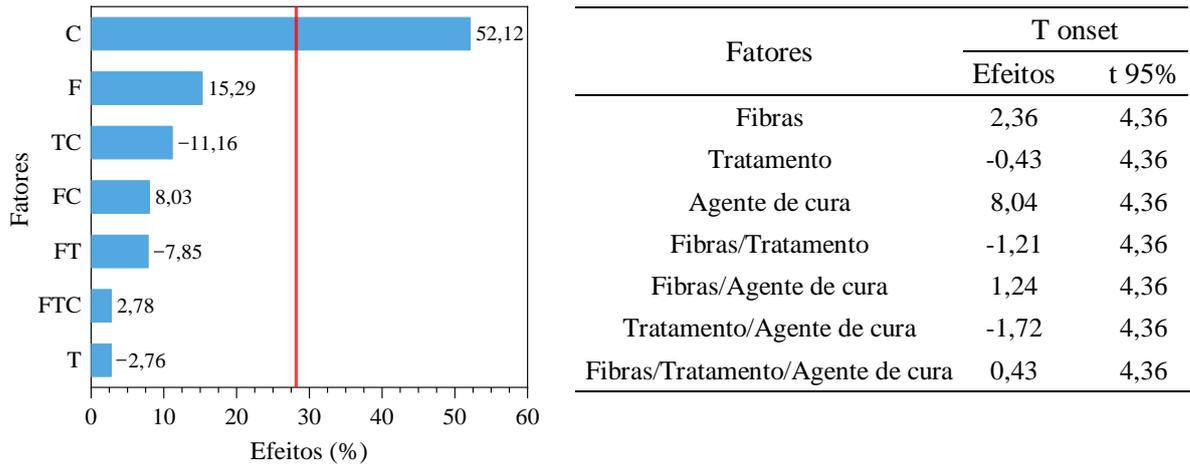


Figura 2.4 – Efeito Pareto das temperaturas médias da estabilidade térmica e tabela com valores dos efeitos e respectivas interações.

Na Tabela 2.6 é possível observar as temperaturas de transição vítrea (T_g) de cada grupo de amostras, bem como sua média e desvio padrão. Os efeitos calculados apresentaram valor do erro experimental de 0,623, este erro, multiplicado por 2,306 para 95% de confiança estabelece 1,437 como valor mínimo para que os efeitos sejam considerados significativos estatisticamente.

Tabela 2.6 – T_g 's médias dos pré-impregnados para verificação da influência dos fatores investigados.

Amostra	Prepreg	T_g (°C)	Média (°C)	Desvio padrão
1	<i>in natura</i> 15% 10phr	55,64	55,86	± 0,11
2	<i>in natura</i> 20% 10phr	55,78	56,14	± 0,18
3	KOH 15% 10phr	60,74	59,57	± 0,59
4	KOH 20% 10phr	61,57	59,71	± 0,93
5	<i>in natura</i> 15% 12phr	60,24	59,61	± 0,32
6	<i>in natura</i> 20% 12phr	62,85	60,30	± 1,28
7	KOH 15% 12phr	59,60	60,32	± 0,36
8	KOH 20% 12phr	60,13	60,07	± 0,03

O Gráfico de Pareto para as T_g 's é apresentado na Figura 2.5. Considerando o limite de significância de 95%, a variação da T_g é dada como influente onde o efeito padronizado ultrapassa a linha vermelha (17%). Na tabela apresentada na Figura 2.5 é possível observar os fatores avaliados e seus respectivos efeitos. Os valores negativos destes efeitos indicam que houve redução na T_g , os valores positivos consequentemente indicam aumento da temperatura de transição vítrea.

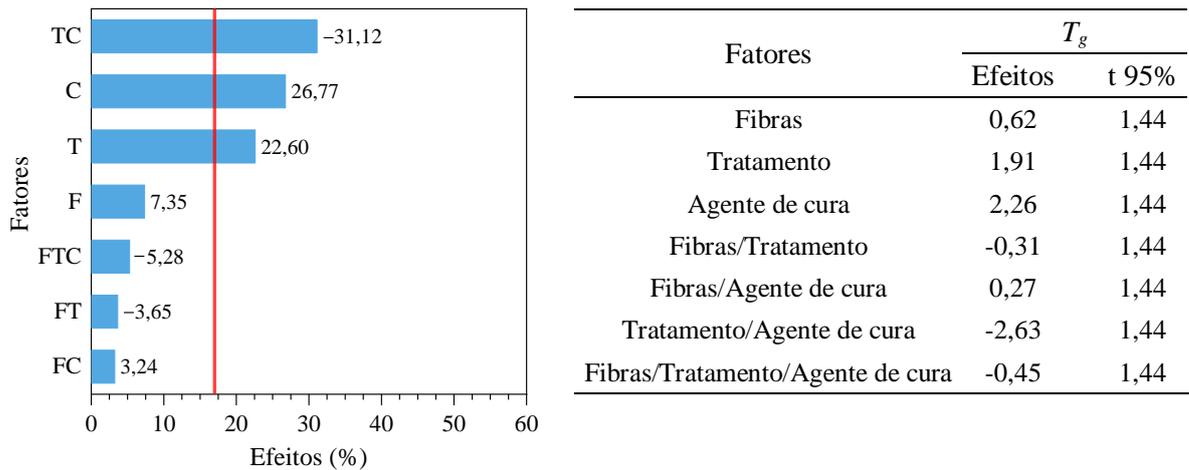


Figura 2.5 – Efeito Pareto das T_g 's médias e tabela com valores dos efeitos e respectivas interações.

A análise dos efeitos indicou que o agente de cura, o tratamento e a interação entre estes fatores apresentam influência significativa sobre a T_g dos preregs. Como observado no item 2.3.2.1, visando o fator agente de cura, as maiores temperaturas de transição vítrea foram registradas para os de pré-impregnados com a maior concentração de agente de cura na matriz (12 phr). Este acréscimo na T_g deve-se ao aumento das ligações *crosslinking* e do grau de cura conforme discutido anteriormente. Do mesmo modo, observando o fator tratamento, as amostras onde foram empregadas as fibras tratadas com a solução de 10% de KOH apresentaram em média T_g elevada em relação aos preregs onde foram utilizadas as fibras *in natura*. O tratamento alcalino de KOH aplicado nas fibras diminui a quantidade de extrativos presentes em seu exterior e eleva sua rugosidade superficial, aumentando a adesão entre fibra e matriz, o que influenciou o grau de cura conforme observado na Tabela 2.4 e consequentemente aumento em média da T_g [65–67].

Embora a interação entre os fatores Agente de cura e Tratamento represente 31,1% de todos os efeitos, essa combinação deu-se de forma negativa conforme observado na tabela presente na Figura 2.5. Portanto, é possível afirmar que a combinação entre esses fatores não implica em melhores resultados relacionados a T_g , por isso a avaliação destes fatores em mais

níveis, em especial do fator Tratamento, é fundamental para a avaliação da sua real influência na temperatura de transição vítrea dos prepregs.

Na Tabela 2.7 são apresentados os graus de cura de cada grupo de amostras, bem como sua média e desvio padrão. Os efeitos calculados apresentaram valor do erro experimental de 0,740, este erro, multiplicado por 2,306 para 95% de confiança estabelece 1,707 como valor mínimo para que os efeitos sejam considerados significativos estatisticamente.

Tabela 2.7 – Graus de cura médios dos pré-impregnados para verificação da influência dos fatores investigados.

Amostra	Prepreg	α_{cura} (%)	Média (%)	Desvio padrão
1	<i>in natura</i> 15% 10phr	36,55	36,72	± 0,08
2	<i>in natura</i> 20% 10phr	57,13	56,47	± 0,33
3	KOH 15% 10phr	47,03	47,32	± 0,14
4	KOH 20% 10phr	59,15	55,78	± 1,69
5	<i>in natura</i> 15% 12phr	56,23	55,67	± 0,28
6	<i>in natura</i> 20% 12phr	67,66	68,38	± 0,36
7	KOH 15% 12phr	63,71	63,47	± 0,12
8	KOH 20% 12phr	73,73	71,57	± 1,08

O Gráfico de Pareto da Figura 2.6 com os valores dos graus de cura, apresenta a influência dos fatores analisados de forma unificada, sendo a linha vermelha no gráfico o limite de significância de 95%. Desta forma a variação do grau de cura, é considerada significativa onde o efeito padronizado ultrapassa a linha vermelha em 4,1%. A tabela apresentada na Figura 2.6 aponta os fatores avaliados e seus respectivos efeitos. Os valores negativos destes efeitos indicam que houve redução da cura, os valores positivos consequentemente indicam aumento da extensão de cura dos prepregs.

A análise dos efeitos indicou que o agente de cura, a concentração de fibras e o Tratamento, bem como a interação entre Fibra/Tratamento e Fibra/Agente de cura são os fatores que apresentam influência significativa sobre o nível de cura dos pré-impregnados. A influência do fator agente de cura sobre o efeito grau de cura esta intrinsecamente ligada a formulação da matriz a base de resina epóxi em materiais termorrígidos. Conforme apontado na Tabela 2.7 os prepregs onde foram empregados a concentração de 12 phr na formulação da matriz apresentaram o maior grau de cura dentre as amostras. No processo de cura da resina em temperatura ambiente, o agente de cura é o fator responsável por controlar o tempo necessário para que a formulação se torne um material solido e rígido. Desta forma, a maior concentração

de agente de cura implica em um aumento da extensão da cura da resina, visto que, todas as amostras foram analisadas no mesmo estágio de cura (38 h).

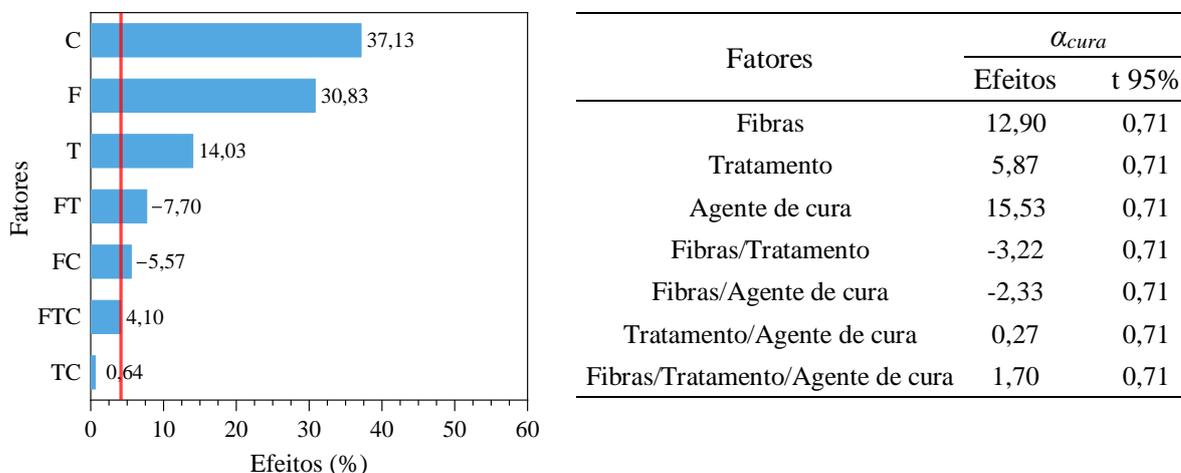


Figura 2.6 – Efeito Pareto dos graus de cura médios e tabela com valores dos efeitos e respectivas interações.

A concentração de Fibras presentes nas amostras também se mostrou significativa na extensão da cura dos preregs, representando 30,8% dos efeitos. Os pré-impregnados com concentração de 20% em massa de fibras apresentaram em média 10% a mais de cura do que aquelas onde foi aplicado a concentração de 15% de reforço, sendo este aumento da cura ocasionado pela alta presença de fibras na matriz.

Conforme discutido anteriormente para a temperatura onset e T_g , o fator tratamento também se apresentou de forma significativa sobre a extensão de cura dos preregs. De acordo com a Tabela 2.7 as amostras onde se aplicou as fibras tratadas houve um aumento expressivo na cura, aumento este ocasionado pela boa aderência entre reforço/matriz proporcionada pelo tratamento alcalino. Ainda que a interação entre os fatores Fibras/Tratamento e Fibras/Agente de cura represente respectivamente 7,7% e 5,6% de todos os efeitos, essa combinação deu-se de forma negativa conforme observado na tabela da Figura 2.6. Deste modo, é possível afirmar que a combinação entre esses fatores não implica em melhores efeitos relacionados ao grau de cura das amostras. No caso do fator Fibras por exemplo, o nível 15% de concentração não proporcionou resultados satisfatórios em relação a cura dos preregs, fazendo com que a combinação desses fatores se manifestasse de forma negativa.

2.4 CONCLUSÕES

A avaliação dos efeitos dos fatores propostos (Agente de cura, tratamento e concentração de fibras) sobre a propriedades térmicas dos pré-impregnados foi possível graças

a aplicação de um planejamento fatorial completo 2³. Os fatores empregados bem como suas interações apresentaram níveis de significância diferentes de acordo com a resposta de interesse.

Na análise termogravimétrica esta avaliação indicou que o Agente de cura foi o único fator significativo para a temperatura onset das amostras, representando 52,1%. Em relação a resposta de interesse temperatura de transição vítrea, foram estatisticamente significativos os fatores Agente de cura (26,8%) e Tratamento (22,6%) bem como sua interação. Os fatores que apresentaram efeitos positivos a respeito da extensão de cura dos preregs foram: Agente de cura, Fibras e Tratamento, representando respectivamente 37,1, 30,8 e 14% de significância. Em todos os casos, 12 phr para o Agente de cura foi o nível que apresentou as maiores temperaturas onset e T_g dos preregs bem como o maior grau de cura. No fator Fibras o nível 20% de concentração também apresentou os melhores resultados. Além das propriedades térmicas avaliadas, diversos estudos comprovam que a maior concentração de fibras (entre 20 a 30%) eleva as propriedades mecânicas deste tipo de material. Por último, apesar do fator Tratamento ter proporcionado efeitos positivos na maior parte dos casos, a aplicação de mais níveis é necessária para avaliar sua real influência sobre as propriedades térmicas estudadas, visto que a interação deste fator com os demais resultou em efeitos negativos.

Desta forma pode-se concluir que de acordo com as respostas de interesse estudadas os fatores empregados e suas interações apresentam efeitos positivos e negativos. Os níveis classificados como positivos foram destacados e selecionados para compor a metodologia final de obtenção dos preregs. Assim, a metodologia proposta para a obtenção dos pré-impregnados é composta por 12 phr de agente de cura na formulação da matriz e 20% de massa de fibras como reforço.

CAPÍTULO 3

TRATAMENTO DAS FIBRAS DE CURAUÁ E OBTENÇÃO DOS PRÉ-IMPREGNADOS

3.1 INTRODUÇÃO

Os tratamentos que utilizam soluções alcalinas a base de hidróxido de sódio (NaOH) e potássio (KOH) têm sido aplicados por várias pesquisas para melhorar as propriedades mecânicas e a adesão fibra/matriz de plásticos reforçados com fibras vegetais [26,45,47,65,68]. Os tratamentos químicos aplicados nas fibras tiveram como objetivo elevar a rugosidade superficial e aprimorar a compatibilidade fibra/matriz no processamento dos pré-impregnados.

Diversas técnicas experimentais tem sido utilizadas para monitorar as reações de cura de sistemas termorrígidos (sistema matricial mais comumente empregado em materiais pré-impregnados), dentre elas destaca-se a análise térmica [69]. A partir desta técnica é possível encontrar o desempenho térmico dos compósitos poliméricos, assim como a temperatura de transição vítrea (T_g), grau de cura (α_{cura}) e parâmetros cinéticos das matrizes termorrígidas. Entre outras técnicas, a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para identificar e caracterizar os componentes orgânicos presentes nas fibras e nos pré-impregnados. As recompensas do uso dessas técnicas de monitoramento suportam o conhecimento do comportamento polimérico desses materiais, apoiando o controle do processo de obtenção a ser utilizado, o que por sua vez, impacta nas propriedades mecânicas e nas características morfológicas do produto final [70].

O objetivo desde capítulo foi investigar por análise térmica a influência de dois tratamentos químicos aplicados as fibras de curauá nas propriedades morfológicas e térmicas das fibras, bem como a influência das fibras tratadas no comportamento térmico, dinâmico-mecânico e nos parâmetros cinéticos de um pré-impregnado de fibras de curauá/epóxi.

3.1.1 Cinética de cura de pré-impregnados

No processo de cura de polímeros termorrígidos, diferentes tempos e temperaturas de cura podem afetar extensivamente suas propriedades mecânicas. O mecanismo e taxa de cura de compósitos a base de sistemas epóxi têm sido amplamente estudados, uma vez que esse conhecimento exaustivo de ambas características pode facilitar significativamente o controle da reação para obtenção de um compósito com propriedades adequadas. A manipulação do

processo de reação permite o uso mais eficiente de matérias-primas e recursos, reduz o consumo desnecessário de energia e produz produtos com propriedades químicas e físicas elevadas [63].

Os parâmetros da cinética de cura para os pré-impregnados à base de resina epóxi são monitorados de forma eficiente através dos dados obtidos pela técnica de calorimetria exploratória diferencial isotérmica ou dinâmica [71]. O método dinâmico é uma metodologia mais precisa para calcular a cinética de cura de pré-impregnados. Neste método, os dados cinéticos podem ser obtidos em um período de tempo relativamente curto, o que pode torná-lo muito atraente. Por outro lado, o método isotérmico pode levar a erros experimentais, pois geralmente gera a desestabilização do fluxo de calor do DSC na origem da medida de cura [72]. Os estudos cinéticos são essencialmente determinados pela equação fundamental que governa a taxa de reação e podem ser expressos em função da temperatura (T) e da extensão da conversão (α) como segue:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Onde $k(T)$ é a constante de taxa, t é o tempo e $f(\alpha)$ é o modelo de reação. Para curas de sistemas epóxi, $f(\alpha)$ é usualmente tomado na forma de $(1 - \alpha)^n$ para a ordem n th ou ordem $\alpha_m(1 - \alpha)^n$ para reação auto catalítica; onde: α é o grau de conversão, n e m são as ordens da reação [71–74]. A dependência da temperatura em relação a constante de taxa é apresentada substituindo $k(T)$ pela equação de Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

Onde A é o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, e R é a constante de gás ideal. Quando uma taxa constante é usada para aquecer a amostra, a dependência temporal mostrada na Eq. (3) é excluída através da transformação simples:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Onde $\beta = dT/dt$ é a taxa de aquecimento. Utilizada tanto para condições isotérmicas como não isotérmicas, a extensão da conversão (α) é geralmente obtida dividindo-se o calor parcial ΔH_p que evolui à temperatura T pelo calor total ΔH_0 produzido durante toda a reação, o que resulta:

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_0} \quad (5)$$

Os parâmetros cinéticos estimados a partir de dados DSC não isotérmicos são comumente diferentes daqueles avaliados a partir de investigações isotérmicas [75]. O método

não isotérmico é uma medida mais precisa para calcular a cinética de cura de pré-impregnados. Neste método, os dados cinéticos podem ser obtidos em um período de tempo relativamente curto, o que pode torná-lo muito atraente. Por outro lado, o método isotérmico pode levar a erros experimentais, pois geralmente gera a desestabilização do fluxo de calor do DSC na origem da medida de cura [72].

Em geral, os parâmetros cinéticos A e Ea estimados experimentalmente são funções dos parâmetros cinéticos fundamentais de cada etapa individual. Para sistemas baseados em resinas epóxi, portanto, é correto chamá-los de parâmetros cinéticos efetivos. Como a influência de cada etapa individual varia com a extensão da conversão e da temperatura, a energia de ativação real possivelmente também varia intensamente com esses fatores. Em contraste, no método isoconversional a energia de ativação é calculada em uma dada função de conversão [73].

A análise cinética pelos métodos isoconversionais apareceu quase simultaneamente na década de 1960. As abordagens propostas por Friedman (1964), Ozawa (1965) ou Flynn e Wall (1966) permitem revelar a dependência energética da ativação da extensão da conversão e da temperatura [76–79].

O método isoconversional é estabelecido no princípio isoconversional, que afirma que tanto o fator pré-exponencial quanto a energia de ativação são funções do grau de cura e o modelo de reação $f(\alpha)$, como definido na Eq. (2), não depende da taxa de aquecimento ou da temperatura [76,80]. A abordagem afirma que a taxa de reação em um grau constante de conversão é apenas uma função da temperatura como segue:

$$\left[\frac{\partial \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (6)$$

O subscrito α indica valores isoconversionais. A Eq. (6) segue da Eq. (3) onde a dependência da taxa isoconversional da temperatura pode ser utilizada sem assumir ou determinar qualquer forma particular de modelo de reação para avaliar os valores isoconversionais da energia de ativação (Ea). Além disso, o método isoconversional pode ser aplicado para avaliar reações químicas simples e complexas [71,74,76,81].

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Materiais

Este estudo teve como objeto de trabalho fibras de curauá utilizadas no capítulo 2, cedidas pelo Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária (CEAPAC) e provenientes de

Santarém – PA. As fibras foram disponibilizadas na forma *in natura* e com um comprimento aproximado de 80 cm. Como matriz polimérica, foi utilizado o conjunto resina/agente de cura descrito no item 2.2.1.

3.2.2 Tratamento Superficial das Fibras de Curauá

Primeiramente, as fibras de curauá foram penteadas e cortadas com um comprimento de 4-6 cm (Figura 3.1a), armazenadas em temperatura ambiente e protegidas da umidade. As fibras foram utilizadas na forma *in natura* ou tratada por dois tratamentos químicos baseados em estudos anteriores [54,82,83].

Fibras *in natura*: As fibras cortadas foram desfibriladas em um moinho analítico da marca *Quimis* e escovadas com o auxílio de rasqueadeiras para a retirada de possíveis nós (Figura 3.1b). Em seguida as fibras foram secas em estufa por 3 h a 80 °C.

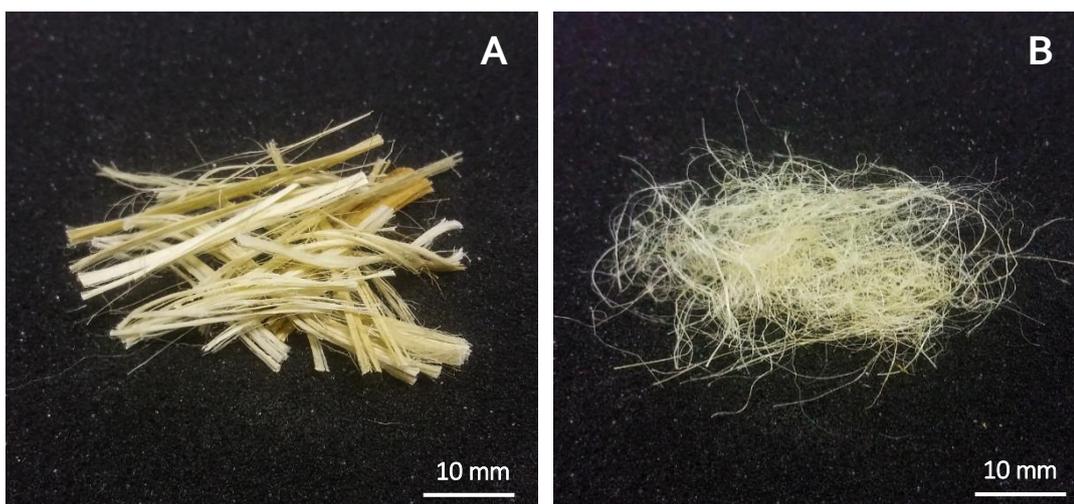


Figura 3.1 – Fibras de curauá *in natura* cortadas (a) e desfibriladas (b).

Fibras mercerizadas em KOH: Inicialmente, as fibras de curauá cortadas foram submersas em água destilada na proporção de 10:1 (v/m) (água/fibra) durante 1 hr à temperatura ambiente e filtradas. Em seguida as fibras foram imersas em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) com uma concentração de 10% (m/v). O material foi agitado manualmente à velocidade de 50 rpm e em agitação orbital de 150 rpm simultaneamente, durante 3 h à temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$). Em seguida, as fibras foram lavadas com água destilada até a neutralização do pH e secas em temperatura ambiente durante 48 h. As fibras secas foram escovadas com o auxílio de rasqueadeiras para desfibrilação e retirada de possíveis nós. Em seguida as fibras tratadas (Figura 3.2a) foram secas em estufa por 3 h a 80 °C.

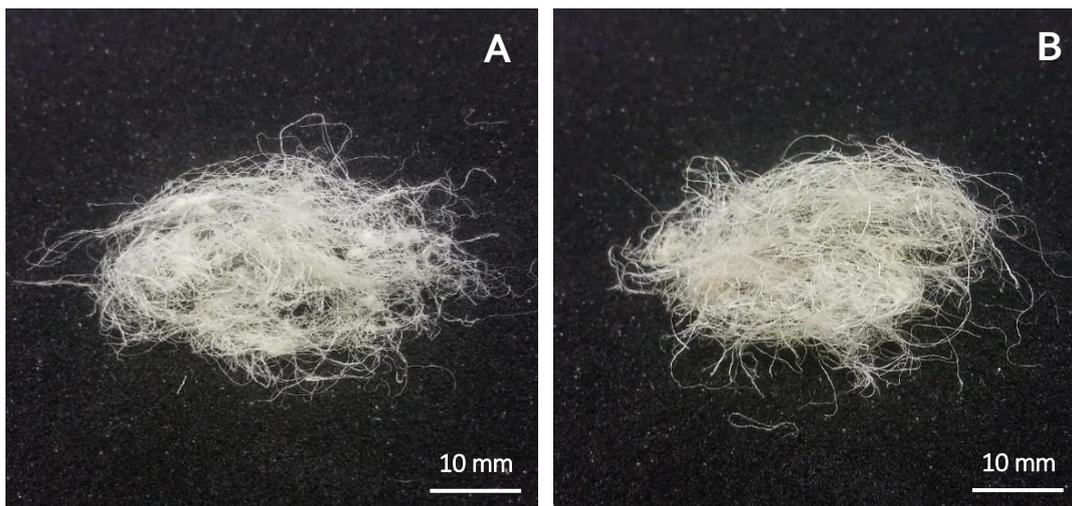


Figura 3.2 – Fibras de curauá tratadas com KOH (a) e NaOH (b).

Fibras mercerizadas em NaOH: Na primeira etapa do tratamento as fibras cortadas foram lavadas em água destilada na proporção de 10:1 (v/m) (água/fibra) a 80 °C durante 2 h e com agitação manual a cada 15 minutos. Em seguida as fibras foram lavadas em água destilada e secas em temperatura ambiente durante 48 h. Na segunda etapa de tratamento, as fibras foram mercerizadas em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com uma concentração de 5% (m/v). As fibras foram imersas na solução de NaOH em uma proporção de 10:1 (v/m) (solução/fibra), durante 2 h à temperatura de 50 °C e com agitação manual. Após ao tempo de reação, as fibras foram lavadas com água destilada até a neutralização do pH e secas em temperatura ambiente durante 48 h. As fibras secas foram escovadas com o auxílio de rasqueadeiras para desfibrilação e retirada de possíveis nós. Em seguida as fibras tratadas (Figura 3.2b) foram secas em estufa por 3 h a 80 °C.

3.2.3 Produção dos Prepregs

A solução da matriz foi produzida em temperatura ambiente misturando quantidades apropriadas de monômero epóxi DGEBA com o agente de cura. A razão resina/agente de cura utilizada foi de 12 phr e corresponde à melhor condição encontrada no capítulo anterior. O conjunto resina/agente de cura foi degasado por 5 minutos em um banho ultrassônico em um aparelho da marca *Kondortek*.

Inicialmente, foram produzidas mantas de fibras de curauá com dimensões de 220 mm x 200 mm e com um teor de massa de 20% em relação ao peso total do prepreg de acordo com a melhor condição determinada no capítulo anterior. As mantas foram organizadas de forma justaposta e descontínua (Figura 3.3a). Em seguida, as mantas (Figura 3.3b) foram impregnadas

com a solução da matriz por meio de laminação manual com o auxílio de rolo cilíndrico (Figura 3.4a). O prepregs produzidos foram embalados e protegidos de intempéries com auxílio de filme de polietileno sob cada face do material.



Figura 3.3 – Processo de produção das mantas de fibras de curauá (a). Manta finalizada e pronta para processo de impregnação (b).

Os prepregs produzidos nas dimensões de 220mm x 200mm x 1 mm permaneceram durante 24 h curando em temperatura ambiente, até certo ponto onde a matriz no prepreg se apresentava como um material pegajoso semissólido (Estágio B) (Figura 3.4b).

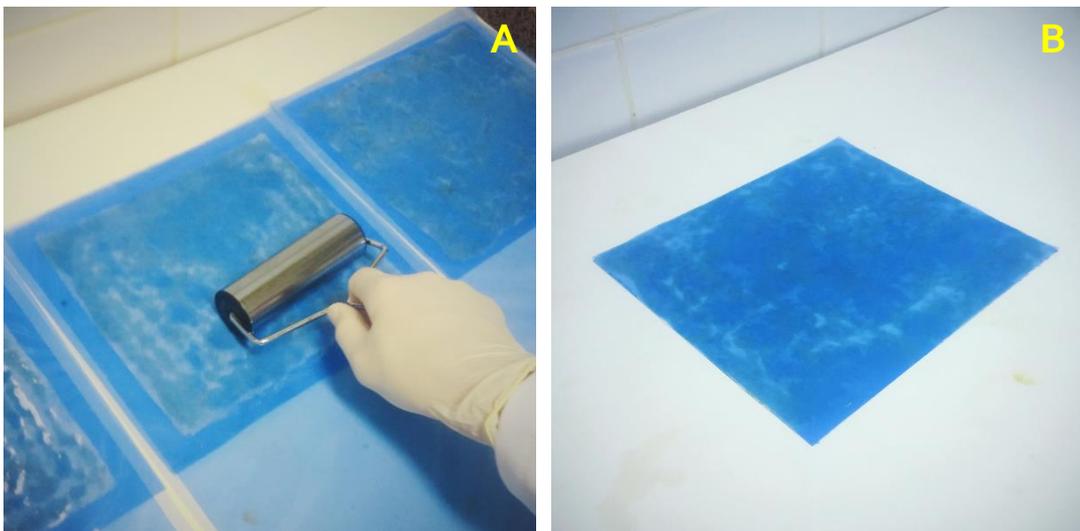


Figura 3.4 – Processo de impregnação e laminação da manta com auxílio de rolo cilíndrico (a). Prepreg de epóxi e fibras de curauá protegido por filme de polietileno (b).

Posteriormente, a fim de desacelerar o processo de cura da matriz, os pré-impregnados foram armazenados em um refrigerador a temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ para posterior caracterização

e produção dos compósitos. A partir deste ponto, com o objetivo de simplificação, os preregs produzidos receberam uma nomenclatura de acordo com o tipo de fibra empregado, sendo: curauá *in natura*/ epóxi, curauá KOH/ epóxi e curauá NaOH/ epóxi. O fluxograma apresentado na Figura 3.5 exemplifica as etapas do processo para a produção dos pré-impregnados.



Figura 3.5 – Fluxograma esquemático do processo produtivo dos pré-impregnados.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A influência dos tratamentos químicos na superfície das fibras tratadas foi avaliada utilizando um microscópio da marca JEOL modelo JSM-7000F com tensão de aceleração de 10 kV. Os aumentos usados foram de 500 e 750x e as amostras tiveram recobrimento metálico de ouro para se obter as imagens.

3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das fibras de curauá e dos preregs foram registrados utilizando um espectrômetro Nicolet iS10 (Thermo Scientific), utilizando a técnica de transmissão, com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras entre 4000 a 400 cm^{-1} . Pastilhas de KBr foram preparadas com 5% m/m de amostra em relação ao KBr. A aquisição e manipulação de dados foram realizadas utilizando o software OMNIC.

3.2.6 Caracterização Térmica e Dinâmico Mecânica

Os ensaios de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizados em um equipamento SDT Q600 (*TA Instruments*, EUA) sob uma atmosfera inerte de nitrogênio com um fluxo de gás de 50 mL/min.

Fibras: As amostras com $10 \pm 0,5$ mg cada foram depositadas em cadinho de alumina. As análises foram realizadas sob uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ entre temperatura ambiente até $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Prepregs: Inicialmente, os prepregs foram descongelados durante 2 h em temperatura ambiente anteriormente ao início de cada análise. Em seguida, as amostras com $10 \pm 0,5$ mg cada foram depositadas em cadinho de alumina do tipo selado com tampa. Três configurações de análise com parâmetros e objetivos diferentes foram propostas, sendo: (1) Estudo dinâmico – As análises foram realizadas sob taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ entre temperatura ambiente até $600 \text{ }^\circ\text{C}$; (2) Estudo da cinética de cura – As análises foram realizadas sob taxas de aquecimento de $2,5$, 5 e $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ entre temperatura ambiente até $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

As propriedades de DMA como módulo de armazenamento, de perda e amortecimento em função da temperatura foram medidas utilizando um analisador dinâmico mecânico Perkin Elmer DMA 8000. As amostras com dimensões de $35 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ foram analisadas em modo de flexão na frequência de 1 Hz e uma taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 25 e $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise das fibras de curauá e dos prepregs através da técnica de FTIR foi realizada com o objetivo de identificar e caracterizar os componentes orgânicos presentes em cada material. Nas fibras, a técnica foi utilizada afim de apontar de forma qualitativa a eficiência do tratamento alcalino na remoção da hemicelulose e lignina. Nos prepregs, pode-se identificar os componentes orgânicos presentes na resina epóxi bem como a influência da adição de fibras na matriz. Os espectros de FTIR das fibras de curauá *in natura* e tratadas com 5% NaOH e 10% KOH podem ser visualizados na Figura 3.6.

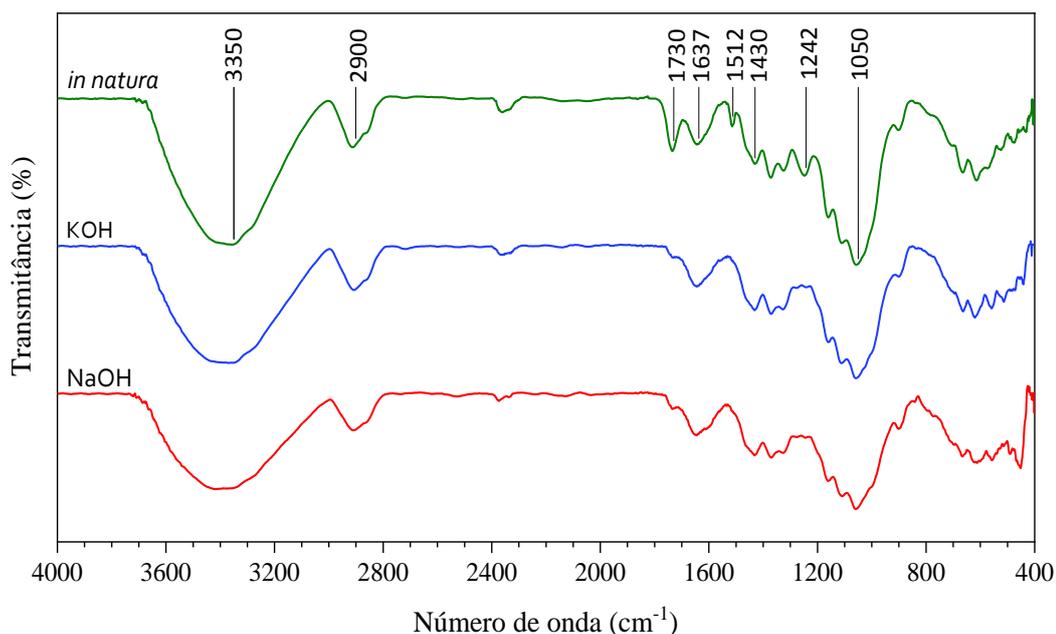


Figura 3.6 – Espectros de FTIR das fibras de curauá de acordo com o tratamento químico.

Dois regiões principais podem ser observadas nos espectros, uma região composta por bandas altas ($3700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$) e outra por bandas baixas ($1750\text{--}800\text{ cm}^{-1}$). As principais bandas de absorção dos componentes das fibras (celulose, hemicelulose e lignina) são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Bandas e atribuições dos espectros das fibras de curauá.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição das bandas
~ 3350	Estiramento dos grupos hidroxílicos ($-\text{OH}$) das moléculas de celulose
2900	Estiramento da ligação C-H dos grupos alquila nas ligações alifáticas de lignina, hemicelulose e celulose
1730	Estiramento dos grupos carbonílicos (C=O) dos grupos éster arílico, carboxílico alifático e acetil no componente xilano da hemicelulose
1637	Estiramento dos grupos carbonílicos (C=O) presentes na lignina
1512	Estiramento das ligações C-C nos anéis aromáticos (guaiacil e siringil) presentes na lignina
1430	Deformação assimétrica do grupo metila da celulose
1242	Deformação do anel guaiacil associado ao trecho C-O na lignina e deformação axial da ligação C=O aromática
1050	Estiramento das ligações C-O-C presentes na celulose, hemicelulose e lignina.

Uma ampla faixa espectral na região entre $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 3350\text{ cm}^{-1}$) pode ser associada ao estiramento dos grupos hidroxílicos ($-\text{OH}$) das moléculas de celulose e comprova

a tendência hidrofílica da fibra [84]. A dissolução da hemicelulose após o tratamento alcalino pode ser inferida pela redução da intensidade da banda em torno de 2900 cm^{-1} , que está associada ao estiramento da ligação C–H dos grupos alquila nas ligações alifáticas e pela ausência da banda em 1730 cm^{-1} nas fibras tratadas, conforme apontado por estudos anteriores [10,47,49,85,86]. A remoção da lignina após o tratamento pode ser apontada pela ausência das bandas em 1512 e 1242 cm^{-1} nas fibras tratadas, correspondentes ao estiramento das ligações C–C nos anéis aromáticos (guaiacil e siringil) da lignina e a deformação axial da ligação C=O aromática, respectivamente [47,49,87]. Os espectros também apontaram um elevado pico na região de 1050 cm^{-1} para a fibra *in natura* e uma diminuição deste pico após o tratamento, visto que essa banda é correspondente ao estiramento das ligações C–O–C presentes na celulose, hemicelulose e lignina [84]. Os espectros de FTIR do matriz epóxi e dos preregs de acordo com as diferentes fibras de reforço são apresentados na Figura 3.7. A análise FTIR da matriz epóxi e dos preregs revela algumas diferenças claras entre os espectros.

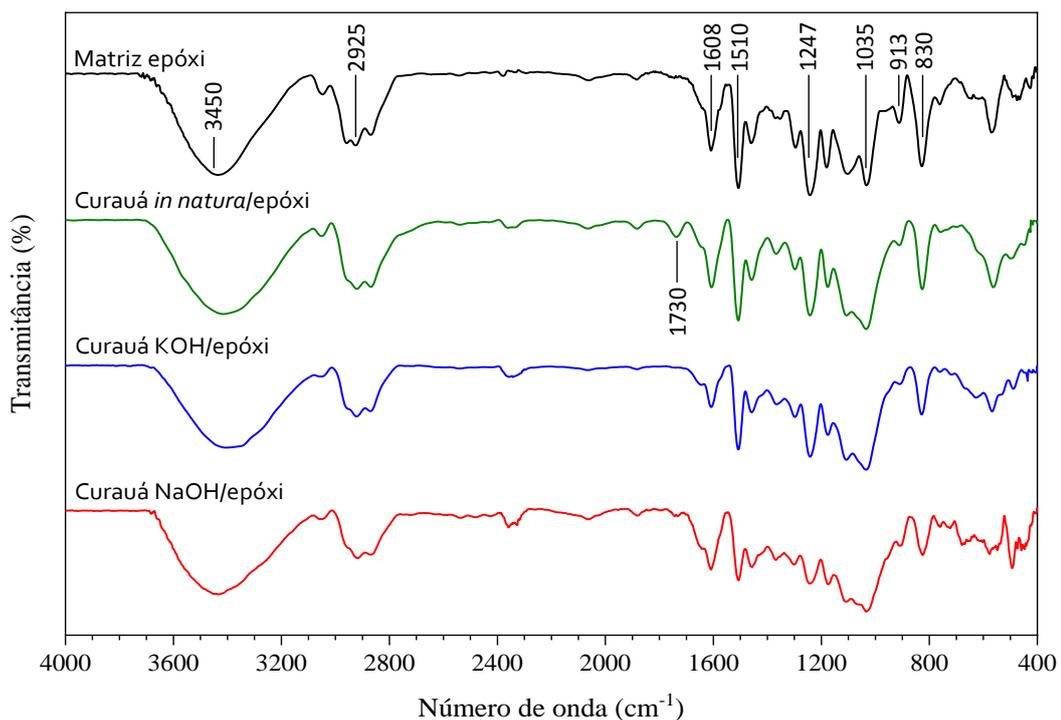


Figura 3.7 – Espectros de FTIR da matriz epóxi e dos preregs.

Tanto nas fibras quanto no epóxi a banda larga em $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento da ligação O–H dos grupos hidroxila, entretanto, no caso da resina deve-se à presença de dímeros ou espécies de alto peso molecular [88]. As principais bandas de absorção presentes no sistema epóxi são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Bandas de espectros de FTIR e atribuições dos espectros da matriz epóxi.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição das bandas
~ 3450	Estiramento dos grupos hidroxílicos (–OH)
2925	Estiramento assimétrico das ligações C–H do grupo metileno da cadeia alifática
1608	Estiramento simétrico das ligações C=C nos anéis aromáticos
1510	Estiramento da ligação C–C no anel aromático
1247	Deformação assimétrica das ligações C–O do anel aromático
1035	Deformação simétrica das ligações C–O da cadeia alifática
913	Estiramento assimétrico da ligação C–C devido ao ajuste da ligação C–O do anel epóxi
830	Deformação fora do plano da ligação C–H do anel aromático

Na resina epóxi a banda em 2925 cm^{-1} foi devida ao estiramento das ligações do C–H do grupo metileno da cadeia alifática e as bandas em 1608 e 1510 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico das ligações C=C e da ligação C–C nos anéis aromáticos respectivamente [89]. As bandas em 1247 e 1035 cm^{-1} estão associadas à deformação assimétrica das ligações C–O do anel aromático e a deformação simétrica das ligações C–O da cadeia alifática [90,91]. Os espectros dos prepregs são dominados principalmente pela presença da resina epóxi e da celulose presente nas fibras. Pode-se observar que, para os prepregs onde foi utilizado como reforço as fibras de curauá tratadas, não há presença da ligação C=O na banda em 1730 cm^{-1} correspondente ao estiramento dos grupos carbonílicos dos grupos éster arílico, carboxílico alifático e acetil no componente xilano da hemicelulose. Como nas fibras, a ausência do pico nos prepregs está associada a inexistência ou baixa concentração deste componente nas amostras.

A banda apontada em 913 cm^{-1} no espectro da matriz epóxi é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C–C devido ao ajuste da ligação C–O do anel epóxi [90,92]. Em contraste, essa banda característica diminuiu no espectro dos prepregs, indicando que a adição de fibras influenciou no grau de cura da resina presente nos compósitos visto que apenas uma parte dos grupos epóxi foi consumido através da reação de abertura do anel. Do mesmo modo nota-se a diminuição nos prepregs da banda em 830 cm^{-1} , associada a deformação fora do plano da ligação C–H do anel aromático [91].

3.3.2 Morfologia das Fibras de Curauá

A análise da morfologia superficial das fibras de curauá *in natura* e tratadas foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, tornando possível avaliar o efeito dos tratamentos de KOH e NaOH sobre a superfície das fibras. A Figura 3.8 apresenta as micrografias das fibras de curauá na forma *in natura*.

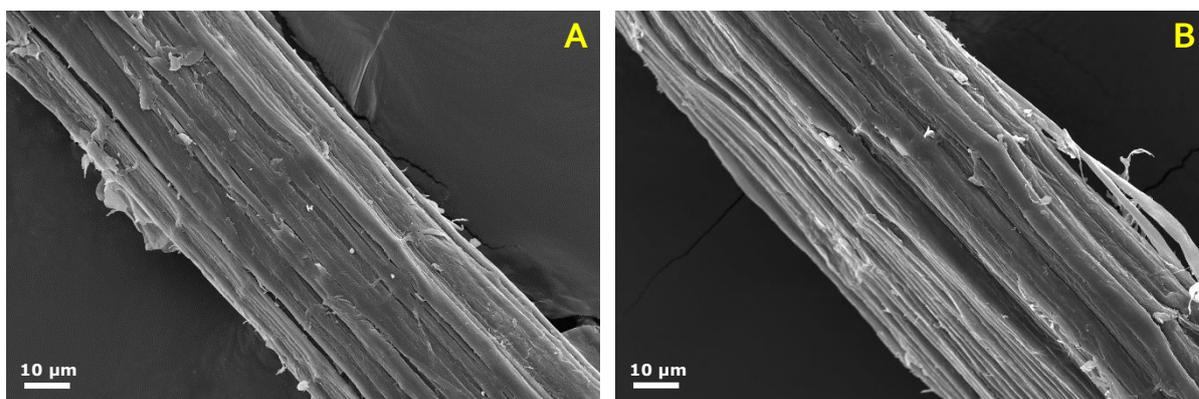


Figura 3.8 – Micrografias das fibras de curauá *in natura* com aumentos de 500x (a) e 750x (b).

Nas imagens da Figura 3.8 são apresentadas micrografias da fibra de curauá *in natura* com aumentos de 500x e 750x. É possível notar que a fibra *in natura* apresenta uma estrutura coesa e lisa. Igualmente, pode-se observar que a fibra está coberta com camadas de graxas e ceras. De Fátima *et al.* (2015) também observou em seu estudo a presença de destes componentes na superfície das fibras de curauá *in natura*. Estes compostos tem a função de proteger e conferir impermeabilidade as fibras contra a absorção de água externa. Especialmente nas fibras *in natura*, a natureza polar e intrinsecamente hidrofílica dos polissacarídeos presentes, gera dificuldades na união do reforço com a matriz e, portanto, na obtenção de níveis aceitáveis de dispersão, o que resulta em compósitos pouco resistentes [45]. Após a aplicação dos tratamentos, as micrografias apontaram que o ataque químico à superfície da fibra de curauá promoveu a desfibrilação e ampla remoção de ceras e graxas, aumentando a rugosidade e superfície de contato da fibra. A Figura 3.9 apresenta as micrografias das fibras tratadas com KOH e NaOH.

As mudanças na morfologia da fibra são fundamentais para melhorar sua interação com a matriz polimérica nos compósitos. Posteriormente à etapa de tratamento, as fibras quimicamente alteradas com as soluções de KOH e NaOH apresentaram significativas mudanças em comparação com a fibra *in natura*. Em ambos tratamentos é possível verificar a descamação e exposição das fibrilas presentes nas fibras. As micrografias das fibras tratadas com KOH são apresentadas nas Figura 3.9a e 3.9b.

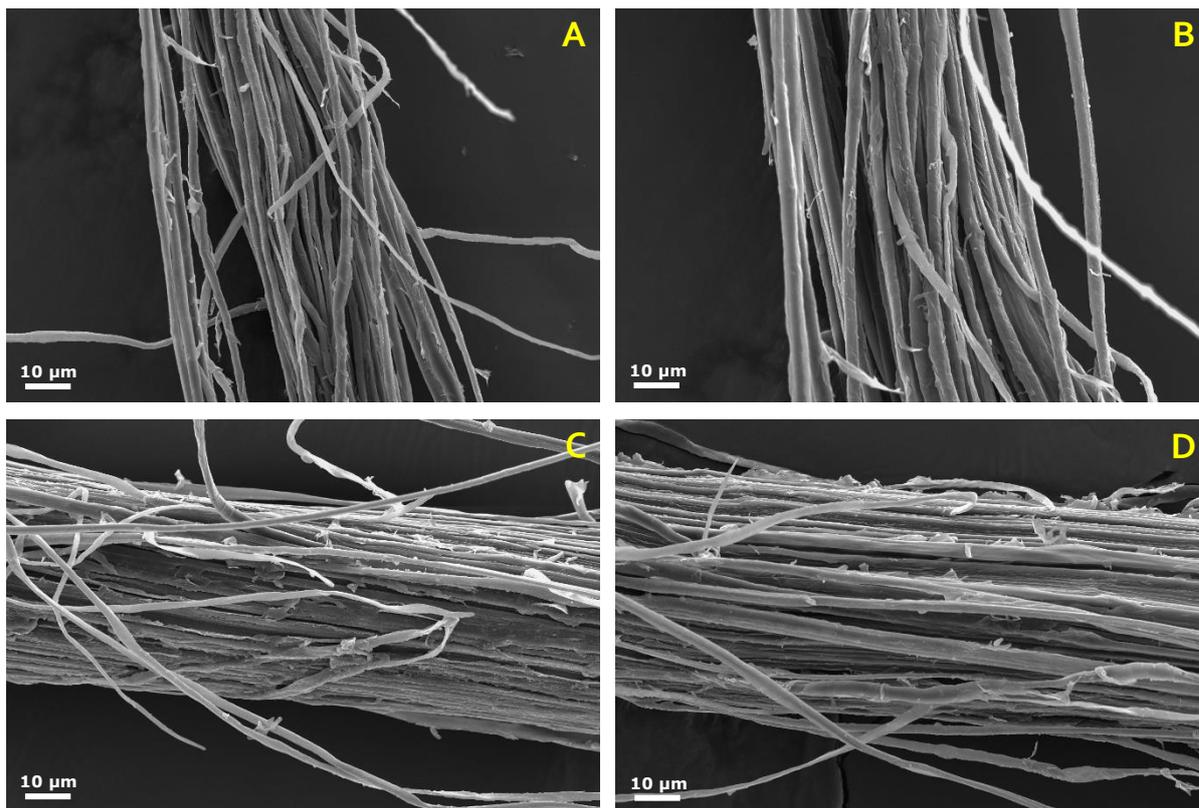


Figura 3.9 – Micrografias das fibras de curauá tratadas com KOH e aumentos de 500x (a) e 750x (b). Fibras tratadas com NaOH e aumentos de 500x (c) e 750x (d).

As fibras tratadas apresentaram estrutura interna alterada, sendo possível observar nitidamente que a mercerização nas fibras ocasionou uma grande desfibrilação. O tratamento resultou também na descamação da parede externa da fibra, aumentando consequentemente sua rugosidade superficial. O alto nível de desfibrilação foi ocasionado devido a remoção da hemicelulose, visto que a modificação originada por este tratamento é a quebra da ligação de hidrogênio no grupo hidroxila (OH) presente na estrutura da fibra, removendo cera e óleos que recobrem sua superfície externa, despolimerizando a celulose amorfa por meio da remoção de grande parte da hemicelulose [47] conforme exibido na caracterização por FTIR.

Para o tratamento com a solução de NaOH, na primeira rota de tratamento com água quente, a água atuou de forma intensiva, removendo ácidos graxos e óleos que compõe os extrativos [93]. Posteriormente a esta etapa e como observado a partir da Figura 3.9c e 3.9d, as fibrilas se apresentaram separadas umas das outras, visto que o tratamento alcalino é capaz de solubilizar grande parte da lignina e hemicelulose presentes na superfície da fibra, não fragilizando o material e promovendo boa adesão no compósito [67].

3.3.3 Caracterização Térmica (TGA e DSC)

O processo de degradação de fibras lignocelulósicas pode ser considerado complexo devido às interações entre seus constituintes (celulose, hemicelulose e lignina). Neste estudo através da técnica de Análise Termogravimétrica (TGA) foi possível avaliar o efeito dos tratamentos químicos na estabilidade térmica e nas temperaturas de degradação das fibras de curauá. Na Figura 3.10 é possível observar as curvas TG–DTG das fibras. Na curva DTG da fibra *in natura* é possível notar a presença de quatro processos básicos de degradação, sendo: perda da umidade, degradação da hemicelulose, da celulose e da lignina. O processo de perda de massa de cada estágio indica que, apesar de existir interações entre esses componentes, seu estágio de degradação individual é mantido [10].

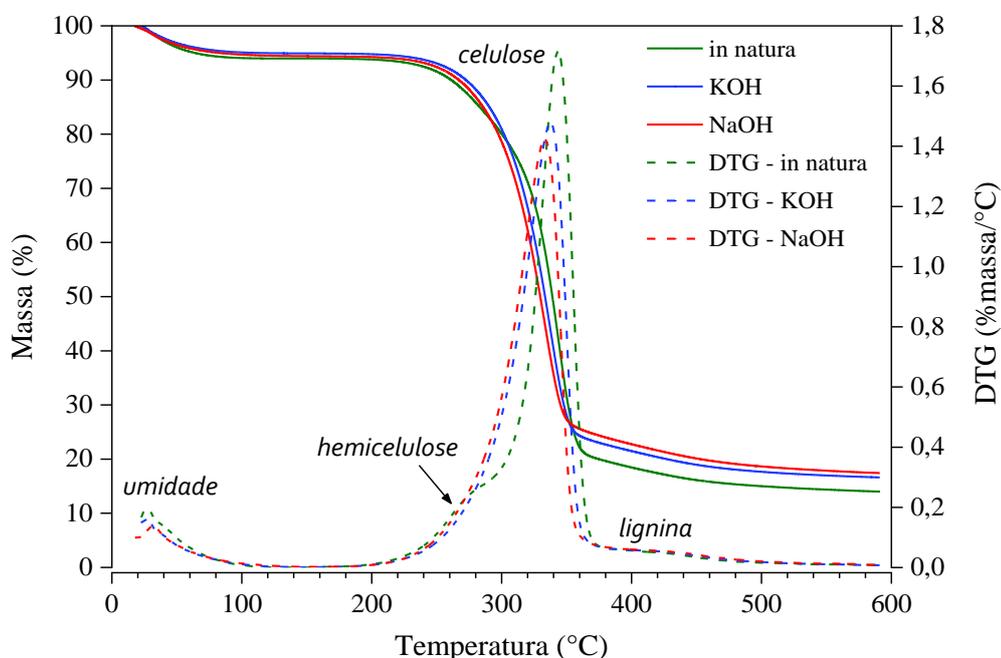


Figura 3.10 – Curvas TGA e DTG das fibras de curauá *in natura* e tratadas.

A Tabela 3.3 apresenta os dados de degradação térmica extraídos a partir das curvas TG–DTG de cada fibra. No primeiro estágio de degradação em ~ 80 °C as fibras perderam apenas água na forma de umidade absorvida. Dentre as fibras, aquelas tratadas com a solução de KOH apresentaram a menor umidade registrada neste estágio, apenas 4,90% de sua massa total. Isso deve-se ao fato do tratamento alcalino de KOH ter removido grande parte da hemicelulose, principal componente responsável pela absorção de umidade na fibra [85].

A segunda perda de massa com pico máximo de degradação em 270 °C é atribuída a decomposição da hemicelulose. Em um estudo realizado por Tomczak *et al.* (2017) a decomposição da hemicelulose presente nas fibras de curauá também foi registrada neste

estágio e em uma faixa de temperatura entre 240 e 350 °C. A ausência deste pico nas curvas DTG das fibras tratadas com KOH e NaOH deve-se a remoção da hemicelulose após o processo de tratamento.

Tabela 3.3 – Dados TG – DTG da degradação térmica das fibras de curauá.

Tratamento	Umidade (%)	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	Perda de massa (%)
<i>in natura</i>	5,94	257,36	343,18	86,00
KOH	4,90	270,88	337,68	83,37
NaOH	5,30	268,78	333,18	82,57

Estes tratamentos são usualmente aplicados no processo de mercerização, diminuindo o conteúdo de hidrogênio da celulose e elevando a quantidade de celulose amorfa das fibras. Juntamente com as partes celulósicas, os componentes não celulares da fibra, como a hemicelulose e a lignina foram em sua maior parte removidos pelos tratamentos alcalinos, o que foi comprovado através da análise de FTIR das fibras [48].

No terceiro estágio de degradação, ocorreu a principal e maior perda de massa devido à decomposição da celulose. Neste estágio é possível observar que a temperatura referente a T_{onset} registrada para as fibras tratadas foi cerca de 12 °C superior que para a fibra *in natura*. Spinacé et al. (2009) avaliou as propriedades térmicas da fibra de curauá e constatou que as fibras lavadas com água quente apresentam um aumento de 10 °C na temperatura do pico DTG máxima do processo de degradação da celulose. A temperatura de pico de decomposição da celulose em seu estudo ocorreu em 355 °C.

As fibras tratadas com KOH apresentaram a maior estabilidade térmica neste estágio (270,88 °C), seguidas pelas fibras tratadas com NaOH (268,78 °C) e por último as fibras *in natura*, onde a estabilidade térmica foi mantida até os 257,36 °C. O quarto e último estágio é atribuído à degradação da lignina que, devido à dificuldade em se decompor, apresentou sua deterioração de forma lenta e com um pico máximo de decomposição a ~ 430 °C [47]. A baixa presença de lignina e hemicelulose nas fibras tratadas resultou em uma menor degradação no final da análise. As fibras tratadas com a solução de NaOH apresentaram uma menor perda de massa entre as amostras, sendo 3,43 % a menos que as fibras sem tratamento.

A análise termogravimétrica permitiu avaliar a estabilidade térmica e a degradação dos pré-impregnados. Essa caracterização permitiu não apenas estudar a influência da modificação química das fibras no comportamento térmico dos preregs, mas também determinar a temperatura limite de processamento deste material [94]. A Figura 3.11 apresenta as curvas

TG–DTG dos prepregs de fibras de curauá/epóxi estudados sobre atmosfera inerte de nitrogênio.

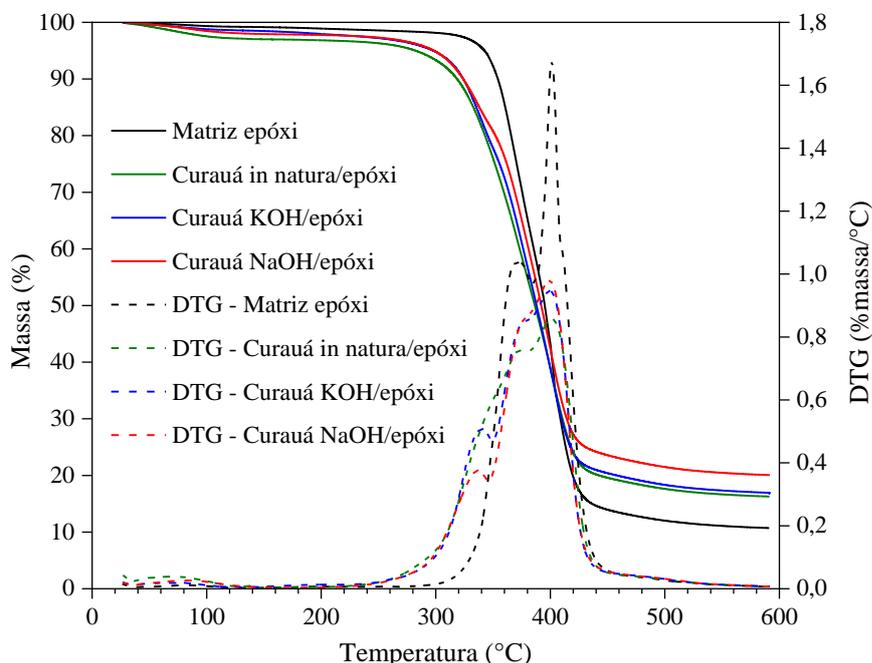


Figura 3.11 – Curvas TG e DTG para a matriz pura e prepegos de curauá/epóxi sob taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Na Figura 3.11 é possível observar que a matriz pura apresentou apenas uma etapa principal de degradação, enquanto os prepegos apresentam um processo de duas etapas. O primeiro estágio de perda de peso dos prepegos ocorreu entre 40 e 140 °C e está relacionado à vaporização da água presente nas fibras [55] e volatilização de componentes de baixo peso molecular da resina epóxi [56].

A Tabela 3.4 apresenta os dados de umidade, estabilidade térmica, temperatura de degradação principal e perda de peso total no final da análise de cada amostra. Verificou-se que a matriz pura é termicamente estável até 345 °C e a perda de massa total a 600 °C é de 89,3%. O pré-impregnado curauá NaOH/epóxi apresentou a menor perda de peso no primeiro estágio, apenas 2,01% de sua massa total.

Tabela 3.4 – Dados TG – DTG da degradação térmica dos prepegos de curauá/epóxi.

Prepeg	Umidade (%)	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)	Perda de massa (%)
Matriz epóxi	-	345,1	401,3	89,29
Curauá <i>in natura</i> /epóxi	3,0	309,9	401,1	83,73
Curauá KOH/epóxi	1,5	314,9	399,6	83,06
Curauá NaOH/epóxi	2,0	315,4	399,4	79,93

No segundo estágio de degradação, os compósitos apresentaram boa estabilidade térmica até 260 °C, com um pico de degradação térmica em aproximadamente 400 °C. O início da decomposição para os pré-impregnados ocorreu entre 309,9 e 315,4 °C, uma temperatura muito mais alta do que a faixa típica de processamento (100-120 °C para cura). Em uma situação onde ocorra “fuga térmica”, se temperaturas suficientemente altas forem alcançadas durante o processo de cura, a resina começará a se decompor resultando na redução das propriedades mecânicas [95].

De acordo com a Tabela 3.4, o pré-impregnado curauá NaOH/epóxi apresentou a maior estabilidade térmica no início da degradação (T_{onset}) seguido pelo prepreg curauá KOH/epóxi. O tratamento alcalino aplicado às fibras diminui a quantidade de extrativos em sua superfície e intensificou o número de interações potenciais, o que pode aumentar a adesão entre fibra e matriz, resultando em melhor estabilidade térmica em relação aos prepreps curauá *in natura*/epóxi. Apesar dos resultados positivos a verificação das propriedades mecânicas dos compósitos finais será essencial para verificar a eficiência dos tratamentos pois, em alta concentração, o tratamento alcalino pode resultar na deslignificação das fibras causando danos à sua superfície e diminuição das suas propriedades mecânicas [48,67]. Os pré-impregnados de fibra de curauá/epóxi foram submetidos à análise de DSC para avaliar a influência das fibras *in natura* e tratadas nas propriedades de cura do material. A Figura 3.12 apresenta as curvas DSC obtidas a partir dos ensaios não isotérmicos para a matriz e os pré-impregnados, ambos apresentavam o mesmo estágio de cura (24 h). As propriedades de DSC, tais como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do pico de cura ($T_{pico cura}$), entalpia envolvida no processo (ΔH) e grau de cura (α_{cura}) estão resumidas na Tabela 3.5.

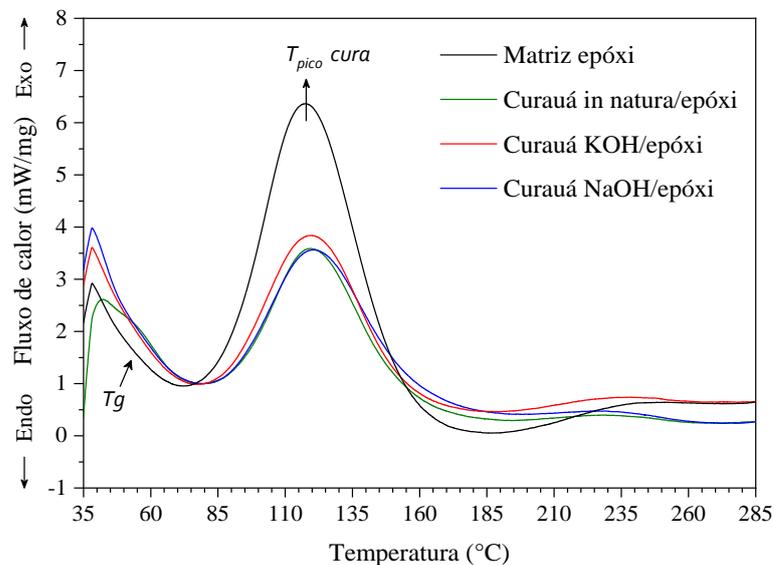


Figura 3.12 – Curvas DSC da matriz epóxi e dos pré-impregnados de curauá/epóxi.

As curvas apresentaram o mesmo comportamento e a temperatura T_g foi apontada especialmente em uma faixa de temperatura entre 50 e 60 °C, conforme apresenta a Tabela 3.5. A temperatura de transição vítrea para o prepeg curauá/NaOH (59,9 °C) foi maior que nos pré-impregnados curauá/*in natura* e curauá/KOH (55,8 e 56,7 °C, respectivamente). Os tratamentos baseados em soluções alcalinas, aplicados nas fibras vegetais em quantidade, temperatura e tempo adequado diminuem a quantidade de extrativos presentes em seu exterior e eleva sua rugosidade superficial, aumentando a adesão entre fibra e matriz [65–67]. Assim, este acréscimo na T_g deve-se a mudança de estado da adesão reforço/matriz, que está diretamente ligada ao crescimento ou diminuição da T_g dos preregs, visto que o desenvolvimento da transição vítrea é resultado da distribuição interna de tensão residual da estrutura final do compósito [96]. Verificou-se que o pico de cura foi de 117,6 °C para a matriz e ~120 °C para os preregs, sendo este pequeno aumento na temperatura de pico da cura resultado da adição de fibras na matriz.

Tabela 3.5 – Dados DSC da matriz epóxi e dos pré-impregnados de curauá/epóxi.

Prepeg	T_g (°C)	$T_{pico\ cura}$ (°C)	ΔH (J/g)	α_{cura} (%)
Matriz epóxi	55,8	117,6	203,9	57,29
Curauá <i>in natura</i> /epóxi	55,8	119,6	142,9	57,62
Curauá KOH/epóxi	56,7	120,8	133,1	60,50
Curauá NaOH/epóxi	59,9	119,9	119,1	64,66

Da mesma forma que no planejamento fatorial, a extensão de cura dos pré-impregnados e da matriz desta seção foram calculados utilizando a entalpia envolvida no processo de cura da formulação resina/catalizador não reagida. O grau médio de cura (α_{cure}) foi registrado em 57,29% para a resina pura. Nos pré-impregnados, a cura foi estimada em 57,62% para a amostra curauá *in natura*/epóxi e para as amostras curauá KOH/epóxi e curauá NaOH/epóxi, 60,50 e 64,66% respectivamente. Como para a T_g , a extensão de cura de um polímero termorrígido depende da concentração de ligações cruzadas, do número de extremidades livres da cadeia e da rigidez dos segmentos poliméricos [60]. Entretanto, como esta avaliação leva em conta a extensão da cura da matriz presente nos preregs e não o compósito como um todo o aumento da cura de acordo com o tratamento pode ser associado ao processo de cura igualmente discutida na seção 3.3.3 deste capítulo. Um pico exotérmico menor também foi detectado entre 180 e 280 °C, este pico é atribuído a reações cruzadas, como homopolimerização e esterificação de grupos epóxi que geralmente ocorrem em altas temperaturas [27].

3.3.4 Cinética de cura dos pré-impregnados

A cinética de cura dos pré-impregnados de curauá/epóxi foi avaliada através das curvas DSC das corridas não-isotérmicas obtidas em três diferentes taxas de aquecimento, 2,5, 5 e 10 °C/min conforme apresentado na Figura 3.13a. Nas curvas em um intervalo de 75–215 °C nota-se a presença de apenas um pico exotérmico. À medida que as taxas de aquecimento aumentam, as temperaturas máximas dos picos também aumentam enquanto o calor da reação for constante, sugerindo assim uma reação em várias etapas e resultando na variação das energias de ativação E_a [80]. Para aplicação do método isoconversional, a condição de aquecimento dinâmico das curvas DSC foi modificada para a conversão da reação como uma função de temperatura em diferentes taxas de aquecimento. A extensão da conversão α foi calculada a partir da Equação (5) e é apresentada na Figura 3.13b.

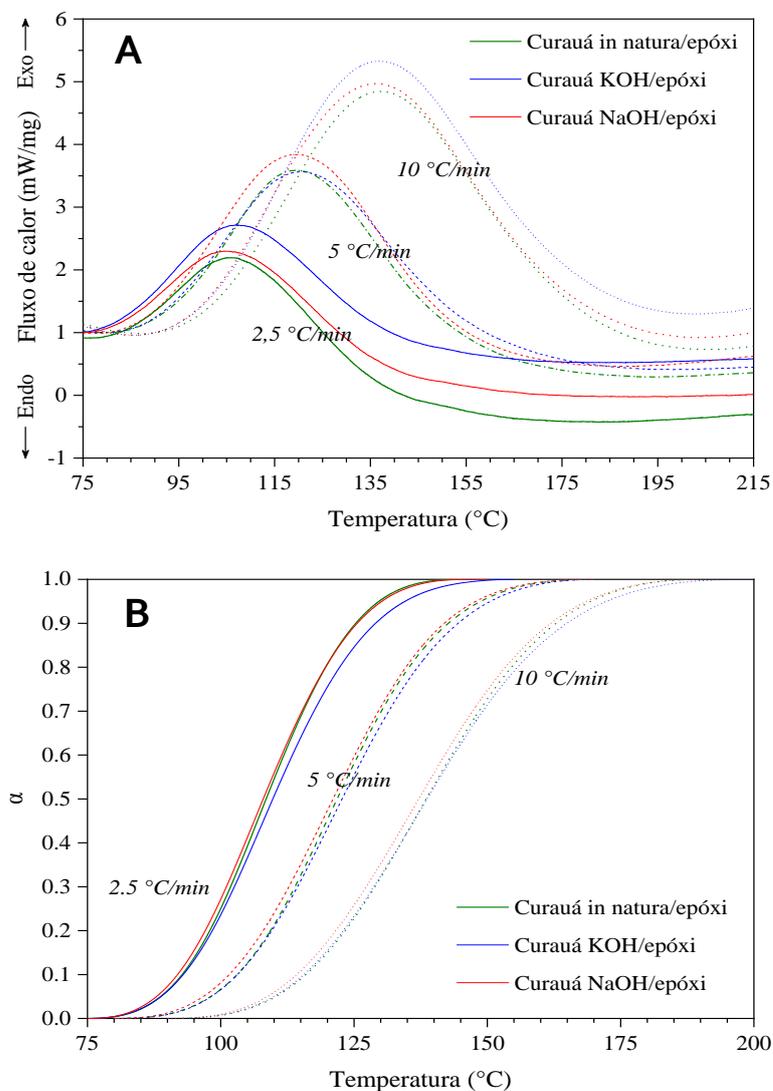


Figura 3.13 – Curvas DSC (a) e extensão da conversão (b) dos pré-impregnados de curauá/epóxi de acordo com a taxas de aquecimento.

A partir das curvas de extensão da conversão de acordo com as diferentes taxas de aquecimento, foi possível extrair os dados relacionados as temperaturas efetivas em diferentes razões de aquecimento (β) para atingir o grau específico de conversão [73,97]. Os gráficos de $\ln(\beta)$ versus $1/T$ (K^{-1}) foram gerados a partir dos perfis de conversão e são apresentados na Figura 3.14.

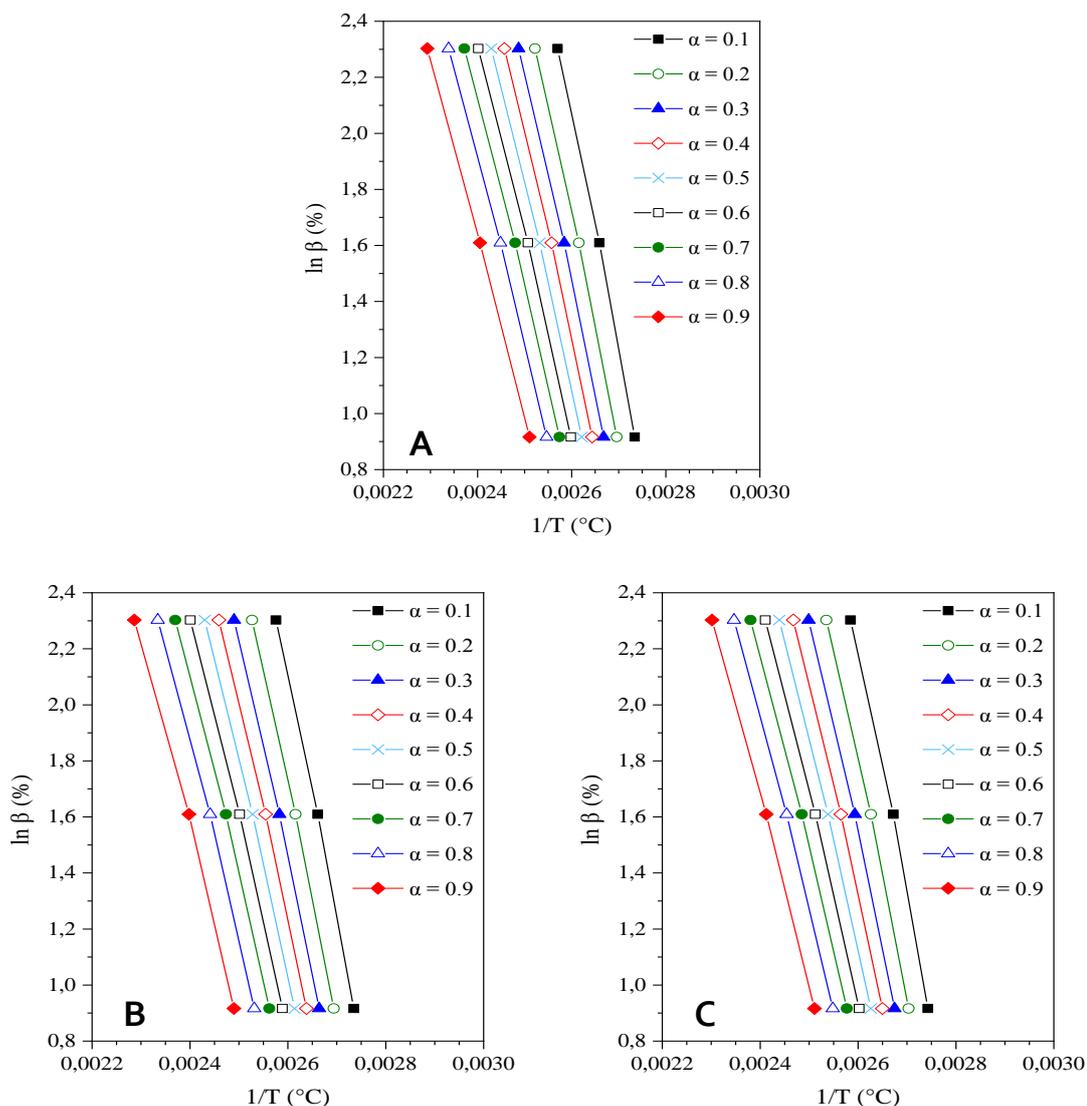


Figura 3.14 – Gráficos de $\ln(\beta)$ versus $1/T$ (K^{-1}) dos preregs em diferentes conversões fracionárias. Curauá in natura/epóxi (a), curauá KOH/epóxi (b) e curauá NaOH/epóxi (c).

A complexidade dos processos de cura leva a um comportamento cinético complexo e que pode ser detectado na forma de uma variação na energia de ativação efetiva à medida que a cura avança [80]. É relatado que em alguns sistemas não inteiramente curados a taxa de reticulação pode ser limitada pela mobilidade de cadeias poliméricas mais longas, o que gera uma maior barreira energética devido à natureza cooperativa do movimento das cadeias. Deste

modo a dependência da energia de ativação em relação à extensão da conversão α é obtida usando o método isoconversional avançado, proporcionando informações valiosas para a compreensão do comportamento de cura do pré-impregnado [76]. A energia de ativação E_a foi calculada para cada grau de conversão ($\alpha = 0,1$ a $0,9$) aplicando regressão linear e os parâmetros cinéticos obtidos pelo método isoconversional não-isotérmico dos pré-impregnados são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Parâmetros cinéticos obtidos pelo método isoconversional não-isotérmico dos pré-impregnados.

α	R ²			ln A (S ⁻¹)			E _a (kJ·mol ⁻¹)		
	<i>in natura</i>	KOH	NaOH	<i>in natura</i>	KOH	NaOH	<i>in natura</i>	KOH	NaOH
0,1	0,9978	0,9981	0,9963	24,03	24,72	24,90	70,22	72,30	72,63
0,2	0,9982	0,9987	0,9978	22,42	23,26	23,18	66,27	68,90	68,41
0,3	0,9982	0,9985	0,9981	21,37	22,15	22,01	63,70	66,22	65,52
0,4	0,9981	0,9985	0,9984	20,56	21,33	21,10	61,72	64,29	63,28
0,5	0,9982	0,9985	0,9985	19,83	20,64	20,38	59,95	62,69	61,57
0,6	0,9982	0,9983	0,9986	19,19	19,98	19,72	58,41	61,17	60,02
0,7	0,9984	0,998	0,9986	18,56	19,38	19,07	56,93	59,84	58,51
0,8	0,9988	0,9976	0,9986	17,87	18,71	18,41	55,31	58,37	57,02
0,9	0,9997	0,9969	0,9989	16,94	17,84	17,55	53,05	56,42	55,01

A partir dos dados apresentados na Tabela 3.6 foi possível plotar as curvas da energia de ativação em função da extensão da conversão. As curvas da E_a para cada pré-impregnado são apresentadas na Figura 3.15.

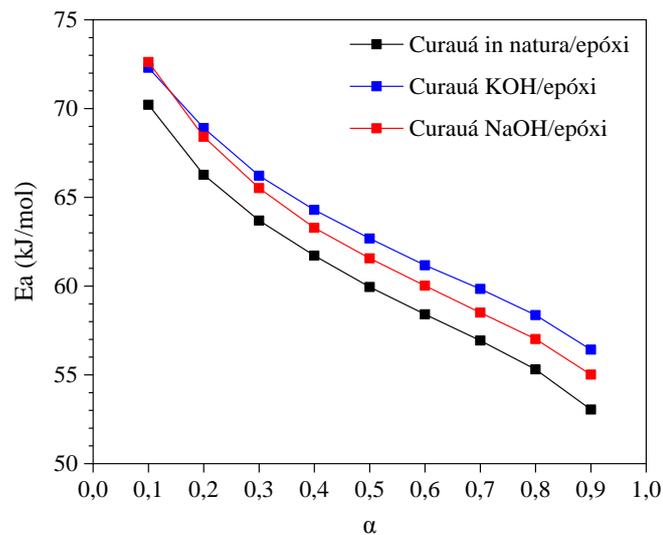


Figura 3.15 – Energia de ativação dos pré-impregnados de curauá/epóxi em função da extensão da conversão.

Independentemente da composição do pré-impregnado, os valores de E_a apresentaram um alto valor inicial em baixas conversões, seguido por uma diminuição com o progresso da extensão de cura para todas as amostras, variando de 72,63 a 53,05 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A energia de ativação de uma resina epóxi diminui com o aumento do grau de cura (polimerização), visto que, a cinética de cura é conhecida por envolver várias etapas, originando diferentes energias de ativação [59,98]. O pré-impregnado curauá KOH/epóxi apresentou a maior energia de ativação média (63,35 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e o curauá *in natura*/epóxi a mais baixa entre os prepregs (61,40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Estudos anteriores que utilizaram o método isoconversional não-isotérmico apontam valores da energia de ativação de prepregs de epóxi próximos aos resultados encontrados [80,97]. A baixa divergência entre os valores da E_a dos pré-impregnados indica que o tratamento aplicado as fibras não resultou na alteração da cinética de cura da resina epóxi. Deste modo, no processo de cura dos prepregs a mesma metodologia para todos os sistemas avaliados poderá ser aplicada.

Usualmente o ciclo de cura utilizado para a fabricação de componentes é proposto com base no conhecimento da cinética de polimerização do sistema previamente estudado [53]. Com base nos parâmetros DSC (temperatura de início da cura) apresentados na Figura 3.13a, foi possível estabelecer o intervalo médio da temperatura inicial de cura (80 °C) e de pico (120 °C) dos pré-impregnados. A partir dessas temperaturas estabeleceu-se 80 – 120 °C como intervalo de temperatura adequado para cura dos componentes em regimes isotérmicos. O tempo de cura necessário para alcançar a mais completa reticulação das cadeias poliméricas da matriz foi estabelecido de acordo com a cinética de cura do material. De tal modo, com base na taxa de aquecimento analisada e baseando-se na extensão da conversão apresentada na Figura 3.13b, o tempo médio de cura foi estabelecido como 50, 30 e 17,5 min para as taxas de aquecimento 2,5, 5 e 10 °C/min respectivamente. Portanto, afim de estabelecer um intervalo médio, os fatores temperatura e tempo de processamento, 100 °C e 60 min respectivamente foram definidos como os parâmetros a serem utilizados no futuro processamento dos pré-impregnados.

3.3.5 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A técnica de DMA foi realizada com o objetivo de estudar o comportamento termomecânico através da análise da variação no módulo de armazenamento, no módulo de perda e no $\tan \delta$ dos pré-impregnados em função da temperatura na frequência de 1 Hz. A Figura 3.16 apresenta as curvas desta variação para os prepregs de acordo com o tratamento aplicado as fibras de curauá. De acordo com a curvas DMA, a partir do estágio de aquecimento

a rigidez inicial dos preregs (E') diminui drasticamente devido a redução da viscosidade da resina epóxi [99].

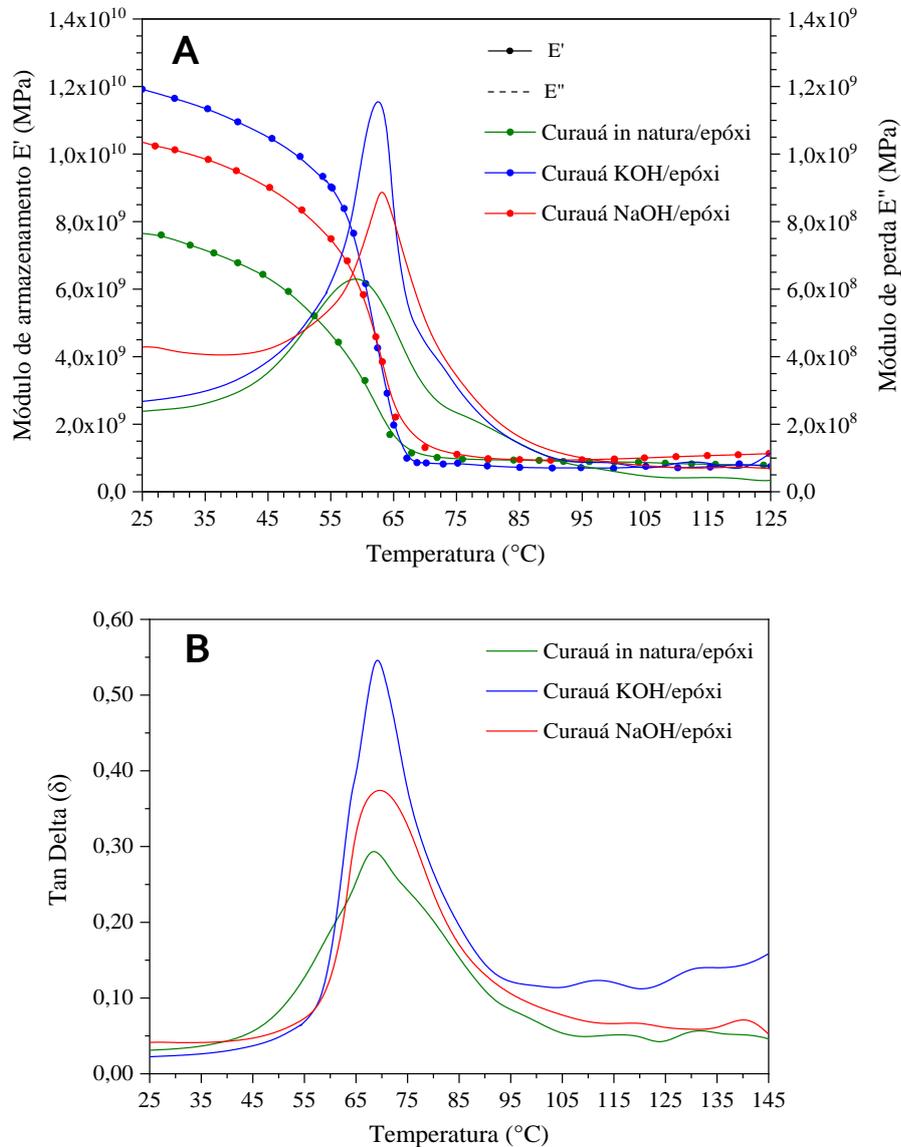


Figura 3.16 – Curvas dos Módulos de armazenamento (E') e perda (E'') (a) e Tan Delta (b) dos pré-impregnados de curauá/epóxi.

Os valores referentes ao módulo de armazenamento na região vítrea e região elastomérica foram extraídos nas temperaturas de 25 e 125 °C respectivamente, a T_g dos preregs foi apontada no ponto de temperatura de pico das curvas $Tan \delta$. Os dados DMA referentes aos módulos, T_g e picos $Tan \delta$ são apresentados na Tabela 3.7.

O módulo de armazenamento reflete a deformação do material sob a aplicação de uma certa carga [100]. Pode-se observar na Figura 3.16a que o módulo de armazenamento na região vítrea aumentou nos preregs que utilizaram as fibras de curauá tratadas.

Tabela 3.7 – Dados DMA dos pré-impregnados de curauá/epóxi.

Prepreg	E'_{25} (GPa)	E'_{125} (GPa)	T_g (°C)	Altura do pico $Tan \delta$
Curauá <i>in natura</i> /epóxi	0,76	0,08	67,6	0,30
Curauá KOH/epóxi	1,19	0,07	68,8	0,58
Curauá NaOH/epóxi	1,03	0,11	69,1	0,39

A principal razão para o crescimento do módulo de armazenamento E' está relacionada ao aumento do número de ligações de hidrogênio entre a fibra e a matriz, reduzindo o movimento segmentar no material compósito [58]. O tratamento alcalino aplicado as fibras de curauá influencia significativamente o E' dos compósitos na região vítrea, sendo o curauá KOH/epóxi o prepreg que obteve o maior módulo nesta região (1,19 GPa). Como discutido nas Seções 3.3.1, 3.3.2 e 3.3.3, tratamentos alcalinos aplicados as fibras de curauá são comumente aplicados no processo de mercerização, diminuindo a quantidade de extrativos em sua superfície e intensificando o número de interações potenciais, aumentando assim a adesão entre reforço/matriz. A maior variação no módulo de armazenamento foi registrada para o prepreg de curauá KOH/epóxi. Essa mudança ocorre devido a variação no conteúdo de componentes amorfos e cristalinos presentes na fibra vegetal [101].

A variação no fator de amortecimento ($Tan \delta$) dos prepregs de curauá tratados e não tratados em relação à temperatura é mostrada na 3.17b. Os compósitos com fibras tratadas exibiram um valor de pico mais alto em comparação ao prepreg *in natura* conforme observado na Tabela 3.7. Isso pode ser atribuído a uma maior dissipação de energia devido ao amortecimento por atrito (cisalhamento) mais fraco na interface fibra/matriz. Os compósitos com fraca interface reforço/matriz em relação as forças transversais apresenta uma tendência para dissipar mais energia do que os compósitos com boa ligação, isto é, uma fraca adesão interfacial conduz a um maior amortecimento [102]. A posterior análise dos compósitos através de ensaios mecânicos é fundamental para verificação destas propriedades interfaciais.

Não foi possível avaliar pela técnica de DMA a influência dos tratamentos aplicados na T_g dos prepregs pois houve pouca variação em seu valor, sendo a T_g média registrada por volta de 68,5 °C para todas as amostras. A divergência na T_g em relação aos valores obtidos através da técnica de DSC pode estar associada aos diferentes graus de cura das amostras no momento das análises, uma vez que na análise DMA os espécimes foram ensaiados 25 dias após a data de obtenção.

3.4 CONCLUSÕES

A análise na morfologia das fibras indicou que ambos tratamentos alcalinos promoveram a desfibrilação e retirada de ceras e graxas da superfície das fibras, aumentando conseqüentemente sua rugosidade superficial. A partir da técnica de FTIR foi possível confirmar a remoção de grande parte da lignina e hemicelulose das fibras após a aplicação dos tratamentos químicos. A retirada destes componentes também foi comprovada por meio da análise TGA das fibras onde, as fibras tratadas com KOH apresentaram a maior estabilidade térmica. A análise TGA dos preregs também apontou maior T_{onset} e menor perda de massa para os pré-impregnados onde foram empregadas as fibras tratadas. A T_g do prereg curauá NaOH/epóxi foi a maior entre todos os pré-impregnados. O grau médio de cura foi registrado em 57,29% para a resina pura e 64,66% para o prereg curauá NaOH/epóxi. A cinética de cura dos pré-impregnados de curauá/epóxi foi estudada por meio das curvas DSC das corridas não-isotérmicas obtidas em três diferentes taxas de aquecimento, 2,5, 5 e 10 °C/min. O pré-impregnado curauá KOH/epóxi apresentou a maior energia de ativação média. Na análise de DMA dos preregs, aqueles que utilizaram as fibras tratadas exibiram os maiores módulos de armazenamento na região vítrea, sendo o maior módulo registrado para o pré-impregnado curauá KOH/epóxi. Portanto, pode-se concluir que os tratamentos aplicados as fibras de curauá aumentaram as propriedades térmicas das fibras e de seus pré-impregnados. Os preregs que utilizaram fibras tratadas também apresentaram melhores resultados em relação à cura e propriedades dinâmico-mecânicas.

CAPÍTULO 4

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.1 INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas dos compósitos são muito dependentes da resistência interfacial fibra/matriz. A interface se comporta como um importante elo de ligação entre os constituintes, transferindo a tensão da matriz para o reforço [103]. Entre os testes mecânicos utilizados para estudar o comportamento de compósitos produzidos a partir de fibras lignocelulósicas, os ensaios de tração, flexão e impacto destacam-se na caracterização das propriedades mecânicas básicas destes materiais.

O objetivo deste capítulo foi investigar a influência da adição de fibras na resina epóxi e o efeito dos tratamentos químicos aplicados as fibras de curauá nas propriedades térmicas dos compósitos. O comportamento mecânico dos compósitos produzidos a partir dos pré-impregnados de curauá/epóxi e a morfologia da região de fratura também foi avaliada.

4.1.1 Avaliação de desempenho mecânico de laminados

A avaliação das propriedades mecânicas de materiais compósitos envolve testes em amostras adequadamente projetadas. A interpretação da resposta do material ao longo de toda uma faixa de cargas aplicadas nos ensaios é necessária, se os procedimentos de análise forem utilizados para a aplicação adequada do material [18]. As características mecânicas de um compósito reforçado com fibra dependem não apenas das propriedades da fibra, mas também do grau em que uma carga aplicada é transmitida às fibras pela matriz. Deste modo, obter dados de testes confiáveis a partir de materiais compósitos é geralmente mais complexo do que para metais isotrópicos. A magnitude da ligação interfacial entre as fases de reforço e matriz é o item mais importante para a transmissão de carga entre os materiais. Sob uma força aplicada, essa ligação fibra/matriz é interrompida nas extremidades da fibra, produzindo um padrão de deformação da matriz, em outras palavras, não há transmissão de carga da matriz em cada extremidade da fibra [1,4].

O arranjo ou orientação das fibras, a concentração e a distribuição têm uma influência significativa na resistência e outras propriedades dos compósitos reforçados com fibra. Embora a eficiência de reforço seja menor para fibras descontínuas do que para fibras contínuas, os compostos de fibra descontínua estão se tornando cada vez mais importantes no mercado comercial [1]. De forma geral, as recompensas do uso dessas técnicas de monitoramento

suportam o conhecimento do comportamento polimérico dos materiais compósitos, amparando o controle do processo de obtenção a ser utilizado, o que, por sua vez, impacta nas propriedades mecânicas e nas características morfológicas do produto final.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Produção das Placas de Resina Pura

Inicialmente, a solução da matriz foi produzida utilizando a metodologia descrita no item 3.2.3, em seguida a solução com 180 g foi depositada no molde de inox (Figura 4.1) onde permaneceu no processo de cura em temperatura ambiente durante 72 h. Em seguida, as placas foram submetidas a pós cura em estufa durante 1 h a temperatura de 100 °C. Em seguida, as placas foram desmoldadas, armazenadas em temperatura ambiente e protegidas da umidade.



Figura 4.1 – Conjunto do molde (molde de inox/filme desmoldante/placa inferior).

4.2.2 Produção dos Compósitos

Neste estudo foram produzidos três grupos de compósitos utilizando os três tipos diferentes de preregs (*in natura*, KOH e NaOH) obtidos a partir da metodologia descrita no capítulo 3. Para cada grupo foram produzidas duas placas nas dimensões de 220 x 200 x 3 mm, sendo a primeira placa destinada aos corpos de prova (CP) de tração e a segunda para os CPs de flexão e impacto.

Os compósitos foram fabricados utilizando a técnica de moldagem por compressão a quente com o auxílio de um conjunto composto por: Molde retangular metálico (220 mm x 200 mm x 3 mm) (Figura 4.2a) e 2 placas retangulares (260 mm x 240 mm), ambos em material inox (AISI 304). Para o procedimento utilizou-se uma prensa hidráulica com pratos aquecidos de 600 x 600 mm (INDUMEC, 1000 kN) com controle/monitoramento de temperatura e pressão

(Figura 4.2b). A prensa utilizada é procedente do Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Produtos Florestais da Fazenda Água Limpa – FAL/UnB.

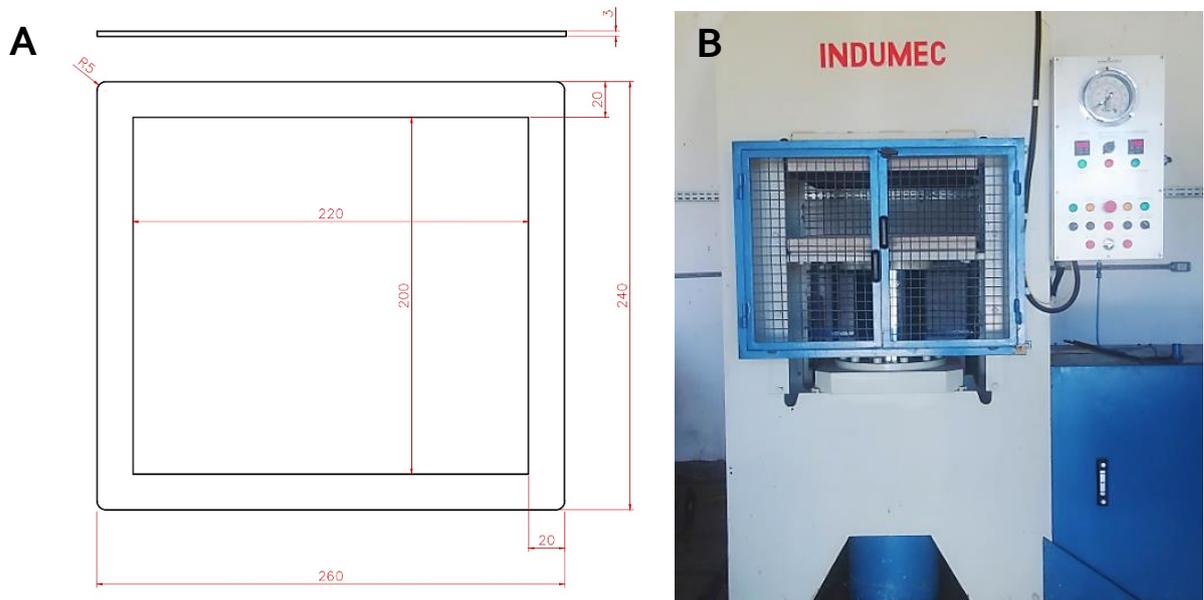


Figura 4.2 – Molde retangular em inox (a). Prensa hidráulica com pratos aquecidos INDUMEC (b).

Anteriormente ao processo de prensagem, os prepregs foram descongelados em temperatura ambiente durante 2 h e em seguida foram empilhados dentro do molde utilizando uma sequência de 6 camadas. O conjunto de camadas foi depositado sob um filme de *Peel ply* seguido de uma camada de filme desmoldante conforme apresentado no esquema da Figura 4.3.

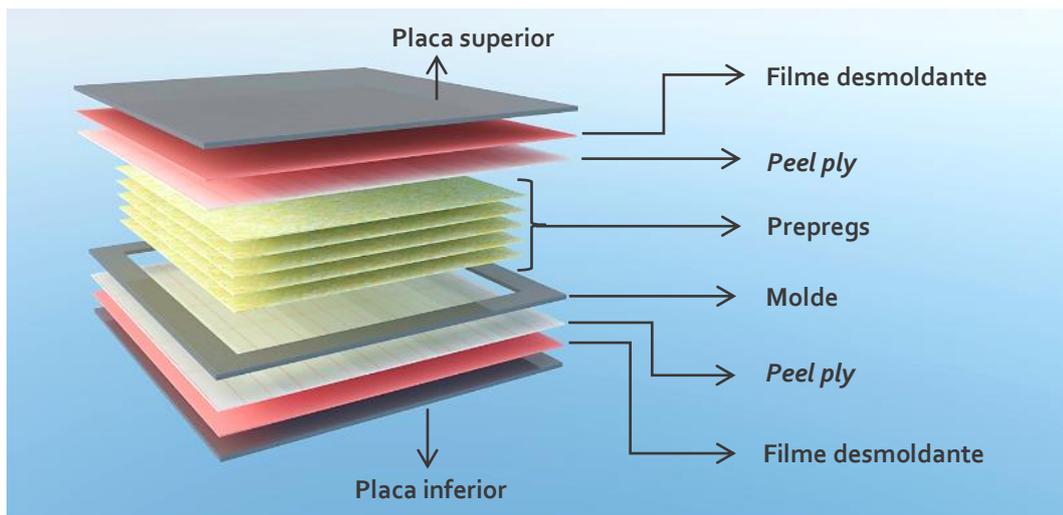


Figura 4.3 – Esquema de moldagem e empilhamento das camadas dos laminados.

O conjunto molde/prepregs foi inserido na prensa onde se aplicou uma pressão de 4,5 MPa ao conjunto. Os pratos foram então aquecidos a uma taxa de aquecimento de 1,5 °C/min entre temperatura ambiente até 100 °C, em seguida o conjunto foi mantido em isoterma durante

1 h como definido no capítulo 3. Após o tempo de cura, o aquecimento foi interrompido e os compósitos foram retirados da prensa.

4.2.3 Preparação dos Corpos de Prova

Para obtenção dos corpos de prova a partir das placas de compósitos e matriz pura utilizou-se uma máquina de corte do tipo serra fita de bancada MAKITA, modelo LB1200F. Após o corte, os CPs passaram por um processo de lixamento em uma Lixadeira (Polidriz Motorizada Dupla Polipan – 2D) para maior acabamento e precisão dimensional.

Os corpos de prova para o ensaio de Tração, Flexão e Impacto Izod foram produzidos conforme recomendações das normas ASTM D3039 [104], ASTM D790 [105] e ASTM D256 [106] respectivamente. O entalhe nos CPs de impacto foi feito mecanicamente com auxílio de entalhador da marca CEAST com profundidade de 2,5 mm. A Figura 4.4 apresenta as dimensões e os formatos dos corpos de prova produzidos.

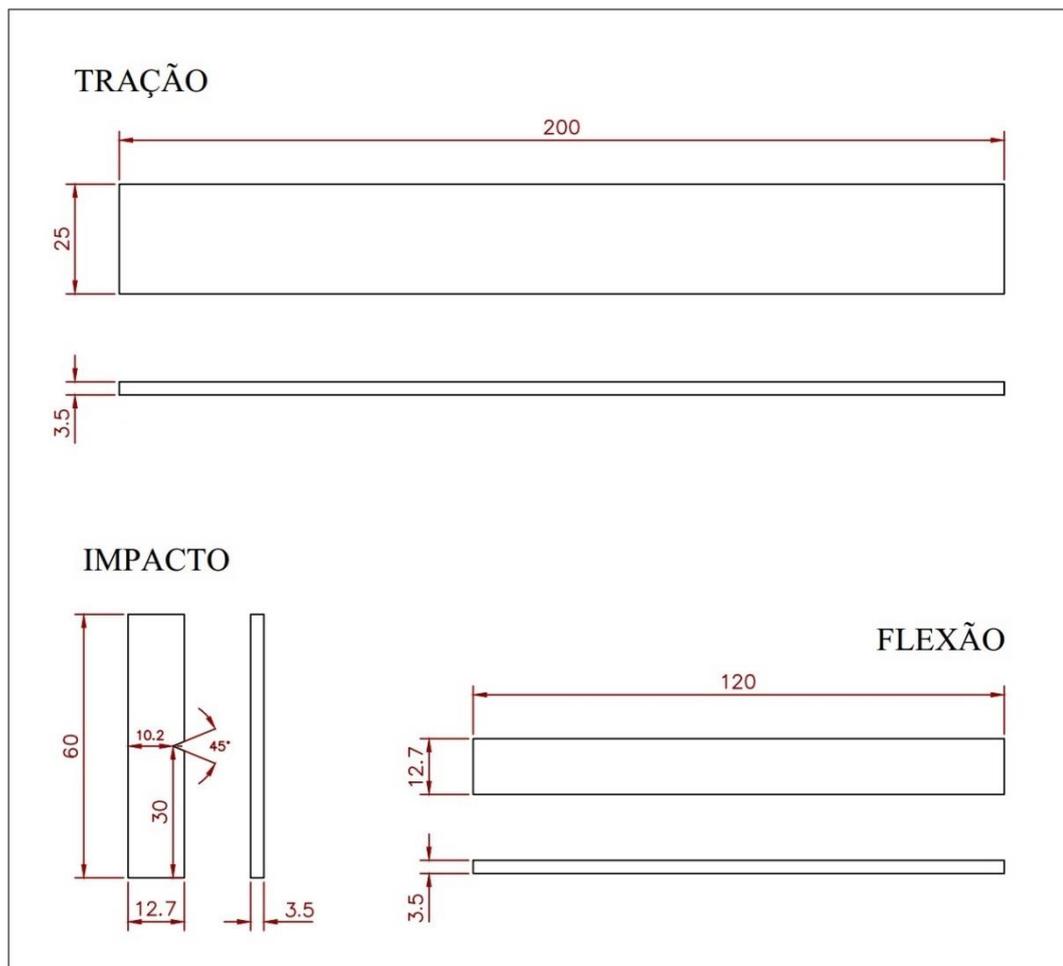


Figura 4.4 – Dimensões dos CPs de tração, flexão e impacto. Medidas em mm.

4.2.4 Caracterização Térmica, Mecânica e Morfológica da Fratura

As análises de TGA, DSC (estudo dinâmico) e DMA foram realizadas igualmente o item 3.2.7. Na análise de DMA as dimensões das amostras foram de 35 x 12 x 3,5 mm

Os corpos de prova produzidos, foram mantidos em temperatura ambiente e protegidos da umidade antes dos ensaios conforme recomendações das normas ASTM. Os CPs foram testados de acordo com os ensaios abaixo.

Tração: Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D3039 [104]. As análises foram feitas em uma máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON 3382 com uma célula de carga de 100 kN e acessório de vídeo extensômetro, disponível no Laboratório Materiais Poliméricos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Foram ensaiados 5 CPs para cada grupo e a velocidade do ensaio foi de 2 mm/min. Foi possível obter o módulo de elasticidade em tração, o limite de resistência à tração, tensão e deformação na ruptura.

Flexão: Os ensaios de flexão de 3 pontos foram realizados de acordo com a norma ASTM D790 [105] e utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON (EMIC 23 – 5D) com acessório para flexão de três pontos, disponível no Laboratório Materiais Poliméricos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Foram ensaiados 5 CPs para cada grupo e o vão livre adotado foi de 60 mm. Com as análises foi possível obter o módulo em flexão, resistência à flexão, tensão normal e deformação na ruptura e carga máxima suportada.

Impacto Izod: Os ensaios de impacto foram realizados de acordo com a norma ASTM D256 [106] e utilizando uma máquina de ensaios CEAST (Impactor II) com um martelo de 2,75 J, disponível no Laboratório Materiais Poliméricos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. As medições foram feitas para cada grupo e a média de 5 resultados foi feita para cada material.

Os resultados dos ensaios mecânicos foram interpretados com o auxílio de análise de variância ANOVA. Quando se observaram as diferenças significativas, os materiais foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey com 5% de probabilidade.

A análise da região de fratura dos corpos de prova de tração e impacto foi realizada de acordo com o item 3.2.5.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Caracterização Térmica dos Compósitos

As análises termogravimétricas dos compósitos finais e da resina pura permitiram avaliar desde sua estabilidade térmica inicial bem como os diferentes estágios de degradação. A temperatura em que ocorre a primeira perda de massa considerável foi definida como base para avaliar a estabilidade térmica. Dois estágios de perda de massa principais foram observados para os compósitos e para a resina pura. A Figura 4.5 apresenta as curvas TG–DTG dos compósitos produzidos a partir dos pré-impregnados e da resina epóxi, ambos estudados sobre taxa de aquecimento de 5 °C entre temperatura ambiente e 600 °C.

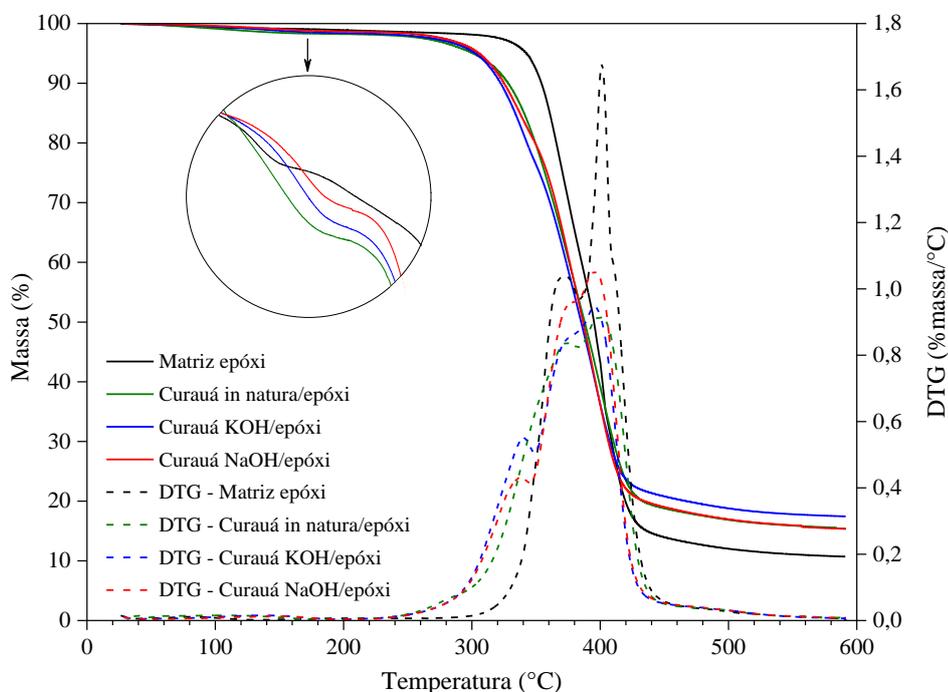


Figura 4.5 – Curvas TG e DTG para a resina epóxi pura e compósitos produzidos a partir dos pré-impregnados.

O primeiro estágio de perda de massa (em média 1,56%) das amostras entre 40 e 200 °C ocorre devido a uma combinação de dois fatores específicos. O primeiro fator está relacionado a evaporação da umidade absorvida por volta de 100 °C que ocorre principalmente nas regiões amorfas presentes nas fibras [107]. O segundo fator desta pequena perda de massa é devido a eliminação de moléculas de baixo peso molecular presentes no conjunto da matriz de epóxi [56]. A temperatura de início (T_i) do segundo ponto de perda de massa foi considerada como temperatura de estabilidade térmica das amostras. O compósito de curauá KOH/epóxi registrou a maior estabilidade térmica (269,1 °C), seguido pelo curauá NaOH/epóxi (265,7 °C)

e curauá *in natura*/epóxi (255,6 °C). A temperatura T_i registrada para o epóxi puro foi de ~312 °C. Conforme discutido anteriormente na seção 3.3.3, a maior estabilidade térmica dos compósitos que utilizaram as fibras tratadas ocorre devido a retirada de alguns de seus componentes que degradam a baixas temperaturas, como é o caso da hemicelulose, como consequência disso ocorre o aumento da quantidade de celulose presente nas fibras [85].

Nos compósitos, a segunda e principal perda de massa ocorreu de forma complexa e com várias etapas. Inicialmente, um pequeno pico nas curvas DTG (entre 337 e 340 °C) foi registrado apenas para os compósitos com fibras tratadas e está associado a degradação de parte dessas fibras presentes nos compósitos. Conforme observado nas curvas TG-DTG das fibras de curauá (Figura 3.10), as fibras tratadas apresentam uma menor estabilidade neste ponto o que consequentemente foi transmitido para os compósitos. Em contraste no compósito curauá *in natura*/epóxi a decomposição das fibras ocorreu de forma dissipada junto a matriz. Um segundo e pequeno pico DTG nos compósitos por volta de 375 °C está associado à degradação conjunta da resina epóxi e da celulose residual das fibras. Por último, o terceiro e maior pico em ~395 °C está relacionado a decomposição final da resina de epóxi, o que ocorre em elevadas temperaturas. O segundo estágio de degradação da resina também ocorreu em diferentes etapas e com dois picos DTG. O primeiro pico foi registrado em 366,3 °C e está associado a decomposição preliminar de grupos orgânicos mais voláteis presentes na resina epóxi DGEBA. O segundo e maior pico é devido a degradação dos componentes residuais da resina [108]. Os compósitos produzidos a partir dos pré-impregnados foram submetidos à análise de DSC para avaliar a eficiência do processo através do grau de cura (α_{cura}). A Figura 4.6 apresenta as curvas DSC obtidas a partir dos ensaios não isotérmicos para a matriz e compósitos.

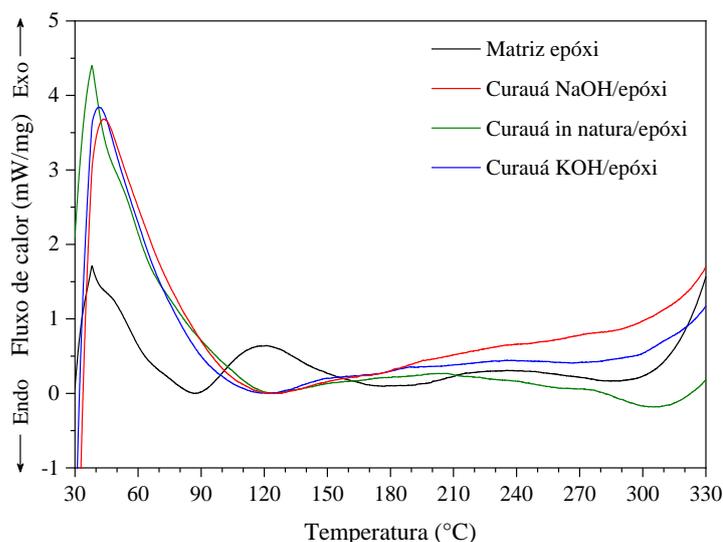


Figura 4.6 – Curvas DSC da matriz epóxi e dos compósitos de curauá/epóxi.

As propriedades de DSC, tais como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do pico de cura ($T_{pico\ cura}$), entalpia envolvida no processo (ΔH) e grau de cura (α_{cura}) estão resumidas na Tabela 4.1. As curvas DSC apresentaram o mesmo comportamento entre os compósitos. A temperatura de transição vítrea para o compósito de curauá NaOH/epóxi (91,4 °C) foi a maior registrada entre os compósitos, em relação ao seu prepreg (59,9 °C) o compósito apresentou um aumento de 31,5 °C na temperatura de transição vítrea. O aumento na T_g também foi registrado nos compósitos de curauá *in natura*/epóxi e curauá KOH/epóxi (30,1 e 32,3 °C, respectivamente) está relacionado a alta concentração de ligações cruzadas da matriz após o processo de cura, visto que, a temperatura de transição vítrea da resina epóxi depende da densidade das ligações *crosslinking*, do número de extremidades livres da cadeia e da rigidez dos segmentos poliméricos [51]. O acréscimo na T_g nos compósitos que utilizaram fibras tratadas deve-se à mudança de estado da adesão reforço/matriz discutida anteriormente na Seção 3.3.4.

Tabela 4.1 – Dados DSC da matriz epóxi e dos compósitos de curauá/epóxi.

Prepreg	T_g (°C)	$T_{pico\ cura}$ (°C)	ΔH (J/g)	α_{cura} (%)
epóxi	68,98	120,99	68,98	85,55
Curauá <i>in natura</i> /epóxi	79,77	207,12	35,49	90,09
Curauá KOH/epóxi	83,77	189,65	14,62	95,92
Curauá NaOH/epóxi	91,39	218,24	6,198	98,27

Verificou-se que os compósitos apresentaram diferentes picos de cura e a entalpia residual de cura foi relativamente baixa. A extensão de cura dos compósitos e da matriz curada foi calculada utilizando a entalpia envolvida no processo de cura da formulação resina/catalizador não reagida. O grau médio de cura (α_{cura}) foi registrado em 85,55% para a resina pura, indicando que o processo de pós-cura do material não foi suficiente para alcançar a cura total. Nos compósitos, a cura final foi de 90,09% para a amostra curauá *in natura*/epóxi e para as amostras curauá KOH/epóxi e curauá NaOH/epóxi, 95,92 e 98,27% respectivamente. Estes valores indicam que os compósitos apresentaram um grau de cura alto, sendo a cura total de uma resina termorrígida extremamente difícil de se alcançar [109]. As diferenças na extensão da cura entre os compósitos estão associadas a adesão fibras/matriz. O tratamento alcalino aplicado às fibras intensificou o número de interações potenciais através da diminuição da quantidade de extrativos em sua superfície, aumentando a ligação interfacial fibra/matriz como relatado em alguns trabalhos [65–67]. As fibras tratadas permitiram que a resina fluísse melhor

durante a cura, fazendo com que o calor utilizado no processo fosse melhor distribuído entre as camadas do compósito, e conseqüentemente intensificando o número de ligações cruzadas no polímero. Um pico exotérmico menor também foi registrado entre 180 e 280 °C apenas para a resina epóxi, este pico é atribuído a reações cruzadas, como homopolimerização e esterificação de grupos epóxi que geralmente ocorrem em altas temperaturas [27].

4.3.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Nos ensaios de DMA dos compósitos foi estudado o módulo de armazenamento (E') e de perda (E''), a $Tan \delta$, a altura e largura do pico de $Tan \delta$. A variação do módulo de armazenamento e do módulo de perda em função da temperatura dos compósitos de curauá/epóxi é apresentada na Figura 4.7.

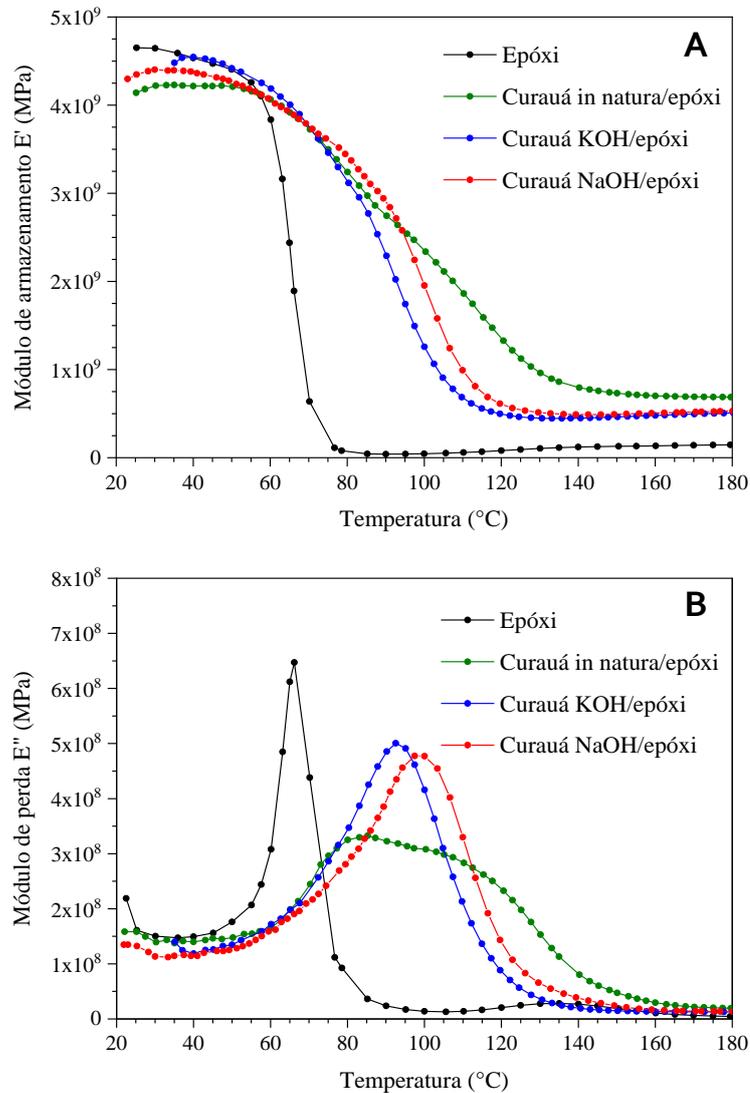


Figura 4.7 – Curvas dos Módulos E' (a) e E'' (b) dos compósitos e da resina epóxi.

O módulo no estado vítreo é determinado principalmente pela rigidez das forças intermoleculares e pela maneira como as cadeias poliméricas são entrelaçadas [41]. Isto explica os altos valores alcançados pela resina epóxi pura no início da análise, que apresentou uma ligação das cadeias poliméricas mais forte em baixas temperaturas. Outro fator que pode ter influenciado essa discrepância entre os resultados obtidos para a resina epóxi pura em relação aos compósitos está relacionado aos diferentes processos de cura em que os materiais foram submetidos, visto que, a metodologia de cura das amostras de epóxi não foi a mesma aplicada aos compósitos por motivos técnicos de processamento.

Nas curvas da Figura 4.7a dos compósitos e na Tabela 4.2 é possível observar um aumento de E' para os compósitos com fibras de curauá tratadas na região vítrea. Isto ocorre devido ao aumento da restrição molecular imposta pela melhor aderência reforço/matriz, ocasionada pela maior rugosidade superficial das fibras após a aplicação dos tratamentos químicos. Nas curvas é possível observar a diminuição do módulo de armazenamento com o avanço da temperatura. Esta queda no módulo está relacionada ao movimento micro browniano das cadeias poliméricas à medida que o polímero se aproxima da transição vítrea e a perda de rigidez das fibras com o avanço da temperatura [41,110].

Os valores dos módulos E' na região vítrea e elastomérica foram extraídos nas temperaturas de 40° e 160 °C respectivamente, e são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Módulos de armazenamento na região vítrea e elastomérica dos compósitos.

Compósito	E'_{40} (GPa)	E'_{160} (GPa)
Matriz epóxi	0,453	0,016
Curauá <i>in natura</i> /epóxi	0,422	0,070
Curauá KOH/epóxi	0,455	0,048
Curauá NaOH/epóxi	0,439	0,051

No módulo de armazenamento dos compósitos pode-se observar que a queda do módulo é menor no compósito com reforço *in natura*, isto é, a diferença entre os módulos na região vítrea e na região elastomérica é menos acentuada em compósitos com reforço *in natura* em comparação com os compósitos de fibras tratadas, o que indica nitidamente o efeito dos tratamentos nas fibras de reforço. Desta forma, o máximo valor de E' foi registrado pelo compósito de curauá KOH/epóxi na região vítrea e pelo curauá *in natura*/epóxi na região elastomérica.

A Figura 4.7b apresenta a variação do módulo de perda em função da temperatura dos compósitos de curauá/epóxi e da resina pura. Observou-se que, os compósitos com fibras tratadas apresentaram as maiores alturas de pico do módulo de perda, e o compósito com fibras *in natura* exibiu o maior alargamento deste pico. Este alargamento da curva E'' pode ser atribuído a uma maior restrição do processo de relaxação de alguns segmentos de cadeia deste compósito. Esta restrição é atribuída principalmente à imobilização segmentar da cadeia da matriz na superfície da fibra [111]. O valor do módulo de perda na região de transição é muito alto para a resina pura se comparado com os compósitos. Além disso, os módulos de perda dos compósitos aumentaram de acordo com o tratamento aplicado as fibras. O maior módulo nesta temperatura de transição (entre 60 e 120 °C) é devido ao aumento do atrito interno, o que consequentemente aumenta a dissipação de energia. Deste modo, a presença das fibras de alto módulo reduziu a flexibilidade do material ao introduzir restrições na mobilidade segmentar das moléculas poliméricas nas temperaturas de relaxamento deixando assim o material mais frágil a este tipo de esforço.

A relação entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento é medida como o fator de perda mecânica ou $Tan \delta$. As propriedades de amortecimento do material proporcionam o equilíbrio entre a fase elástica e a fase viscosa em uma estrutura polimérica. Em compósitos, o amortecimento é influenciado pela incorporação de fibras. A posição e a altura do $Tan \delta$ são indicativos da estrutura e das propriedades do material compósito. A variação do parâmetro de amortecimento mecânico com variação de temperatura para os compósitos e resina pura é mostrado na Figura 4.8.

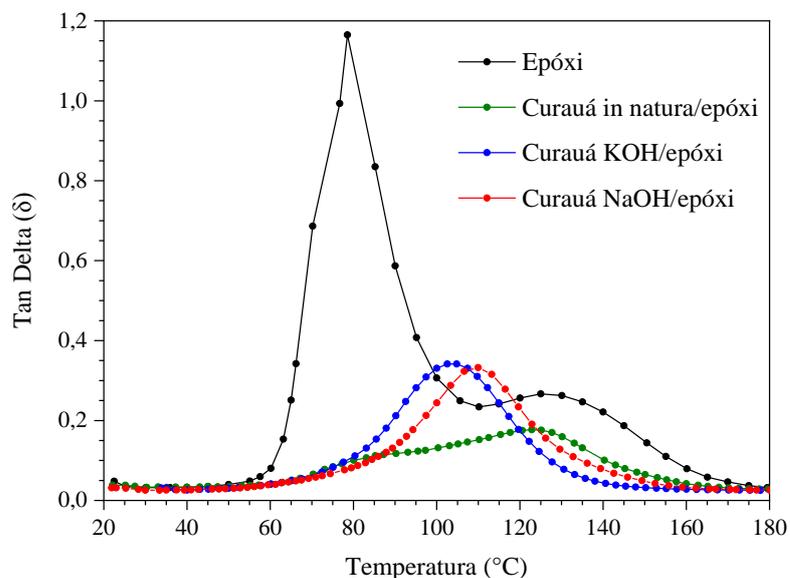


Figura 4.8 – Curvas $Tan \delta$ dos compósitos e da resina epóxi.

Observa-se que à medida que a temperatura aumenta, o amortecimento percorre um ponto máximo na região vítrea e depois diminui na região elastomérica. Abaixo de T_g o amortecimento é baixo pois, nessa região, os segmentos da cadeia estão em estado congelado. De fato, um segmento congelado no estado vítreo pode armazenar mais energia para uma dada deformação do que um segmento no estado elástico, que pode se mover livremente. Assim, as deformações são principalmente elásticas e os deslizamentos moleculares que resultam no fluxo viscoso são baixos [112]. Nota-se dois picos de relaxamento para resina epóxi curada. Os compósitos têm muito menos amortecimento na região de transição em comparação com a resina pura, o que pode estar relacionado ao fato das fibras carregarem uma maior extensão de tensão e permitem que apenas uma pequena parte da mesma force a interface. Portanto, a dissipação de energia ocorrerá na interface da matriz polimérica, onde uma interface forte é caracterizada pela menor dissipação de energia [112]. A T_g dos compósitos foi registrada no ponto de temperatura de pico das curvas $Tan \delta$. A T_g , altura e a largura do pico na metade da curva estão resumidas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – T_g , altura do pico $\tan \delta$ e largura do pico na metade da curva dos compósitos.

Compósito	T_g (°C)	$Tan \delta_{máx}$	$Tan \delta_{amplitude}$
Matriz epóxi	78,6	1,16	18,1
Curauá <i>in natura</i> /epóxi	124,4	0,18	36,8
Curauá KOH/epóxi	103,6	0,34	29,2
Curauá NaOH/epóxi	109,6	0,33	28,4

Um acentuado aumento na T_g dos compósitos em comparação com a matriz pura foi observado. O deslocamento da T_g para temperaturas mais elevadas está associado à diminuição da mobilidade da matriz devido à incorporação de fibras [110]. O desvio na curva indica uma melhor interação fibra/matriz, apontando a eficácia da fibra de curauá como agente de reforço. Nota-se que o compósito de fibras *in natura* apresentou maior valor de transição vítrea nesta análise. Este aumento se deve à maior restrição atribuída pela fibra sem tratamento, devido à menor presença de regiões mais frágeis. Apesar dos tratamentos alcalinos aumentarem a quantidade de celulose da fibra e rugosidade superficial, em alta concentração, o tratamento pode resultar na deslignificação das fibras e causar danos à sua estrutura interna [48,67]. Militký e Jabbar (2015) estudaram o efeito de tratamentos químicos aplicados a fibras de juta sobre as propriedades dinâmico mecânicas de compósitos de matriz epóxi. Em seu estudo um aumento na temperatura T_g para todos os compósitos de juta tratados foi observado devido à mobilidade

reduzida das cadeias poliméricas da matriz e melhor efeito de reforço. Xu et al. (2018) também observou em seus compósitos de epóxi reforçado com fibras de cânhamo que a temperatura de transição vítrea do material aumentou com o teor de fibras de reforço, indicando o aumento da rigidez das cadeias poliméricas.

A rigidez das fibras em diferentes orientações também pode ser alterada durante o tratamento, assim a mesma fibra pode apresentar excelentes propriedades em modo de tração e propriedades reduzidas a forças de cisalhamento, como é o caso da análise DMA realizada no modo de flexão. A altura do pico $Tan \delta$ foi menor nos compósitos em relação a resina epóxi pura. Esta redução pode ser associada à restrição do movimento de moléculas do polímero pela incorporação de fibras rígidas. O rebaixamento da altura do pico também indica boa adesão interfacial [113]. Em relação a largura do pico $Tan \delta$ na metade da altura da curva, a mesma se torna mais ampla nos compósitos em relação a matriz. O alargamento do pico pode ser atribuído a uma restrição do processo de relaxação de determinados segmentos de cadeia dos compósitos o que leva a uma distribuição mais larga do pico, assim, quanto maior a largura mais heterogêneo é o sistema e maior é a restrição ao processo de relaxação [114].

4.3.3 Ensaio de Tração

A Figura 4.9 apresenta os limites de resistência e módulos de elasticidade em tração da matriz epóxi e dos compósitos de curauá. Os gráficos foram produzidos a partir dos dados obtidos no ensaio de tração e organizados estatisticamente através da análise de variância ANOVA.

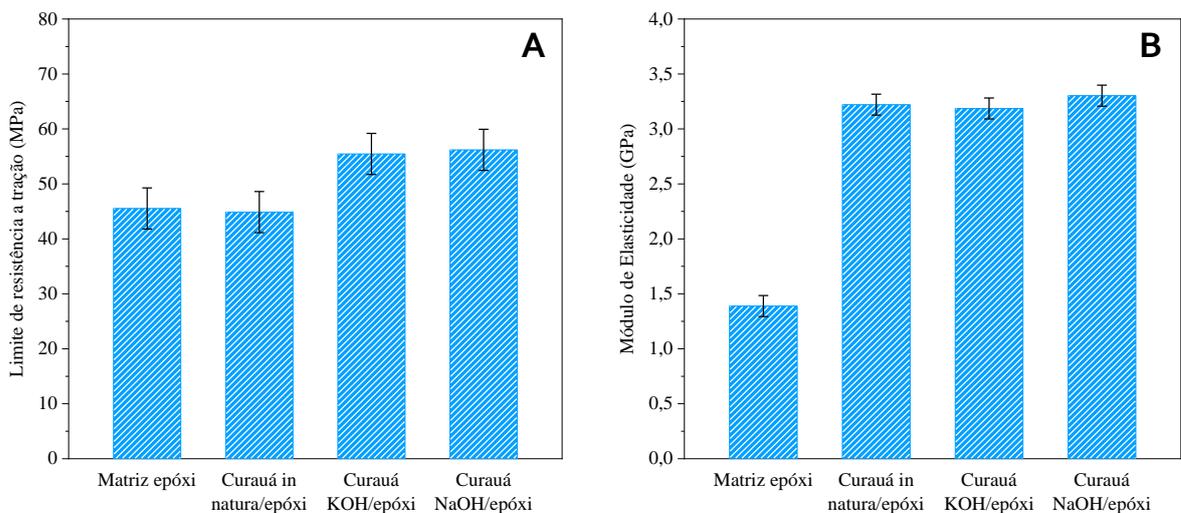


Figura 4.9 – Limites de resistência a tração (a) e módulos de elasticidade em tração (b) dos compósitos de curauá/epóxi.

Nota-se em geral um aumento no limite de resistência a tração dos compósitos em relação a matriz pura, do mesmo modo é observado o aumento desta resistência nos compósitos que utilizaram fibras tratadas diante do compósito com fibra *in natura*. Os compósitos apresentaram comportamento frágil e as deformações máximas registradas foram menores que 2% em relação ao comprimento inicial. A Tabela 4.4 apresenta os valores médios referentes as propriedades mecânicas de tração da matriz e dos compósitos.

Tabela 4.4 – Valores médios das propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de tração dos compósitos.

Compósito	Limite de resistência (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
Matriz epóxi	45,52 ± 6,32	2,25 ± 0,41	1,39 ± 0,059
Curauá <i>in natura</i> /epóxi	44,87 ± 1,92	1,05 ± 0,07	3,22 ± 0,058
Curauá KOH/epóxi	55,46 ± 2,30	1,74 ± 0,20	3,17 ± 0,126
Curauá NaOH/epóxi	56,20 ± 3,65	1,76 ± 0,24	3,30 ± 0,134

O maior valor médio de resistência à tração (56,2 MPa) e módulo de elasticidade (3,30 GPa) foi encontrado para o compósito curauá NaOH/epóxi, seguido pelo compósito curauá KOH/epóxi com 55,7 MPa e 3,18 GPa respectivamente. O menor valor médio da resistência a tração foi registrado para os compósitos curauá *in natura*/epóxi. Maciel et al. (2018) estudou a incorporação de fibras de curauá alinhadas na matriz epóxi. Em seu estudo, constatou que os compósitos com teor de fibras de 30% apresentaram resistência mecânica em tração superior a resina pura, sendo a tensão de ruptura média registrada em 54,79 e 34,31 MPa para o compósito e resina pura respectivamente.

A Figura 4.10 apresenta os gráficos de Tukey com nível de significância de $p = 0,05$. Nos gráficos, o intervalo de valores em vermelho aponta os compósitos que são significativamente diferentes entre si, caso o intervalo intercepte o valor 0 os compósitos são significativamente iguais. De acordo com a análise ANOVA, o valor da resistência à tração é significativo quando comparado os compósitos com fibras tratadas em relação a resina epóxi pura e ao compósito com fibras de curauá *in natura*.

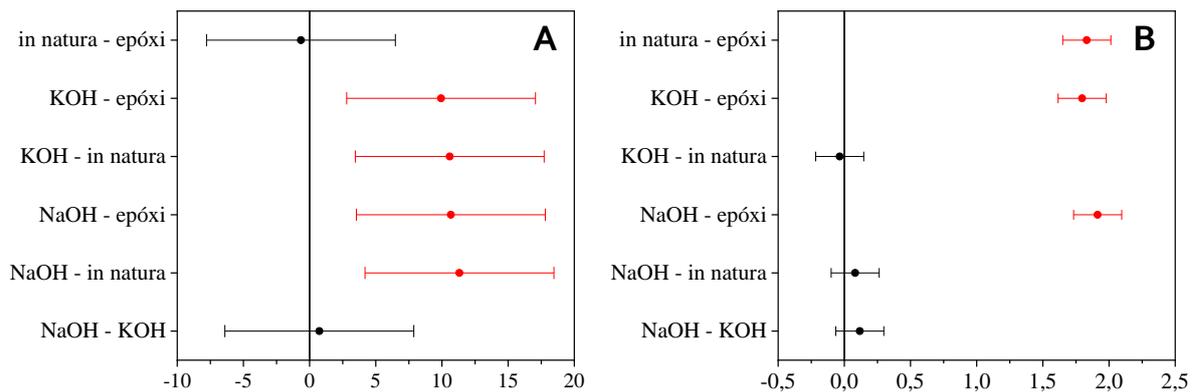


Figura 4.10 – Gráficos da análise de Tukey para o limite de resistência a tração (a) e módulo de elasticidade em tração (b) dos compósitos de curauá/epóxi.

O tratamento alcalino aplicado às fibras aumentou ainda mais as propriedades de tração dos compósitos, aqueles que utilizaram fibras tratadas apresentaram os valores de resistência a tração em média 19% maiores do que a matriz epóxi pura. Os compósitos de fibras tratadas não apresentaram valores do módulo de elasticidade significativamente altos em relação ao de fibras *in natura*, entretanto, visando uma comparação com a matriz epóxi pura este valor chega a ser 58% maior. Em um estudo feito por Oliveira (2016) compósitos biodegradáveis de poliácido láctico (PLA) reforçados com fibras de curauá tratadas com uma solução de NaOH 10% apresentaram resistência mecânica e módulo de elasticidade superiores aqueles dos compósitos que utilizaram fibras *in natura*. Os tratamentos químicos aplicados as fibras são potencialmente capazes de superar o problema da incompatibilidade entre as fibras vegetais e matrizes poliméricas. O tratamento alcalino também aumenta a rugosidade superficial das fibras, resultando em maior adesão a matriz através de seu intertravamento mecânico e, conseqüentemente, aumento das propriedades mecânicas [66,67].

4.3.4 Ensaio de Flexão

A resistência à flexão e o módulo de elasticidade em flexão dos compósitos de epóxi reforçados com fibras de curauá são mostrados na Figura 4.11. A figura apresenta a influência dos tratamentos nas propriedades dos compósitos, medida a partir de testes de flexão de três pontos. Os gráficos apresentados são baseados nos dados obtidos do ensaio de flexão a partir das repetições testadas para cada tipo de amostra e organizados estatisticamente através da análise de variância ANOVA.

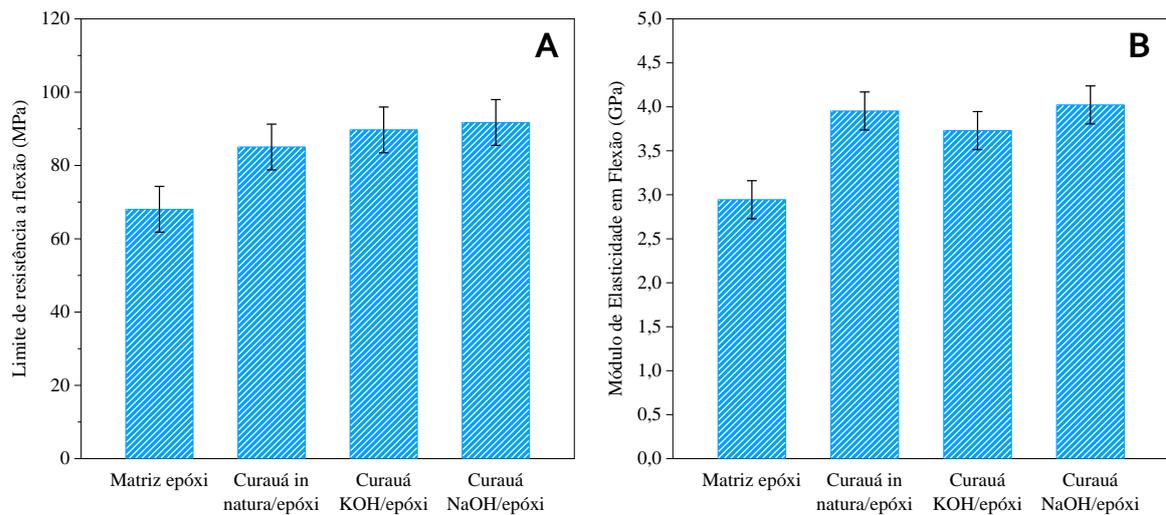


Figura 4.11 – Limites de resistência a flexão (a) e módulos de elasticidade em flexão (b) dos compósitos de curauá/epóxi.

Pode-se observar que as tendências de resistência à flexão são semelhantes às da resistência à tração. A Tabela 4.5 apresenta os valores médios referentes as propriedades mecânicas de flexão da matriz e dos compósitos. Como foi observado para a resistência à tração, os compósitos de fibras tratadas apresentam uma maior resistência à flexão do que os compósitos feitos com fibras *in natura*. No ensaio de flexão a resina epóxi pura bem como os compósitos também apresentaram um comportamento de natureza frágil.

Tabela 4.5 – Valores médios das propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de flexão dos compósitos.

Composito	Limite de resistência (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de flexão (GPa)
Matriz epóxi	68,0 ± 10,91	3,69 ± 0,67	2,94 ± 0,179
Curauá <i>in natura</i> /epóxi	85,0 ± 5,55	3,02 ± 0,15	3,95 ± 0,299
Curauá KOH/epóxi	89,7 ± 2,97	3,38 ± 0,20	3,73 ± 0,268
Curauá NaOH/epóxi	91,7 ± 7,52	3,30 ± 0,34	4,02 ± 0,256

Os dados apontam que a adição de fibras a matriz epóxi foi capaz de melhorar tanto a resistência como o módulo de flexão do material. O compósito de curauá NaOH/epóxi apresentou o maior valor médio de resistência a flexão (91,7 MPa), um aumento de 7,3% em relação ao compósito de fibras *in natura*. Se compararmos este valor com o limite de resistência à flexão médio da resina epóxi pura este aumento chega a ser 26% maior. Diversas pesquisas relataram que a adição de fibras em compósitos pode aumentar tanto a resistência à flexão

quanto o ponto crítico de carga de matrizes poliméricas [58,115,116]. Os compósitos de fibras tratadas proporcionaram os maiores limites de resistência a flexão.

A Figura 4.12 apresenta os gráficos de Tukey com nível de significância de $p = 0,05$. Os valores da resistência à flexão e do módulo são significativos quando comparado os compósitos em relação a resina epóxi pura. Entre os compósitos não houve diferenças significativas.

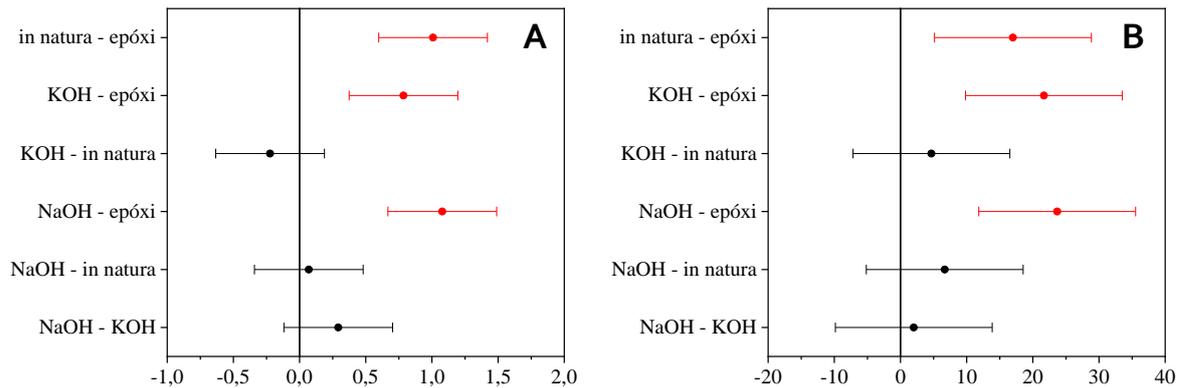


Figura 4.12 – Gráficos da análise de Tukey para o limite de resistência a flexão (a) e módulo de elasticidade em flexão (b) dos compósitos de curauá/epóxi.

Apesar dos compósitos tratados apresentarem maiores limites de resistência flexão, o compósito de curauá KOH/epóxi apresentou um decréscimo do módulo de elasticidade em relação a fibra *in natura*. Esta queda pode ser associada a deslignificação gerada pelo tratamento, visto que, aplicado em alta concentração o tratamento alcalino pode resultar danos tanto à superfície quanto a sua estrutura interna, diminuindo algumas propriedades mecânicas específicas [48,67]. De modo geral a remoção de ceras e compostos não celulósicos durante a modificação química das fibras lignocelulósicas expõe grupos hidroxila na superfície e promove a ligação interfacial entre a superfície da fibra e a matriz da resina epóxi. Essa interação teve de modo geral um efeito positivo sobre as propriedades de flexão dos compósitos, aumentando a capacidade de transferência de tensão da matriz para a fibra via adesão interfacial [117].

4.3.5 Impacto Izod

Na Figura 4.13a são apresentados os valores da resistência ao impacto Izod dos compósitos e da resina epóxi pura. A resistência ao impacto da resina de epóxi pura foi de 12,11 J/m. Nos compósitos foi observado um aumento acentuado na resistência ao impacto devido ao reforço da fibra. A maior energia de ruptura foi registrada para o compósito de fibras de curauá

in natura (85,86 J/m), um aumento de 7 vezes na tenacidade do epóxi. A resistência relativamente baixa da interface entre uma fibra lignocelulósica hidrofílica e uma matriz polimérica contribui para uma transferência de carga ineficaz da matriz para a fibra, resultando em superfície de fratura maior e alta energia de impacto necessária para a ruptura [44].

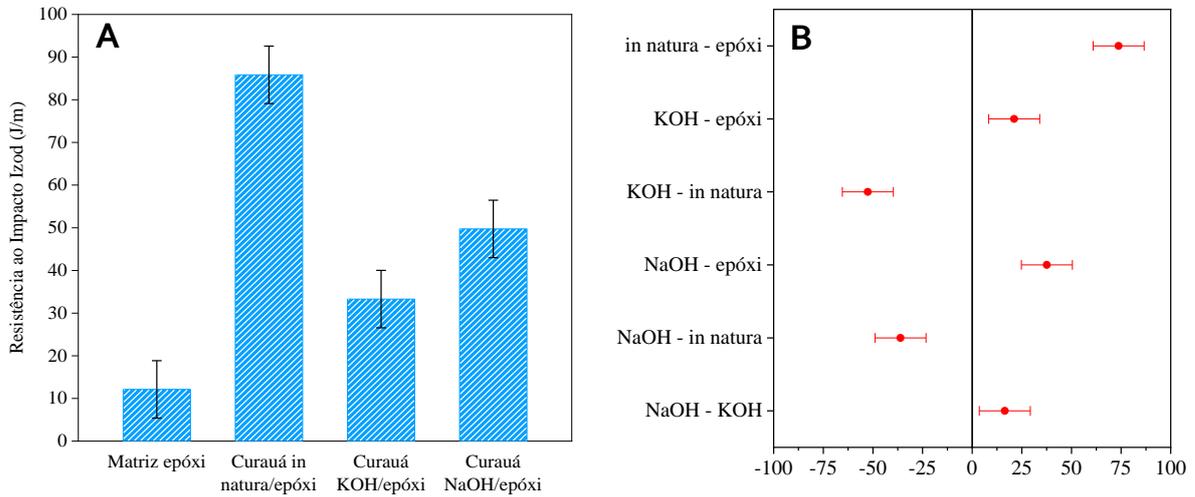


Figura 4.13 – Resistência ao impacto Izod (a) e gráficos da análise de Tukey (b) dos compósitos de curauá/epóxi.

Apesar dos tratamentos alcalinos aplicados as fibras terem aumentados as propriedades mecânicas de tração e flexão dos compósitos, houve queda na resistência destes materiais em relação ao impacto Izod. O compósito de curauá NaOH/epóxi apresentou uma resistência média de 49,72 J/m, enquanto no compósito de curauá KOH/epóxi a resistência foi de 33,28 J/m. Esta redução na resistência pode ser atribuída diminuição da rigidez da parede celular da planta após os tratamentos [23]. Os gráficos de Tukey apresentados na Figura 4.13b indicam que houve diferenças significativas entre os compósitos e a matriz, bem como diferenças nos compósitos entre si.

4.3.6 Caracterização da Região da Fratura

O estudo da região da fratura em tração e impacto dos compósitos através da técnica de MEV é fundamental para verificar a adesão reforço/matriz. Esta avaliação também permite entender o efeito dos tratamentos químicos aplicados nas fibras, verificando se houve ou não interação entre a superfície da fibra e a matriz polimérica. A Figura 4.14 apresenta as micrografias da região da fratura para os compósitos de curauá/epóxi com aumentos de 50 vezes. Este aumento foi suficiente para avaliar a dispersão das fibras na resina epóxi. No ensaio de tração, o compósito com fibras *in natura* apresentou dispersão adequada, entretanto, em

algumas regiões as fibras foram arrancadas, evidenciando sua baixa adesão com a matriz polimérica.

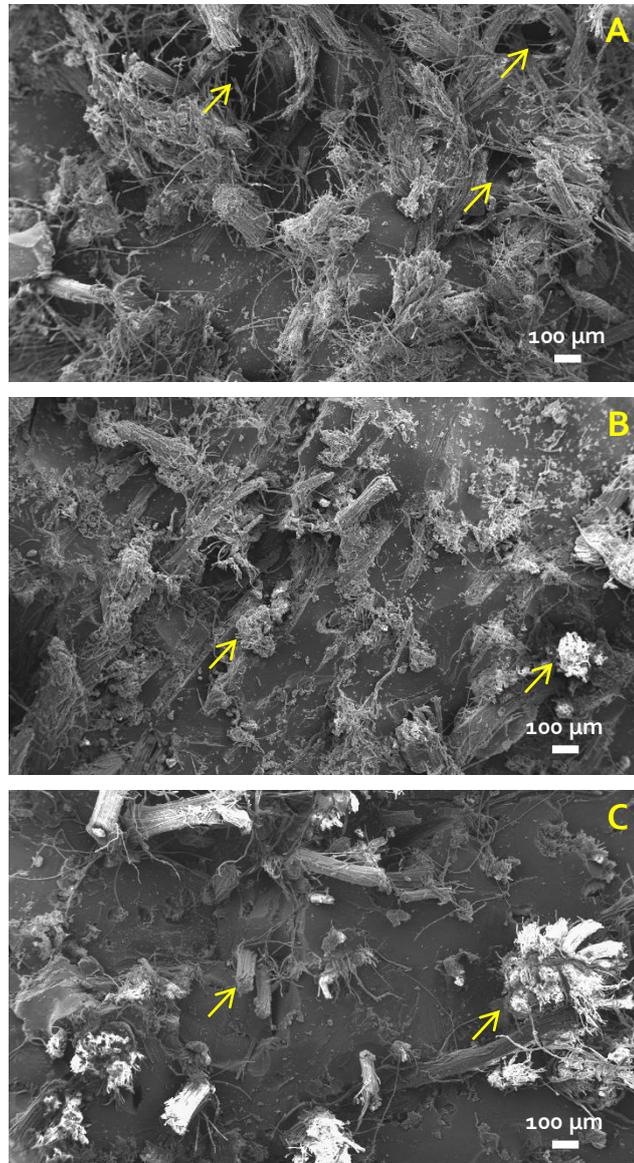


Figura 4.14 – Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de tração dos compósitos. Curauá *in natura*/epóxi (a), curauá KOH/epóxi (b), curauá NaOH/epóxi (c).

Na Figura 4.14a é possível observar ainda que a fibra se uniu a matriz em formato inteiro e não em forma de fibrila de celulose, visto que, a presença dos componentes amorfos da fibra de curauá *in natura* impediu seu desfibrilamento. Em contraste, nos compósitos curauá KOH/epóxi e curauá NaOH/epóxi as fibras tratadas apresentaram maior grau de desfibrilamento permitindo que a resina fluísse por entre as fibrilas o que conseqüentemente aumentou a interação reforço/matriz. Nestes compósitos também foi possível observar que a aplicação de tensão gerada pelo ensaio ocasionou no rompimento das fibras e não seu arranchamento da matriz, evidenciando que os tratamentos alcalinos aplicados resultaram na

descamação da parede externa da fibra, aumentando conseqüentemente sua rugosidade superficial [47]. A maior adesão observada nos compósitos que utilizaram fibras tratadas também foi evidenciada nas propriedades mecânicas de tração.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostra a microscopia eletrônica de varredura feita na superfície fraturada dos compósitos submetidos ao ensaio de impacto com aumento de 50 vezes. Na região de fratura do compósito curauá *in natura*/epóxi é possível observar que as fibras não apresentaram um rompimento abrupto, sendo que, as fibras *in natura* em maior comprimento observadas na figura apontam indícios que elas foram arrancadas da matriz durante o ensaio. Apesar da má adesão registrada, este compósito apresentou os valores mais alto neste ensaio.

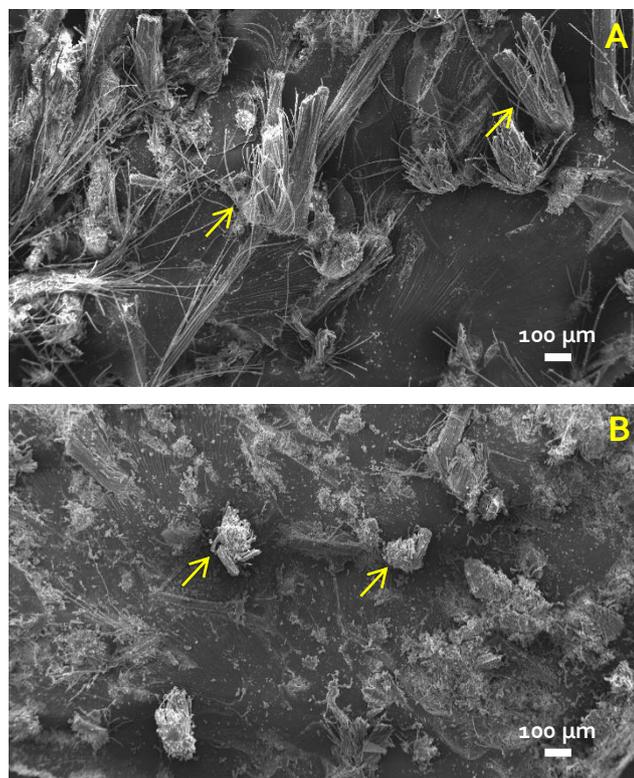


Figura 4.15 – Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de impacto dos compósitos. Curauá *in natura*/epóxi (a), curauá KOH/epóxi (b).

A queda na resistência ao impacto Izod dos compósitos de fibras tratadas pode ser associada a baixa resistência dessas fibras a força cisalhante gerada durante o ensaio. Como pode ser observado para o compósito curauá KOH/epóxi (Figura 4.15b), as fibras na região de fratura apresentaram comportamento frágil, visto que, seu rompimento ocorreu juntamente com a matriz. O tratamento alcalino de hidróxido de potássio aplicado as fibras atuou na quebra da ligação de hidrogênio no grupo hidroxila (OH) presente na estrutura da fibra e despolimerizou a celulose amorfa por meio da remoção de grande parte da hemicelulose e lignina [47]. Esta remoção de componentes estruturais da fibra acarretou na redução de propriedades mecânicas

relacionadas a resistência a forças cortantes (cisalhamento), o que pode ser observado na seção 4.3.5.

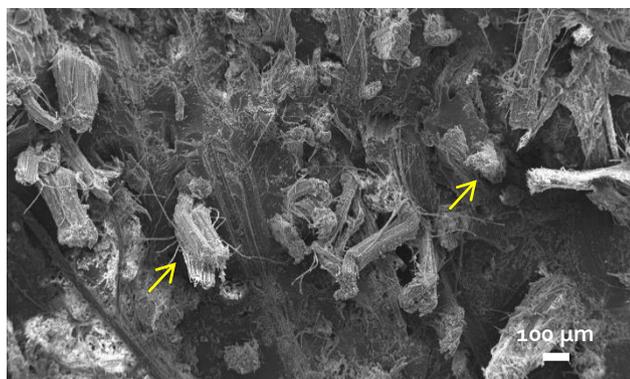


Figura 4.16 – Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de impacto do compósitos de curauá NaOH/epóxi.

O compósito curauá NaOH/epóxi também apresentou redução na resistência ao impacto Izod em relação ao compósito de fibra *in natura*, entretanto, os valores aqui registrados foram superiores ao do compósito de fibras de curauá tratadas com KOH. Na Figura 4.16 é possível observar que também houve quebra das fibras próximo a matriz, contudo em quantidade e extensão reduzidas. O tratamento com a solução de hidróxido de sódio foi capaz de solubilizar grande parte da lignina e hemicelulose presentes na superfície da fibra, não fragilizando a estrutura interna das fibrilas da fibra e promovendo boa adesão no compósito [67].

4.4 CONCLUSÕES

A produção dos compósitos a partir dos pré-impregnados obtidos foi realizada por meio da técnica de moldagem por compressão a quente com a utilização de uma prensa com pratos aquecidos. As propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos obtidos foram estudadas com auxílio das técnicas de TGA, DSC e DMA. As propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas através de ensaios mecânicos (tração, flexão e impacto) e a morfologia da área de fratura dos corpos de prova foi estudada por meio da técnica de MEV. A análise do comportamento térmico dos compósitos através da análise TGA indicou que o compósito de curauá KOH/epóxi apresentou maior estabilidade térmica. A temperatura de transição vítrea bem como o grau de cura dos compósitos obtidos a partir da técnica de DSC indicaram que o compósito curauá NaOH/epóxi apresentou a maior T_g entre todos os materiais e o intervalo do grau de cura registrado para os compósitos foi entre 90,09 e 98,27%. Na análise de DMA dos compósitos, aqueles que utilizaram as fibras tratadas exibiram os maiores módulos

de armazenamento na região vítrea, sendo o maior módulo registrado entre os compósitos para o compósito de curauá KOH/epóxi. Esta análise indicou que a adição de fibras na matriz gerou um deslocamento da T_g para temperaturas mais elevadas devido à diminuição da mobilidade da matriz devido à incorporação de fibras.

A análise das propriedades mecânicas em tração apontou que os compósitos de fibras tratadas apresentaram respostas superiores aquelas do compósito com fibras *in natura* e da resina epóxi pura. Os compósitos de fibras tratadas não apresentaram valores do módulo de elasticidade significativamente altos em relação ao de fibras *in natura*, entretanto, visando uma comparação com a matriz epóxi pura este valor foi 58% maior. No ensaio de flexão o compósito de curauá NaOH/epóxi apresentou o maior valor médio de resistência a flexão (91,7 MPa). A análise de variância para este ensaio indicou que todos os compósitos apresentaram valores significativamente diferentes em relação ao epóxi puro. Na resistência ao impacto Izod foi observado um aumento acentuado na resistência dos compósitos em relação a matriz pura devido a adição de fibras. A maior energia de ruptura foi registrada para o compósito de fibras de curauá *in natura* (85,86 J/m), um aumento de 7 vezes na tenacidade do epóxi. A análise na morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova indicou que as fibras presentes nos compósitos de curauá KOH/epóxi e curauá NaOH/epóxi apresentaram maior grau de desfibrilamento permitindo que a resina fluísse por entre as fibrilas o que conseqüentemente aumentou a interação reforço/matriz. Neste contexto, a produção de compósitos poliméricos a partir de pré-impregnados de fibras de curauá surge como uma tecnologia simples, inovadora e eficaz. Estes compósitos podem ser utilizados em componentes de aplicações estruturais moderadas que necessitam de materiais leves e de fácil produção.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Recomenda-se a utilização de fibras de curauá contínuas e alinhadas de forma unidirecional para alcançar melhores propriedades mecânicas dos compósitos;
- O emprego de outras fibras vegetais;
- A utilização de resinas epóxi fabricadas especialmente para sistemas pré-impregnados;
- Em relação as técnicas de processamento, a moldagem em autoclave apresenta-se como uma alternativa benéfica e indicada na busca do maior controle de pressão e temperatura no processo de cura de componentes fabricados.
- Comprovar o potencial deste material em aplicações industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Callister, W.D.; Rethwisch, D.G. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. Wiley, 2014.
- [2] Pereira, P.H.F.; Rosa, M. de F.; et al. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 9–22, 2015.
- [3] Lengsfeld, H.; Wolff-Fabris, F.; et al. **Composite Technology - Prepregs and Monolithic Part Fabrication Technologies**. Munich: Carl Hanser Verlag, 2016.
- [4] Campbell, F.C. **Structural Composite Materials**. ASM International, 2010.
- [5] Pardini, L.C.; Peres, R.J.C. Tecnologia de Fabricação de Pré-Impregnados para Compósitos Estruturais Utilizados na Indústria Aeronáutica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 6, n. 2, p. 32–42, 1996.
- [6] Harper, C.A.; Petrie, E.M. **Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.
- [7] Feraboli, P.; Petisto, E.; et al. Characterization of Prepreg-Based Discontinuous Carbon Fiber/Epoxy Systems. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, n. 10, p. 1191–1214, 2009.
- [8] Lau, K. tak; Hung, P. yan; et al. Properties of natural fibre composites for structural engineering applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 136, n. September 2017, p. 222–233, 2018.
- [9] Fan, M.; Fu, F. **Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction**. Elsevier, 2017.
- [10] Spinacé, M.A.S.; Lambert, C.S.; et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47–53, 2009.
- [11] John, M.J.; Thomas, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.
- [12] Satyanarayana, K.G.; Guimaraes, J.L.; et al. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694–1709, 2007.
- [13] Leao, A.L., Rowell, R., et al. Applications of Natural Fibers in Automotive Industry in Brazil -Thermoforming Process. In: **Science and Technology of Polymers and Advanced Materials**. New York: Plenum Press, 1998, p. 755–761.
- [14] Zah, R.; Hischier, R.; et al. Curauá fibers in the automobile industry e a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, p. 1032–1040, 2007.
- [15] Corporation, H. (2018). Hexcel Duxford Celebrates 80 Years of Innovation in Composites. 1–2.
- [16] Emerald Insight (1985). 50 Years at Duxford for CIBA-Geigy Plastics. *Pigment & Resin Technology*, 14(3) , 17–20.

- [17] González, C.; Vilatela, J.J.; et al. Structural composites for multifunctional applications: Current challenges and future trends. **Progress in Materials Science**, v. 89, p. 194–251, 2017.
- [18] Kamal, K.K. **Composite Materials - Processing, Applications, Characterizations**. Berlin: Springer, 2017.
- [19] Callister, W.D.; Wiley, J. **Materials Science**.
- [20] Vasiliev, V. V.; Morozov, E. V. **Advanced Mechanics of Composite Materials and Structural Elements**. Oxford: Elsevier, 2013.
- [21] Feraboli, P.; Peitso, E.; et al. Notched behavior of prepreg-based discontinuous carbon fiber/epoxy systems. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 3, p. 289–299, 2009.
- [22] Kravchenko, O.G.; Kravchenko, S.G.; et al. Chemical and thermal shrinkage in thermosetting prepreg. **Composites: Part A**, v. 80, p. 72–81, 2016.
- [23] Vidil, T.; Tournilhac, F.; et al. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets. **Progress in Polymer Science**, v. 62, p. 126–179, 2016.
- [24] Koronis, G.; Silva, A.; et al. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 44, n. 1, p. 120–127, 2013.
- [25] Silva, R. V.; Aquino, E.M.F. Curaua fiber: A new alternative to polymeric composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, n. 1, p. 103–112, 2008.
- [26] Gomes, A.; Matsuo, T.; et al. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 8, p. 1811–1820, 2007.
- [27] Unterweger, C.; Bruggemann, O.; et al. Synthetic Fibers and Thermoplastic Short-Fiber-Reinforced Polymers: Properties and Characterization. **Polymer Composites**, v. 35, n. 2, p. 227–236, 2014.
- [28] Corporation, H. **HexPly Prepreg Technology**. 2013.
- [29] May, C.A. **Epoxy Resins - Chemistry and Technology**. New York: Marcel Dekker, 1988.
- [30] Jin, F.L.; Li, X.; et al. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 1–11, 2015.
- [31] Ferdosian, F.; Ebrahimi, M.; et al. Curing kinetics of solid epoxy/DDM/nanoclay: Isoconversional models versus fitting model. **Thermochimica Acta**, v. 568, p. 67–73, 2013.
- [32] Frank, K.; Childers, C.; et al. Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends. **Polymer**, v. 54, n. 1, p. 403–410, 2013.
- [33] Jin, F.L.; Park, S.J. Interfacial toughness properties of trifunctional epoxy resins/calcium carbonate nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 475, p. 190–193, 2008.

- [34] Tucker, S.J.; Fu, B.; et al. Ambient cure POSS-epoxy matrices for marine composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1441–1446, 2010.
- [35] Jin, F.L.; Park, S.J. Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 11, p. 2148–2153, 2012.
- [36] Menczel, J.D.; Prime, R.B. **Thermal Analysis of Polymers - Fundamentals and Applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.
- [37] Prashanth, S.; Subbaya, K.; et al. Fiber Reinforced Composites - A Review. **Journal of Material Sciences & Engineering**, v. 6, n. 3, p. 1–6, 2017.
- [38] Jawaid, M.; Abdul Khalil, H.P.S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 1–18, 2011.
- [39] Souza, S.F.; Ferreira, M.; et al. The use of curaua fibers as reinforcements in composites. **Biofiber Reinforcements in Composite Materials**, v. 1, p. 700–720, 2015.
- [40] Tomczak, F.; Satyanarayana, K.G.; et al. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III - Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 10, p. 2227–2236, 2007.
- [41] Ornaghi Jr, H.L.; Silva, H.S.P. Da; et al. Hybridization effect on the mechanical and dynamic mechanical properties of curaua composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 7285–7289, 2011.
- [42] Amarasekera, J.; Santos, P.A.; et al. The curauá challenge: optimizing natural fibres. **Plastics, Additives and Compounding**, v. 11, n. 5, p. 12–17, 2009.
- [43] Maciel, N. de O.R.; Ferreira, J.B.; et al. Comparative tensile strength analysis between epoxy composites reinforced with curaua fiber and glass fiber. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 4, p. 561–565, 2018.
- [44] Monteiro, S.N.; Lopes, F.P.D.; et al. Processing and properties of continuous and aligned curaua fibers incorporated polyester composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 1, p. 2–9, 2013.
- [45] Marques, M. de F. V.; Melo, R.P.; et al. Improvement of mechanical properties of natural fiber-polypropylene composites using successive alkaline treatments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 12, p. 1–12, 2015.
- [46] Sreekumar, P.A.; Thomas, S.P.; et al. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 11, p. 1777–1784, 2009.
- [47] Beltrami, L.V.R.; Scienza, L.C.; et al. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 388–394, 2014.
- [48] Khan, T.; Thariq, M.; et al. The challenges of natural fiber in manufacturing , material selection , and technology application : A review. **Journal of Reinforced Plastics and**

Composites, p. 1–10, 2018.

- [49] Islam, M.S.; Pickering, K.L.; et al. Influence of alkali fiber treatment and fiber processing on the mechanical properties of hemp/epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 6, p. 3696–3707, 2011.
- [50] Mukerjee, R.; Jeff Wu, C. **A Modern Theory of Factorial Design**. Atlanta: Springer, 2006.
- [51] Gallagher, P.K. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2002.
- [52] Hatakeyama, T.; Quinn, F.X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. Chichester: John Wiley & Sons, 1999.
- [53] Costa, M.L.; Rezende, M.C.; et al. Estabelecimento de ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 224–231, 2005.
- [54] Oliveira, M.R. de (2017). Hemicelulose de fibras de curauá (*Ananas erectifolius*): obtenção e caracterização de películas poliméricas.
- [55] Hoareau, W.; Trindade, W.G.; et al. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: Characterization and stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 567–576, 2004.
- [56] Kandola, B.K.; Biswas, B.; et al. Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 144–152, 2010.
- [57] Mortaigne, B.; Regnier, N. Study of Epoxy and Epoxy – Cyanate Networks Thermal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 3142–3153, 2000.
- [58] Xu, Y. le; Dayo, A.Q.; et al. Mechanical and thermal properties of a room temperature curing epoxy resin and related hemp fibers reinforced composites using a novel in-situ generated curing agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 203, p. 293–301, 2018.
- [59] Ganapathi, A.S.; Joshi, S.C.; et al. Influence of cure kinetic, rheological and thermo-mechanical behavior on micro-level curing strain of an epoxy prepreg. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 1, p. 305–316, 2016.
- [60] Xie, M.; Zhang, Z.; et al. Thermochemica Acta A new method to characterize the cure state of epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis. **Thermochemica Acta**, v. 487, p. 8–17, 2009.
- [61] Xu, H.J.; Jin, F.L.; et al. Synthesis of a novel phosphorus-containing flame retardant for epoxy resins. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2643–2646, 2009.
- [62] Jiang, B.; Huang, Y.D.; et al. Quality analysis and control strategies for epoxy resin and prepreg. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 74, p. 68–78, 2015.
- [63] Troughton, M. **Handbook of Plastics Joining : A Practical Guide**. Norwich: William Andrew, 2008.

- [64] Costa, M.L.; Rezende, M.C. Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 37–44, 1999.
- [65] Marques, V.; Oliveira, P.F. De; et al. Comparison between coconut and curaua fibers chemically treated for compatibility with PP matrixes. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 5, p. 430–439, 2014.
- [66] Li, X.; Tabil, L.G.; et al. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites : A Review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, p. 25–33, 2007.
- [67] Venkatachalam, N.; Navaneethkrishnan, P.; et al. Effect of Pretreatment Methods on Properties of Natural Fiber Composites : A Review. **Polymers & Polymer Composites**, v. 24, n. 7, p. 555–566, 2016.
- [68] Luz, S.M.; Gonc, A.R.; et al. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. **Composites Part A**, v. 38, p. 1455–1461, 2007.
- [69] Saalbrink, A.; Lorteije, A.; et al. The influence of processing parameters on interphase morphology in polymer composites based on phase-separating thermoplast / epoxy blends. **Science**, p. 1243–1250, 1998.
- [70] Costa, M.L.; Paiva, J.M.F. De; et al. Avaliação térmica e reológica do ciclo de cura do pré-impregnado de carbono/epóxi. **Polímeros**, v. 13, n. 3, p. 188–197, 2003.
- [71] Sbirrazzuoli, N.; Vyazovkin, S. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data. **Thermochimica Acta**, v. 388, p. 289–298, 2002.
- [72] Ghumara, R.Y.; Adroja, P.P. Synthesis , characterization , and dynamic DSC curing kinetics of novel epoxy resin of 2 , 4 , 6-tris (4-hydroxyphenyl)-1-3-5-triazine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, p. 873–881, 2013.
- [73] Vafayan, M.; Hosain, M.; et al. Thermochimica Acta Advanced integral isoconversional analysis for evaluating and predicting the kinetic parameters of the curing reaction of epoxy prepreg. **Thermochimica Acta**, v. 557, p. 37–43, 2013.
- [74] Costa, M.L.; Botelho, E.C.; et al. Monitoring of cure kinetic prepreg and cure cycle modeling. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 4349–4356, 2006.
- [75] Vafayan, M.; Beheshty, M.H. The prediction capability of the kinetic models extracted from isothermal data in non-isothermal conditions for an epoxy prepreg. **Journal of Composite Materials**, v. 48, n. 9, p. 1039–1048, 2014.
- [76] Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 18, p. 1515–1532, 2006.
- [77] Friedman, H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 6, n. 1, p. 183–195, 2007.
- [78] Ozawa, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, 1965.

- [79] Flynn, J.H., Wall, L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**, v. 4, p. 323–328, 1966.
- [80] Chan, Y.; Min, H.; et al. Thermochemical Nonlinear and complex cure kinetics of ultra-thin glass fiber epoxy prepreg with highly-loaded silica bead under isothermal and dynamic-heating conditions. **Thermochemical Acta**, v. 644, p. 28–32, 2016.
- [81] Vyazovkin, S.; Chrissa, K.; et al. Thermochemical Acta ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. **Thermochemical Acta**, v. 590, p. 1–23, 2014.
- [82] Oliveira, J.M. (2016). Obtenção E Caracterização De Compósitos Biodegradáveis De Poliláctico (Pla) Reforçados Com Fibras De Curauá.
- [83] Sousa, V.M.Z. (2016). Caracterização Mecânica, Térmica E Morfológica De Compósitos De Polihidroxibutirato (Phb) Reforçados Com Fibras De Curauá. *Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Integridade da Engenharia*, (Publicação FGA.DM – 037A/2016, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília) .
- [84] Chen, Y.W.; Lee, H.V. Revalorization of selected municipal solid wastes as new precursors of “green” nanocellulose via a novel one-pot isolation system: A source perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, n. PartA, p. 78–92, 2018.
- [85] Ornaghi Júnior, H.L.; Zattera, A.J.; et al. Thermal behavior and the compensation effect of vegetal fibers. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 189–201, 2014.
- [86] Hossain, M.K.; Dewan, M.W.; et al. Mechanical performances of surface modified jute fiber reinforced biopol nanophased green composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 6, p. 1701–1707, 2011.
- [87] Junior, F.; Picciani, P. Estudo das propriedades mecânicas e elétricas de fibras de curauá modificada com polianilina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 5, p. 377–382, 2010.
- [88] Theophanides, T. **Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology**. Rijeka: InTech, 2012.
- [89] Braun, U.; Brademann-Jock, K.; et al. Cure monitoring of epoxy films by heatable in situ FTIR analysis: Correlation to composite parts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 3, p. 1–10, 2014.
- [90] Matielli Rodrigues, G.G.; Faulstich De Paiva, J.M.; et al. Recycling of carbon fibers inserted in composite of DGEBA epoxy matrix by thermal degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 109, p. 50–58, 2014.
- [91] Balabanovich, A.I.; Hornung, A.; et al. The effect of a curing agent on the thermal degradation of fire retardant brominated epoxy resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, n. 1, p. 713–723, 2004.
- [92] Zhang, W.; Shentu, B.; et al. Preparation and properties of heat and ultraviolet-induced bonding and debonding epoxy/epoxy acrylate adhesives. **Journal of Applied Polymer**

- Science**, v. 135, n. 26, p. 1–8, 2018.
- [93] Leão, R.M.; Luz, S.M.; et al. Surface Treatment of Coconut Fiber and its Application in Composite Materials for Reinforcement of Polypropylene. **Journal of Natural Fibers**, v. 12, n. 6, p. 574–586, 2015.
- [94] Luz, S.M.; Tio, J. Del; et al. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1362–1369, 2008.
- [95] Chatterjee, A. Thermal Degradation Analysis of Thermoset Resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 1417–1425, 2009.
- [96] Park, I.; Lee, D.; et al. Equivalent Processing Time Analysis of Glass Transition Development In Epoxy/Carbon Fiber Composite Systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, p. 144–154, 2002.
- [97] Ferrari, V.C.G.M.; Margarete, F.P.; et al. Estudo da Cinética de Cura de um Pré-impregnado de Resina Epoxídica/Fibra de Carbono pelo Método Isoconversional. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 123–128, 2014.
- [98] Flores, H.A.; Fasce, L.A.; et al. On the cure kinetics modeling of epoxy-anhydride systems used in glass reinforced pipe production. **Thermochimica Acta**, v. 573, p. 1–9, 2013.
- [99] Costa, M.L.; Botelho, E.C.; et al. Characterization of Cure of Carbon/Epoxy Prepreg Used in Aerospace Field. **Materials Research**, v. 8, n. 3, p. 317–322, 2005.
- [100] Saba, N.; Tahir, P.M. A Review on Dynamic mechanical analysis of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 149–159, 2016.
- [101] Humberto, J.; Almeida, S.; et al. Study of hybrid intralaminar curaua/glass composites. **Materials and Design**, v. 42, p. 111–117, 2012.
- [102] Militký, J.; Jabbar, A. Comparative evaluation of fiber treatments on the creep behavior of jute/green epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 80, p. 361–368, 2015.
- [103] Silva, L.V. da; Almeida Júnior, J.H.S.; et al. Short beam strength of curaua, sisal, glass and hybrid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n. 3, p. 197–206, 2013.
- [104] ASTM International ASTM D3039 - Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. **Annual Book of ASTM Standards**, 2017.
- [105] ASTM International ASTM D790 - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. **Annual Book of ASTM Standards**, 2017.
- [106] ASTM International ASTM D256 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. **Annual Book of ASTM Standards**, 2010.

- [107] Muralidhar, B.A. Study of flax hybrid preforms reinforced epoxy composites. **Materials and Design**, v. 52, p. 835–840, 2013.
- [108] Gouri, M. El; Bachiri, A. El; et al. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 11, p. 2101–2106, 2009.
- [109] Luft, J.H. Improvements Embedding in Epoxy Resin Methods. **The Journal of Biophysical and Biochemical CcytologyCcytology**, v. 9, p. 409–414, 1961.
- [110] Rana, S.S.; Gupta, M.K.; et al. Effect of variation in frequencies on dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced epoxy composite. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 3387–3396, 2017.
- [111] Joseph, P.; Mathew, G.; et al. Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Part A Applied Science and Manufacturing**, v. 34, p. 275–290, 2003.
- [112] Hameed, N.; Sreekumar, P.A.; et al. Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 12, p. 2422–2432, 2007.
- [113] Ornaghi, H.L.; Silva, H.S.P. Da; et al. Dynamic Mechanical Properties of Curaua Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 110–116, 2012.
- [114] Ornaghi Jr, H.L.; Bolner, A.S.; et al. Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 887–896, 2010.
- [115] Saba, N.; Jawaid, M.; et al. Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 35, n. 6, p. 447–470, 2016.
- [116] Mohamed Hamdy Gheith, Mohamed Abdel Aziz, W.G.; Saba, N.; et al. Flexural, thermal and dynamic mechanical properties of date palm fibres reinforced epoxy composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 429, p. 1–8, 2018.
- [117] Qaiss, A., Bouhfi, R., et al. Effect of Processing Conditions on the Mechanical and Morphological Properties of Composites Reinforced by Natural Fibres. In: **Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites**. Springer, 2015, p. 177–197.