

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

GÉSSICA DA SILVA NICOLAU

**A INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS NA FIBRA DE COCO NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DE UM COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA**

**Rio de Janeiro
2020**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GÉSSICA DA SILVA NICOLAU

A INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS NA FIBRA DE COCO NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DE UM COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: D.C. Prof. Ricardo Pondé Weber

Rio de Janeiro

2020

© 2020

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Nicolau, Géssica da Silva

A Influência De Tratamentos Superficiais Na Fibra De Coco No Comportamento Mecânico De Um Compósito De Matriz Polimérica/ Géssica da Silva Nicolau, orientado por D.C. Ricardo Pondé Weber – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2020.

101p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2020.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Fibra de coco. 2. Tratamento Superficiais. I. Weber, Ricardo Pondé II. Título. III. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

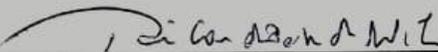
GÉSSICA DA SILVA NICOLAU

**A INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS NA FIBRA DE COCO NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DE UM COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Professor D.C. Ricardo Pondé Weber

Aprovada em 4 de fevereiro de 2020 pela seguinte Banca Examinadora:



Ricardo Pondé Weber, D.C. - IME
Presidente – Orientador da tese



Profª. Patrícia Soares da Costa Pereira, DSc. - UEZO



Lucio Fabio Cassiano Nascimento, D.C. - IME



Flávio James Humberto Tommasini Vieira, DSc - IMA

Rio de Janeiro
2020

DEDICÁTORIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, meu orientador, meus amigos pela assistência e principalmente à Deus, pois sem ele eu não teria forças para essa longa jornada.

AGRADECIMENTOS

Principalmente à Deus pois "Tudo posso naquele que me fortalece" (Filipenses 4:13).

Aos meus amados pais por todo o apoio e incentivo sem vocês não teria conseguido. Devo minha vida e todas as oportunidades que nela tive a vocês e espero um dia poder retribuir.

Ao meu namorado Caio Gomes por todo carinho e apoio durante minha trajetória. Muito obrigado amor, por aguentar minhas crises de estresse e ansiedade. Sem seu apoio e companheirismo esse trabalho não seria possível. Te amo.

Aos meus colegas de laboratório em especial a Suzanne Oliveira, Karollyne Monsore e Anderson Oliveira, por todos os conselhos, incentivos, encorajamento e apoio fazendo com que esta fosse uma das melhores fases da minha vida. Vocês são o maior presente que o IME me deu.

Aos meus melhores amigos Isadora Gonçalves, Andrey Casanova, Wesley Oliveira e Julianna Garcia. É um privilégio ter ao meu lado pessoas tão maravilhosas como vocês, nunca terei como agradecer o apoio que vocês me ofereceram quando precisei.

A minha querida e eterna professora Patrícia Pereira que é a minha inspiração profissional.

Ao meu querido orientador Ricardo Pondé Weber pelas suas correções e incentivos. Por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, não somente por ter me ensinado, mas por ter me feito aprender.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

A empresa Coco Verde pela doação das fibras de coco utilizadas no trabalho.

EPÍGRAFE

“Só se pode alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós mesmos.”

Friedrich Nietzsche.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Objetivo	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Conceitos gerais sobre os materiais poliméricos	20
2.2	Resina Epóxi	26
2.3	Fibras Naturais.....	31
2.3.1	Fibras naturais lignocelulósicas	32
2.4	Fibra de coco	37
2.5	Materiais compósitos	39
2.5.1	Materiais compósitos reforços com fibras naturais lignocelulósicas	42
2.6	Tratamentos superficiais físicos e químicos	43
2.6.1	Tratamentos superficiais via irradiação.....	44
2.6.2	Tratamentos superficiais via mercerização.....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	Materiais	47
3.2	Tratamentos superficiais nas fibras de coco	47
3.2.1	Mercerização	47
3.2.2	Irradiação ultravioleta.....	49
3.3	Preparação dos compósitos.....	49
3.4	Métodos de caracterização	51
3.5	Métodos de caracterização das fibras de coco.....	51
3.5.1	Inspeção visual	52
3.5.2	Determinação da média do diâmetro das fibras	52
3.5.3	Determinação do título em Dtex das fibras	52
3.5.4	Ensaio de absorção de água	53
3.5.5	Rugosidade.....	54
3.5.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
3.5.7	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	54
3.5.8	Difração de raios X (DRX)	55

3.5.9	Análise termogravimétrica (TGA).....	55
3.5.10	Ensaio de tração nas fibras	56
3.6	Métodos de caracterização dos compósitos.....	57
3.6.1	Ensaio de <i>pullout</i>	57
3.6.2	Ensaio de tração nos compósitos	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1	Inspeção visual	60
4.2	Avaliação do diâmetro médio	61
4.3	Determinação do título da fibra	62
4.4	Ensaio de absorção de água	63
4.5	Rugosidade	65
4.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
4.7	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	69
4.8	Difração de raios X (DRX)	72
4.9	Análise termogravimétrica.....	75
4.10	Ensaio de tração nas fibras	78
4.11	Ensaio de <i>pullout</i>	85
4.12	Ensaio de tração nos compósitos.....	90
5	CONCLUSÕES	93
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
	REFERÊNCIAS.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estruturas típicas das cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada, (c) ligações cruzadas.....	21
Figura 2.2 - Representação do Homopolímero e dos tipos de Copolímeros.....	23
Figura 2.3 - Estrutura com região Amorfa e Cristalina..	24
Figura 2.4 - Deformação VS tensão Fibras (A), Plásticos (B) e elastômeros (C).....	25
Figura 2.5 - Grupo Glicidil.....	27
Figura 2.6 - Mecanismo da primeira fase da reação entre o bisfenol A e a epícloridrina.	27
Figura 2.7 - Mecanismo da segunda fase da reação entre o bisfenol A e a epícloridrina.	28
Figura 2.8 - Resina epóxi éter de diglicidil bisfenol A.....	28
Figura 2.9 - Mecanismo de cura na resina epóxi.....	29
Figura 2.10 - Estrutura química do mero da celulose.....	33
Figura 2.11 - Representação esquemática da estrutura lignocelulósicas..	34
Figura 2.12 - Estrutura das fibras naturais	35
Figura 2.13 - Estrutura do coco.....	38
Figura 2.14 - Divisão dos grupos de reforços nos materiais compósitos	39
Figura 2.15 - Orientação das fibras na matriz.	42
Figura 3.1 - Processo de mercerização.....	48
Figura 3.2 - Resíduos do processo de neutralização das fibras após a mercerização...	48
Figura 3.3 - Placa do compósito e corpo de prova para o ensaio de tração.	50
Figura 3.4 - Ensaio realizados.	51
Figura 3.5 - Ensaio de tração nas fibras de coco.	56

Figura 3.6 - Esquema do ensaio de pullout de Kelly e Tyson.....	57
Figura 3.7 - Preparação dos corpos de prova para o ensaio de <i>pullout</i>	58
Figura 3.8 - Ensaio de <i>pullout</i>	59
Figura 4.1 - Fibras de coco (A) <i>in natura</i> , (B) mercerizada (C) 50UV e (D) 100UV.....	60
Figura 4.2 - Média dos diâmetros das fibras de coco utilizadas.....	61
Figura 4.3 - Média de Dtex das fibras de coco utilizadas.	62
Figura 4.4 - Absorção de água das fibras de coco <i>in natura</i> e mercerizada.	64
Figura 4.5 - Resultados obtidos na análise de rugosidade.....	65
Figura 4.6 - Fotomicrografias de rugosidade das fibras de coco (A) <i>in natura</i> , (B) Mercerizada, (C) 50 UV e (D) 100UV.....	66
Figura 4.7 - Fotomicrografias da fibra de coco (A) <i>in natura</i> , (B) Mercerizada, (C) 50 UV (D) 100 UV com mag de 500x e 100 μ m.....	68
Figura 4.8 - Espectrofotometria da fibra de coco <i>in natura</i>	69
Figura 4.9 - Espectrofotometria da fibra de coco mercerizada.....	70
Figura 4.10 - Espectrofotometria da fibra de coco 50 UV.....	70
Figura 4.11 - Espectrofotometria da fibra de coco 100 UV.....	71
Figura 4.12 - Difractogramas obtidos das fibras de coco <i>in natura</i> e tratadas.	73
Figura 4.13 - Curvas obtidas na análise de TG nas fibras de coco <i>in natura</i> e tratadas.	76
Figura 4.14 - Ensaio de tração nas fibras de coco <i>in natura</i>	79
Figura 4.15 - Ensaio de tração nas fibras de coco mercerizada.....	79
Figura 4.16 - Ensaio de tração nas fibras de coco 50 UV.	80
Figura 4.17 - Ensaio de tração nas fibras de coco 100 UV..	80

Figura 4.18 - Médias da resistência a tração das fibras de coco <i>in natura</i> e tratadas....	81
Figura 4.19 - Médias da deformação a tração das fibras de coco <i>in natura</i> e tratadas..	81
Figura 4.20 - Fotomicrografias de fratura da fibra de coco (A) <i>in natura</i> , (B) Mercerizada, (C) 50 UV (D) 100 UV	83
Figura 4.21 - Fotomicrografias de fratura da fibra de coco mercerizada com magnitude de 400x e 1000x.....	84
Figura 4.22 - Resultados do ensaio de Pullout nas fibras <i>in natura</i> com 5 mm e 10 mm de embutimento.....	85
Figura 4.23 - Resultados do ensaio de Pullout nas fibras mercerizadas com 5 mm e 10 mm de embutimento.....	86
Figura 4.24 - Resultados do ensaio de Pullout nas fibras 50 UV com 5 mm e 10 mm de embutimento.....	87
Figura 4.25 - Resultados do ensaio de Pullout nas fibras 100 UV com 5 mm e 10 mm de embutimento.....	88
Figura 4.26 - Resíduo de fibra da matriz.	89
Figura 4.27 - Ponta da fibra 100 UV após o ensaio de Pullout.....	90
Figura 4.28 - Resultados do ensaio de tração nos compósitos.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Valores da densidade e propriedades mecânicas das fibras mais usadas na preparação de compósitos.	36
Tabela 2.2 - Composição química da fibra de coco segundo diferentes fontes	38
Tabela 3.1 - Nome e descrição do uso da fibra de coco.	49
Tabela 4.1 - Intensidade dos picos das fibras de coco e o índice de cristalinidade em porcentagem	74
Tabela 4.2 - Resultados obtidos na análise de termogravimétrica.....	77

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrômetro
σ_f	Limite de resistência à tração da fibra
A	Índice de absorção de água
c	Comprimento da fibra
d	Diâmetro da fibra
E_{comp}	Módulo de elasticidade do compósito
E_f	Módulo de elasticidade da fibra
E_m	Módulo de elasticidade da matriz
GPa	GigaPascoal
I_c	Índice de cristalinidade
I_1	Pico da intensidade (cristalina)
I_2	Pico de intensidade (amorfa)
K	Valor da constante (10.000 Dtex)
l_c	Comprimento crítico da fibra
m	Peso da fibra em gramas
m_s	Massa seca da amostra
m_u	Massa úmida da amostra
MPa	MegaPascoal
t	Tensão de escoamento ao cisalhamento
T	Título da fibra
T_c	Temperatura de Cristalização
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_m	Temperatura de Fusão Cristalina
V_f	Fração volumétrica da fibra
V_m	Fração volumétrica da matriz

LISTA DE SIGLAS

ADN	Ácidos desoxirribonucleicos
ARN	Ácidos ribonucleicos
ASTM	Sociedade Americana para Ensaios e Materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
CEFET	Centro Federal de Educação Tecnológica
CFNLs	Compósitos reforços com fibras naturais lignocelulósicas
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DRX	Difração de raio X
Dtex	Decitex
FD	Trietilenotetramina
FNLs	Fibras naturais lignocelulósicas
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
IME	Instituto Militar de Engenharia
IPqM	Instituto de Pesquisa da Marinha
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaOH	Hidróxido de Sódio
PM	Peso molecular
PP	Polipropileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta

RESUMO

O desenvolvimento de materiais compósitos reforçados com fibras naturais vem crescendo ao longo dos anos, principalmente por proporcionarem bons desempenhos mecânicos, que favorece a reciclagem e sustentabilidade além do baixo custo. Entre as diversas fibras naturais a fibra de coco destaca-se pela sua boa resistência mecânica, baixa densidade e de difícil decomposição o que proporciona sua utilização como reforço em compósitos. A fim de melhorar a interação entre matriz e fibra são desenvolvidos tratamentos superficiais nas fibras, que podem ser do tipo físicos ou químicos. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência de tratamentos superficiais pela mercerização com hidróxido de sódio 3% e a exposição à radiação ultravioleta por 50 e 100 horas das fibras de coco, sendo posteriormente utilizadas como reforços em compósitos de matriz polimérica. As fibras de coco *in natura* e tratadas foram avaliadas através de inspeção visual, determinação da média do diâmetro da fibra, determinação do título da fibra, ensaio de absorção de água, rugosidade, MEV, FTIR, DRX, TGA e ensaio de tração. A avaliação do comportamento mecânico dos compósitos produzidos foi realizada pelo ensaio de *pullout* e ensaio de tração. Os resultados obtidos indicaram que a mercerização proporcionou às fibras um caráter mais hidrofílico e a irradiação o caráter mais hidrofóbico comparadas aos resultados obtidos pelas fibras *in natura*. O ensaio de rugosidade e a análise das fibras por MEV identificaram que os tratamentos causaram mudanças estruturais na superfície das fibras, sendo mais elevado com o tratamento via mercerização. Pela análise de FTIR foi possível observar que a mercerização possibilitou a retirada de parte da lignina presente na fibra de coco, que pode ser sugerida principalmente pelo desaparecimento do pico 1266 cm^{-1} similar para as fibras expostas a radiação ultravioleta. Pela análise de DRX foi observado que os tratamentos superficiais empregados neste trabalho diminuíram a cristalinidade presente na fibra de coco, sendo menor nas fibras expostas a radiação ultravioleta. Em relação aos ensaios mecânicos foi observado que as fibras *in natura* apresentam típico comportamento de material frágil. Pelo ensaio de *Pullout* foi possível a verificação da menor interação entre as fibras mercerizadas e matriz. Os compósitos de 100 UV apresentaram a maior resistência mecânica entre as condições estudadas. Os resultados obtidos no trabalho demonstram que a mercerização com NaOH com teor de 3% não foi um tratamento efetivo para melhorar a interação interfacial com a matriz de resina epóxi. A irradiação apresentou-se como possibilidade no uso de tratamentos superficiais para uma melhor interação, tanto química quanto física em matrizes com resina epóxi.

Palavras-chave: Fibra de coco, Tratamentos Superficiais, Mercerização, Radiação Ultravioleta.

ABSTRACT

The development of composite materials reinforced with natural fibers has grown over the years, mainly because they provide good mechanical performance, which favors recycling and sustainability in addition to the low cost. Among the various natural fibers, coconut fiber stands out for its good mechanical strength, low density and difficult to decompose, which provides its use as reinforcement in composites. In order to improve the interaction between matrix and fiber surface treatments are developed on the fibers, which can be of physical or chemical type. This work aims to evaluate the influence of surface treatments by mercerization with 3% sodium hydroxide and the exposure to ultraviolet radiation for 50 and 100 hours of coconut fibers, being later used as reinforcements in polymeric matrix composites. The fresh and treated coconut fibers were evaluated through visual inspection, determination of the average fiber diameter, determination of the fiber titer, water absorption test, roughness, SEM, FTIR, DRX, TGA and tensile test. The evaluation of the mechanical behavior of the composites produced was carried out by the pullout and tensile tests. The results obtained indicated that mercerization provided the fibers with a more hydrophilic character and irradiation with a more hydrophobic character compared to the results obtained by fresh fibers. The roughness test and the analysis of fibers by SEM identified that the treatments caused structural changes in the surface of the fibers, being higher with the treatment via mercerization. By FTIR analysis it was possible to observe that mercerization made it possible to remove part of the lignin present in the coconut fiber, which can be suggested mainly by the disappearance of the similar 1266 cm^{-1} peak for fibers exposed to ultraviolet radiation. By XRD analysis it was observed that the surface treatments used in this work decreased the crystallinity present in the coconut fiber, being lower in the fibers exposed to ultraviolet radiation. Regarding the mechanical tests, it was observed that the fibers in natura present typical behavior of fragile material. Through the Pullout test it was possible to verify the lesser interaction between the mercerized fibers and matrix. The 100 UV composites showed the highest mechanical resistance among the studied conditions. The results obtained in the work demonstrate that the mercerization with NaOH with 3% content was not an effective treatment to improve the interfacial interaction with the epoxy resin matrix. Irradiation was presented as a possibility in the use of surface treatments for a better interaction, both chemical and physical in matrices with epoxy resin.

Keywords: Coconut fiber, Surface treatments, Mercerization, Ultraviolet radiation.

1 INTRODUÇÃO

O uso dos materiais poliméricos se inicia na antiguidade colando documentos e para vedação de vasilhames. Todavia, a utilização desse tipo de material inicia-se com os portugueses e espanhóis, no século XVI, através da extração, coagulação e secagem do látex (CANEVAROLO, 2006).

Os materiais poliméricos vêm ganhando cada vez mais espaço no mercado consumidor devido suas propriedades mecânicas, físicas e químicas tais como: fácil processabilidade, baixo custo, densidade, flexibilidade, baixa condutividade térmica, elétrica, entre outras. Sua aplicabilidade se dá em diversos setores como farmacêuticos, alimentícios, embalagens, cosméticos, aeroespaciais, automobilísticos entre outros (FÉLIX, 2002; CANEVAROLO, 2006; PAOLI, 2009).

Com o passar dos anos devido aos novos requisitos de engenharia necessários ao melhor desempenho de certos componentes, foi necessário desenvolver novos materiais com características mecânicas difíceis de se encontrar em um único material. Assim surge os compósitos, obtidos através da união entre dois ou mais materiais com propriedades diferentes visando melhorar e/ou imprimir novas propriedades químicas, físicas e mecânicas em um único material. Os materiais compósitos possuem diversas classificações. Uma delas é o do material compósito reforçado, onde um material irá atuar como a matriz e outro como reforço ou fase dispersa (LEÃO, 2012).

A resina epóxi é um material polimérico que possui elevadas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, baixo custo e estabilidade dimensional, sendo utilizada como matriz no desenvolvimento de materiais compósitos devido seu fácil processamento e boa interação com os reforços que são adicionados (PIRES, 2012).

O aproveitamento de recursos naturais para o desenvolvimento de novos materiais é imprescindível, pois contribui economicamente para um país. Neste âmbito há o interesse de utilizar as fibras naturais como carga de reforço em compósitos, já que, advêm do meio ambiente. São também biodegradáveis, renováveis, baixo custo e são

rotuladas na maioria das vezes como rejeitos, sendo descartadas erroneamente (PADILHA, 2000; PIRES, 2012).

O Brasil é um dos países que mais consomem água de coco, conseqüentemente geram-se altos níveis do seu resíduo. Uma das maneiras ou formas de reaproveitar o coco é através da extração de suas fibras, oriundas do seu mesocarpo, sendo empregadas como reforço em compósitos (PEREIRA, 2012; SILVA, 2015).

As fibras de coco podem ser extraídas por maceração ou desfibramento mecânico. Além disso, possuem elevado teor de Lignina (38 – 40%) e densidade em torno de 1,6 g/cm³. O coco produz no seu epicarpo uma substância chamada tanino (acaricida e fungicida natural) o que impede o ataque de roedores, dificulta o apodrecimento e a produção de fungos (PEREIRA, 2012; SILVA, 2015).

Um dos fatores mais importantes em um compósito de fibra natural com matriz polimérica é a interação interfacial, já que, normalmente as matrizes são hidrofóbicas e as fibras são hidrofílicas. A fim de melhorar tal interação existem diversos métodos de tratamentos superficial tanto físicos quanto químicos (MIRANDA, 2015).

Os tratamentos físicos são tratamentos mais superficiais e menos invasivos que resultam na desfibrilação da superfície das fibras, provocando assim mudanças estruturais. Existem diversos tipos, um deles é através da radiação UV que provoca um aumento na rugosidade superficial visando um melhor ancoramento mecânico entre fibra e matriz (PEREIRA, 2015).

Os tratamentos químicos não atuam somente superficialmente, podem atingir as camadas mais internas das fibras. O tratamento via mercerização, utilizando o hidróxido de sódio (NaOH), promove a quebra das ligações de hidrogênio, une as cadeias de celulose e as transforma em alcóxidos. Esse efeito influencia tanto na produção de uma superfície mais rugosa quanto em mudanças na estrutura química, devido o desfibrilamento, retirando parcialmente a hemicelulose e a lignina, expondo uma maior quantidade de celulose, além de remover impurezas como ceras, graxas e sais minerais (BLEDZKI, 1999; LUZ, 2008).

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência de tratamentos superficiais na fibra de coco, usada como reforço em compósitos de matriz polimérica. Os tratamentos superficiais usados neste trabalho foram mercerização com hidróxido de sódio (NaOH) a 3% e exposição à radiação ultravioleta por 50 e 100 horas. Dessa forma espera-se:

- a) Analisar as propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas nas fibras de coco após os tratamentos superficiais.
- b) Avaliar o comportamento mecânico de compósitos produzidos com matriz epoxídica reforçados com fibras de coco com diferentes tratamentos superficiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Conceitos gerais sobre os materiais poliméricos

Os polímeros, poli (muitos) e meros (unidades repetitivas), são macromoléculas, das quais são constituídas por dezenas de milhares de meros, e que estão ligadas covalentemente entre si. Vale ressaltar que o mero advém do monômero, que é gerado por pontos reativos a partir da quebra de uma ligação (MANO & MENDES, 2004; AKCELRUD, 2007; PAOLI, 2009).

Os polímeros podem ser classificados de acordo com a sua origem, podendo ser naturais ou sintéticos. Os polímeros naturais são produzidos por organismos vivos, como por exemplo, os óleos, ácidos ribonucleicos (ARN), ácidos desoxirribonucleicos (ADN), glicerol, celulose, látex, amido, proteínas, gomas entre outros, e em geral apresentam estruturas mais complexas. Entretanto quando sofrem modificações químicas são chamados de semissintéticos (AKCELRUD, 2007; COIMBRA, 2010).

Ao contrário, os polímeros sintéticos podem ser produzidos a partir do carvão mineral (hulha), onde são submetidos a uma destilação seca, sendo aquecidos em retortas a cerca de 1000°C, na ausência do gás oxigênio (para que não ocorra combustão). Outro método, sendo o mais utilizado na indústria, é pela destilação fracionada do óleo cru retirado dos poços de petróleo. Neste processo ocorre a geração de várias frações, dentre elas o Nafta, em torno de 8 a 12%, na qual é utilizada para geração das frações dos monômeros na indústria Petroquímica (ÁVILA, 2002; COIMBRA, 2010).

Na indústria Petroquímica primeiramente ocorre o refino, processo pelo qual acontece o craqueamento e a extração dos insumos do petróleo. Em seguida são organizadas em quatro gerações, sendo elas (ÁVILA, 2002):

- ❖ 1ª geração: Fornecem os produtos petroquímicos básicos (monômeros);
- ❖ 2ª geração: Ocorrem as transformações dos monômeros em polímeros;

❖ 3ª geração: Os polímeros são quimicamente modificados ou conformados em produtos de consumo;

❖ 4ª geração: São separados os materiais plásticos recicláveis dos rejeitos.

Existem quatro possíveis classificações de acordo com as estruturas das cadeias poliméricas, exemplificado na Figura 2.1, são elas (CANEVAROLO, 2006; AKCELRUD, 2007):

❖ Linear: Constituída apenas por uma cadeia principal, com monômeros bifuncionais, podendo exigir a ajuda de catalisadores estereoespecíficos;

❖ Ramificada: Prolongamentos a partir da cadeia principal, podendo ser longos ou curtos, com mero iguais ou diferentes;

❖ Ligações Cruzadas: Formada por segmentos de cadeia unidos entre si através de ligações primárias covalentes fortes. Quando há baixa densidade de ligações cruzadas são consideradas borrachas não vulcanizadas, já quando há alta densidade de ligações cruzadas são considerados termorrígidos;

❖ Ligações em Rede ou Reticuladas: Formam redes tridimensionais através de três ligações covalentes ativas. Como ocorre no caso da Resina Epóxi e do Baquelite.

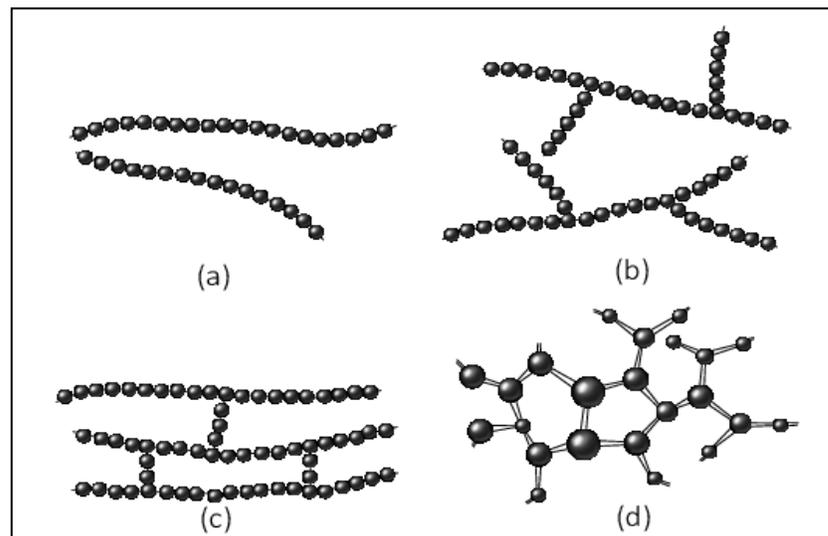


Figura 2.1 - Estruturas típicas das cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada, (c) ligações cruzadas e (d) em rede

A organização estrutural das cadeias poliméricas é muito importante, pois afeta na fusibilidade (facilidade com que um material tende a fundir) e na solubilidade (propriedade de um material ser dissolvido, ou não, em um determinado líquido) do polímero (ODIAN, 2004).

Os polímeros com cadeias lineares e ramificadas são classificados como termoplásticos. Este tipo de polímero, quando submetido a um aumento de temperatura ou pressão, atinge sua temperatura de transição vítrea (T_g), tornando-se um material com baixa viscosidade e fluído, tornando-se material que pode ser reciclável (MANO & MENDES, 2004; CANEVAROLO, 2006).

Já as cadeias cruzadas (com alta densidade de ligações cruzadas) e em rede, formam os termofixos ou termorrígidos. Estes materiais quando submetidos a um aumento da temperatura ou pressão não amolecem e nem fluem sendo insolúveis, infusíveis e de reciclagem mais complexa. Vale ressaltar que a borracha antes do processo de vulcanização (formação de ligações cruzadas entre duas cadeias, utilizando geralmente o enxofre como principal agente de cura) é considerada um elastômero podendo ser processada como um termoplástico (MANO & MENDES, 2004; CANEVAROLO, 2006; PAOLI, 2009).

No processo de moldagem é necessário que o material esteja no estado fluído, para facilitar o preenchimento do molde. Para isso é aplicado calor, pressão, solvente e/ou força cisalhante. Os termoplásticos são mais empregados na indústria, por serem fusíveis e recicláveis e possuírem resíduos (rebarbas) que podem ser reutilizados em substituição parcial ou total. Já os termorrígidos, sua síntese normalmente é feita diretamente no molde com o formato final desejado, ocorrendo o processo de cura no mesmo (MANO & MENDES, 2004; ODIAN, 2004; AKCELRUD, 2007; PAOLI, 2009).

Os termorrígidos possuem algumas vantagens tais como: elevada resistência térmica, química e mecânica (referente à dureza), boa estabilidade dimensional, além de uma maior durabilidade, quando comparados aos termoplásticos (ODIAN, 2004).

As cadeias poliméricas podem ser sintetizadas por apenas um tipo de mero, sendo classificada como homopolímero ou por 2 ou mais meros, no qual são chamados de

copolímeros. Os copolímeros apresentam 4 designações diferentes, são elas (MANO & MENDES, 2004; PAOLI, 2009):

- ❖ Blocos: Ocorre a alternância da repetição dos blocos de cada unidade química de um tipo;
- ❖ Randômico: Os meros são organizados aleatoriamente, não formulando nenhuma regularidade na sequência;
- ❖ Alternados: Os meros são organizados com regularidade em uma sequência;
- ❖ Grafitizados ou Enxertados: Os meros de um homopolímero atuando como cadeia principal, sendo ramificados por outro bloco de meros de outro homopolímero. A Figura 2.2 exemplifica os conceitos abordados

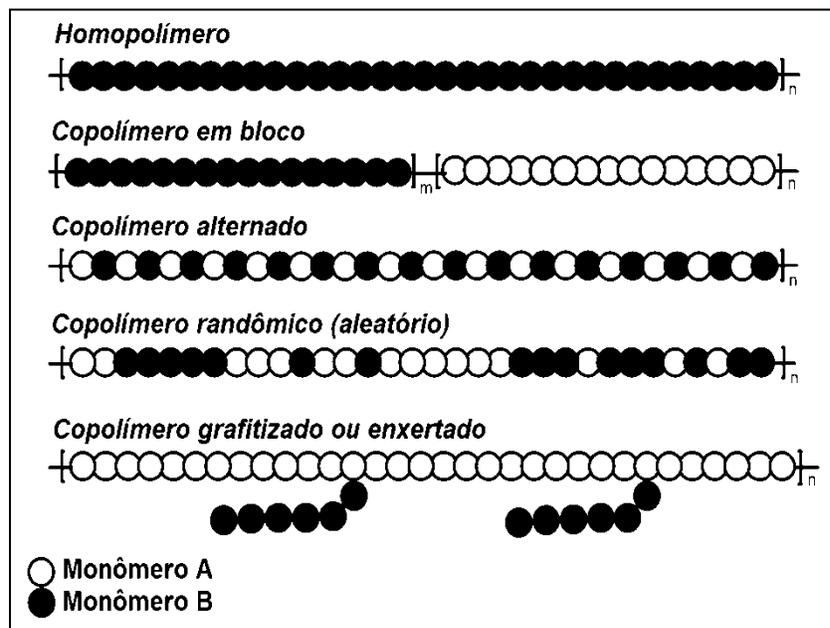


Figura 2.2 - Representação do Homopolímero e dos tipos de Copolímeros.

Em geral os polímeros formam sólidos com uma fase (ou região) cristalina e outra amorfa, como mostrado na Figura 2.3 e a estequiometria entre estas é chamada de grau de cristalinidade. Diferentemente dos metais que formam sólidos totalmente cristalinos ou totalmente amorfos (CANEVAROLO, 2006; PAOLI, 2009).

A cristalinidade pode ser definida como a disposição ordenada da matéria no espaço. Um material pode apresentar uma estrutura, na qual seus átomos podem estar arranjados de forma definida e organizada (estrutura cristalina), ou aleatório e irregular, havendo um emaranhamento das cadeias (amorfo). Vale ressaltar que nenhum polímero é 100% cristalino, logo não são classificados em tal categoria, neste caso são considerados como semicristalinos (CANEVAROLO, 2006; PAOLI, 2009).

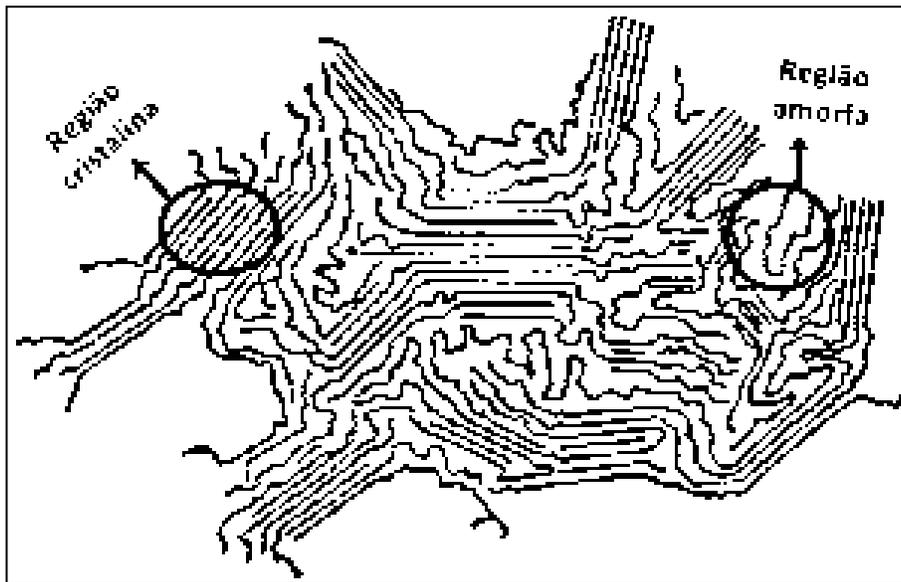


Figura 2.3 - Estrutura com região Amorfa e Cristalina.

As propriedades mecânicas, a dureza, a densidade e a opacidade estão relacionadas com a cristalinidade. Em relação ao grau de opacidade é diretamente proporcional a cristalinidade, já que, os raios luminosos sofrerão maior difração ao passar pelas cadeias. Normalmente os termorrígidos são completamente amorfos. Existem diversas técnicas que podem medir o grau de cristalinidade como a difração de raios X e a calorímetro diferencial por varredura (PADILHA, 2000).

O comportamento mecânico dos materiais poliméricos é um fator determinante para a sua aplicabilidade, podendo estes ser classificados como (MANO & MENDES, 2004; ODIAN, 2004):

❖ Elastômeros: É deformado quando submetidos a baixas tensões e, ao retirar-se a carga, retorna a sua condição inicial, sem perder significativamente sua forma e suas dimensões.

❖ Plásticos: Possui alta massa molecular e sob a ação de pressão e calor é moldável tornando-se sólidos ao final do processamento.

❖ Fibras: São macromoléculas lineares que possuem elevada razão de aspecto e diâmetro entre 10 μm e 100 μm .

A Figura 2.4 demonstra o comportamento mecânico referente à deformação, quando aplicada aos materiais poliméricos.

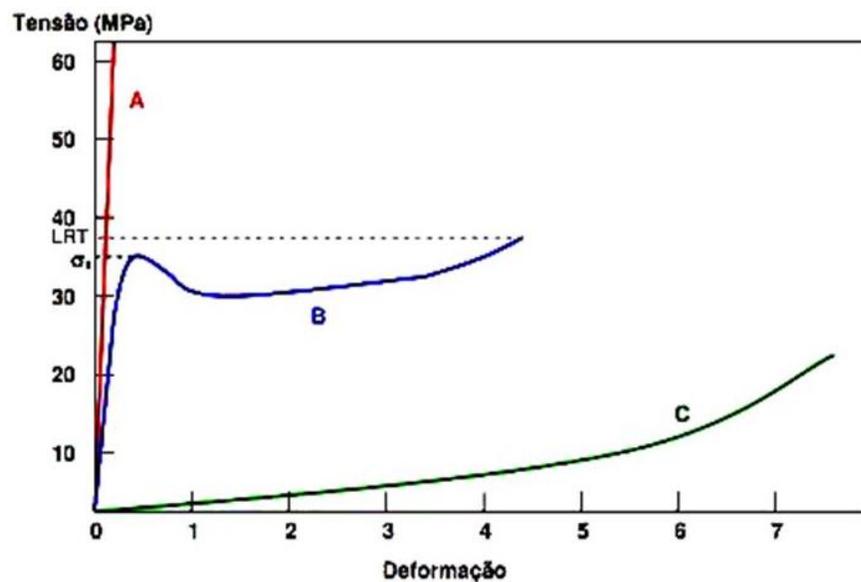


Figura 2.4 - Deformação VS tensão Fibras (A), Plásticos (B) e elastômeros (C).

Os plásticos e as fibras apresentam o comportamento de materiais viscoelásticos. Já os elastômeros apresentam a elasticidade da borracha (MANO & MENDES, 2004).

Um dos maiores problemas dos materiais poliméricos é a temperatura, o que fornece mobilidade nas suas cadeias. Os polímeros apresentam de modo geral 4 temperaturas de transição importantes, a saber, as de 1ª ordem (fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_c)) e as de 2ª ordem (relaxações secundárias e transição vítrea (T_g)) (CANEVAROLO, 2004; ODIAN, 2004; CANEVAROLO, 2006; AKCELRUD, 2007).

As relaxações secundárias ocorrem em temperaturas inferiores da T_g , sendo movimentos moleculares mais localizados, mesmo assim geram mudanças nas propriedades mecânicas e físicas. Já a T_g é um valor médio da faixa de temperatura em que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade. A T_m também é um valor médio da faixa de temperatura, porém nela ocorre o desaparecimento das regiões cristalinas devido à fusão dos cristalitos, devido à cisão das forças intermoleculares secundárias colapsando o empacotamento. Observa-se um expressivo aumento no volume específico devido à expansão térmica (CANEVAROLO, 2004; AKCELRUD, 2007).

Já a T_c é o resfriamento do polímero fundido gerando então a formação de cristalitos. É realizada pelas formas de Isotérmica (rapidamente a temperatura é abaixada até um dado valor da T_c , estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra) ou dinâmica (neste caso é reduzida continuamente a temperatura e a cristalização ocorrem dentro de uma faixa de temperatura) (CANEVAROLO, 2004; ODIAN, 2004; AKCELRUD, 2007).

Os valores tanto da T_g quanto da T_m podem aumentar perante alguns fatores como: a presença de grupamentos laterais volumosos, rigidez, elevada massa molecular entre outros dentro, já que estes permitem ultrapassar as forças intermoleculares e intramolecular secundárias (CANEVAROLO, 2004; ASKELAND, 2008).

2.2 Resina Epóxi

Éter de diglicidil de bisfenol A (DGEBA) foi a primeira resina produzida comercialmente através da reação entre o epicloridrina e bisfenol A. O grupo epóxi, do grego “ep” que significa entre e do inglês “oxi” que significa oxigênio, possui uma estrutura atômica em anel com três membros, sendo eles um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. A resina epóxi é classificada como um polímero termofixo (ASKELAND, 2008).

RATNA (2009) também considera como um polímero termoendurecido, constituído pela presença dos grupos glicídila, Figura 2.5, que possui o grupo epóxi. O nome completo da resina epóxi é dado perante a natureza do grupo ligado ao terceiro carbono do grupo glicidil (éster, éter, amina entre outros) (ASKELAND, 2008; PIRES, 2012).

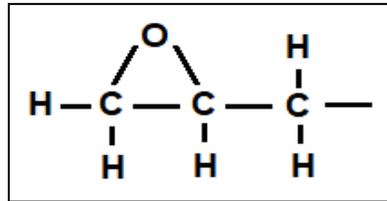


Figura 2.5 - Grupo Glicidil.

A resina epóxi é usualmente empregada no desenvolvimento de materiais de engenharia e adesivos, pois possui diversas vantagens tais como: resistências à umidade, corrosão, tração, química e boa tenacidade. São solúveis em solventes oxigenados como: acetatos, cetonas, éteres, glicólicos entre outros (PIRES, 2012).

A maioria das resinas epoxídicas é formada pela reação entre a molécula de bisfenol A (por possuir hidrogênios ativos) e uma molécula contendo o grupo epóxi, utilizando usualmente a epicloroidrina, pois é um agente reticulante universal. Nesta reação, a retirada do grupo cloreto, presente na epicloroidrina, e dos átomos de hidrogênio dos dois grupos fenóis, presentes no bisfenol A, ocorre uma substituição nucleofílica de segunda ordem. A Figura 2.6 mostra o mecanismo da reação (COSTA, 2003; COSTA, 2003; CUNHA, 2006; RATNA, 2009).

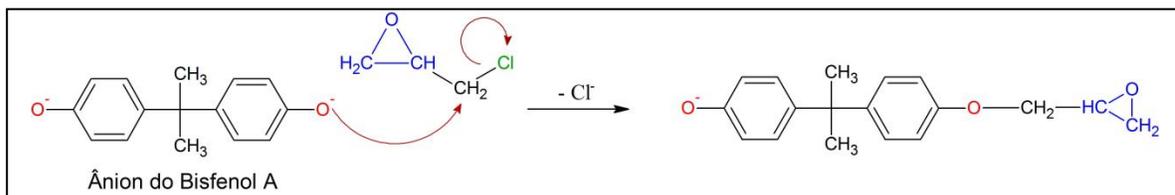


Figura 2.6 - Mecanismo da primeira fase da reação entre o bisfenol A e a epicloroidrina.

Devido a tensão que o anel epóxido possui, este é facilmente quebrado ao ser atacado por uma molécula rica em elétrons. Logo outra molécula de bisfenol A consegue abrir e se ligar ao anel epóxido, gerando uma segunda reação como mostrada na Figura 2.7 (COSTA, 2003; COSTA, 2003; CUNHA, 2006; RATNA, 2009).

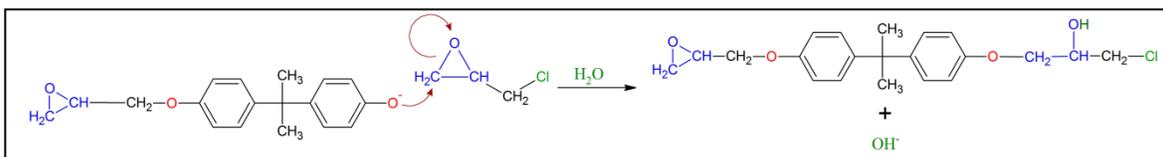


Figura 2.7 - Mecanismo da segunda fase da reação entre o bisfenol A e a epícloroidrina.

É possível observar no mecanismo da segunda fase da reação que ainda há anel epóxido e um átomo de cloro nas extremidades, logo ainda haverá mais reações sucessivas até que forme um pré-polímero (resina epóxi éter de diglicidil bisfenol A) com estrutura linear cuja suas extremidades possuam o grupo epóxi, como mostrado na Figura 2.8.

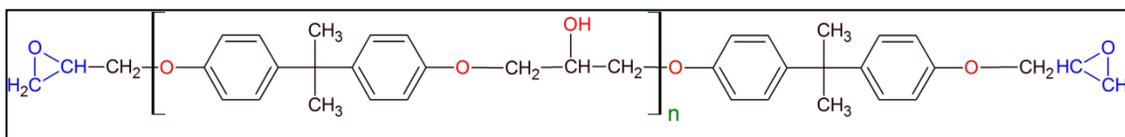


Figura 2.8 - Resina epóxi éter de diglicidil bisfenol A.

O pré-polímero formado possui uma estrutura linear com considerável viscosidade, porém sem rigidez. A viscosidade aumenta dependendo do valor de n formado (n) por consequência no aumento do peso molecular. O valor de n pode ser de $n \leq 1$ ou $n > 1$, sendo a resina líquida, semisólida ou sólida, respectivamente (COSTA, 2003; COSTA, 2003; CUNHA, 2006; RATNA, 2009).

Para que haja a formação de uma estrutura tridimensional (ligações cruzadas entre suas cadeias), dando-lhe assim a rigidez, é necessário que ocorra o processo de cura. Este processo é uma polimerização feita através de uma agente de cura (ou agente

reticulante). A cura ocorre concomitantemente com as alterações no comportamento reológico (reocinético) da resina (MANO & MENDES, 2004; CANEVAROLO, 2004).

No mecanismo de cura ocorrem uniões intermoleculares, devido às hidroxilas e os anéis epóxicos presentes nas moléculas do pré-polímero formado. Neste processo com a ajuda do agente de cura, o oxigênio presente na hidroxila de uma molécula do pré-polímero, através da abertura do anel epóxido, se liga a outra molécula do pré-polímero, ocorrendo sucessivamente em várias moléculas. Portanto são formadas inúmeras ligações cruzadas gerando um material sólido e reticulado.

Na Figura 2.9 é esquematizado tal mecanismo (COSTA, 2003; COSTA, 2003; CUNHA, 2006; RATNA, 2009).

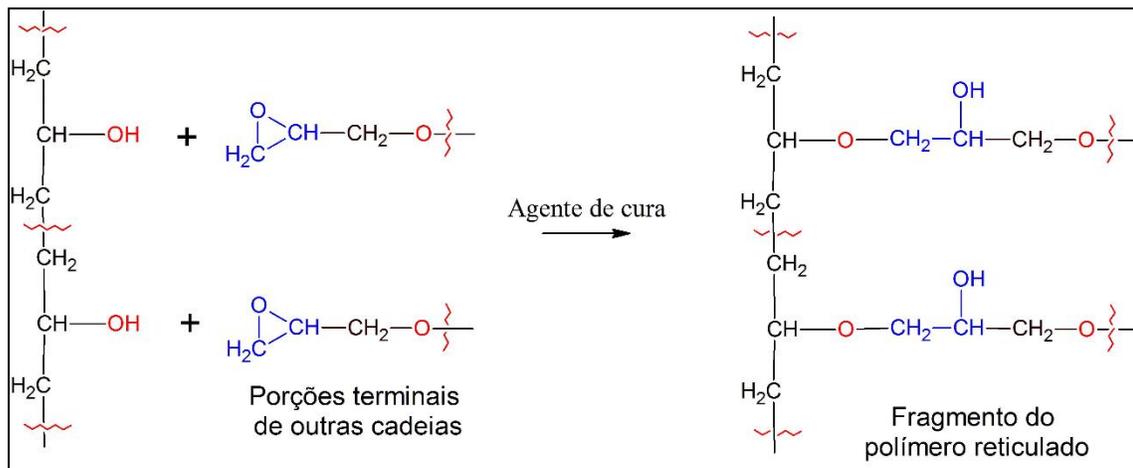


Figura 2.9 - Mecanismo de cura na resina epóxi.

O processamento para obter materiais a partir da resina epóxi é bem simples, consiste basicamente na mistura da resina líquida com um agente de cura que serão vertidos em um molde (alumínio, vidro ou gesso). A mistura é realizada manualmente ou por meio de um agitador mecânico, podendo ser aquecida ou não (MANSON & SPERLING, 1976; RATNA, 2009).

O conhecimento prévio da taxa de cura (velocidade de reticulação) da resina epóxi é necessário para que haja um bom desempenho quando utilizado como matriz na confecção de um compósito. O processo da cura é lento, altamente exotérmico e irreversível. Neste processo devido ao aumento da temperatura, a princípio tem-se uma

diminuição na viscosidade, que logo em seguida é elevada devida ao aumento da quantidade de reticulação, conseqüentemente elevando o seu peso molecular. Além disso, sucede-se 2 fenômenos macroscópicos: a gelificação e a vitrificação (LEE & NEVILLE, 1967; MANSON & SPERLING, 1976; COSTA, 1999).

Na gelificação a resina começa a apresentar um comportamento viscoelástico, saindo de um líquido viscoso para um gel elástico. O processo de cura se torna mais lento, ocasionado pelo aumento da densidade de ligações cruzadas. Na vitrificação ocorre a formação de um sólido vítreo, entretanto não há ainda a cura total, neste processo é promovido o resfriamento durante o ciclo de cura (MANSON & SPERLING, 1976; COSTA, 1999).

Para proteger a resina epóxi da degradação oxidativa natural que ocorre, pode ser adicionados aditivos antioxidantes que tem como objetivo interferir no ciclo oxidativo dos radicais livres. Pode ser usado por exemplo o B-caroteno e Atocofenol. É possível também a adição de um catalisador a fim de acelerar o processo de cura. Aditivos como agentes de acoplamento auxiliam na melhora de compatibilidade de uma blenda polimérica (RATNA, 2009).

A utilização da resina epóxi na formulação de compositos vem ganhando cada vez mais espaço. Uma das metodologias usadas é através do préimpregnados (prepregs). É considerado um produto intermediário, pois permite manter a integridade física do reforço durante o seu manuseio para a moldagem facilitando o processamento (COSTA, 2003).

Quimicamente pelo fato das resinas epóxicas apresentam grupamentos reativos, estas tendem a reagir com as hidroxilas presentes nas fibras naturais lignocelulósicas resultando em uma melhor adesão entre fibra/matriz e assim otimizando propriedades mecânicas da resina a ser reforçada. Além de possuir uma baixa absorção de umidade quando utilizados na preparação de um compósito (COSTA, 1999; CUNHA, 2006; PIRES, 2012).

No trabalho de SILVA (2014), foram desenvolvidos compósitos de resina epóxi e de resina poliéster utilizando a fibra natural lignocelulósica de juta como carga de reforço. Os resultados mostraram que os compósitos a base de resina epóxi obtiveram melhores

desempenhos, como no aumento da resistência e tenacidade, quando comparados aos compósitos de resina poliéster.

A resina epóxi possui boa interação com as fibras naturais, sendo utilizada como matriz no presente estudo.

2.3 Fibras Naturais

Por definição as fibras possuem um comprimento muito maior que o seu diâmetro e sua largura, sendo estruturas alongadas de secção transversal geralmente arredondada. Possuem como característica a anisotropia, isto é, suas propriedades físicas sujeitam-se à direção em que são aferidas. São classificadas em dois grandes grupos determinados a partir da sua origem, sendo eles em químicos ou naturais (PADILHA, 2000; JOHN, 2008; ALBINANTE, 2012).

As fibras de origem natural são usadas na produção de materiais de engenharias, além de serem utilizadas na formulação de fármacos e de aditivos alimentares. Em geral são renováveis, biodegradáveis, possuem elevada resistência mecânica a abrasão, estabilidade química e biológica. Proporcionam geração de empregos relacionados ao plantio, extração e confecção de peças artesanais (PADILHA, 2000; CARRIJO, 2002; WEN, 2011).

As fibras naturais podem ser classificadas em 3 grandes categorias de acordo com a sua origem, sendo elas animais, minerais ou vegetais.

As oriundas dos animais consistem em proteínas e advem da secreção glandular de alguns insetos ou dos bolbos pilosos, como por exemplos o cabelo, a seda e a lã. As minerais formam-se através das rochas com estrutura fibrosa e são constituídas principalmente por silicatos. As vegetais, também chamadas de fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) advém das plantas, sendo ainda subclassificadas de acordo com a sua extração podendo ser do fruto (coco, algodão), das folhas (curauá, sisal), do caule (bambu, malva) ou do tronco (madeira) (MARINELLI, 2008; JOHN, 2008; PIRES, 2009).

2.3.1 Fibras naturais lignocelulósicas

Por se encontrarem naturalmente no meio ambiente e em abundância, tornam-se materiais com alto enfoque de utilização. Apresentam como principal característica a biodegradação, que influencia positivamente no ecossistema. Vale ressaltar que boa parte das FNLs são rotuladas como resíduos, sendo descartadas e não reaproveitadas. Há um crescente aumento na área da pesquisa relacionada a formulações de materiais compósitos reforçados com fibras naturais. A Assembleia Geral das Nações Unidas, diante de tal crescimento proclamou o ano de 2009 como “Ano Internacional das Fibras Naturais” (MARINELLI, 2008; PIRES, 2009; SILVA, 2014).

No Brasil existe uma grande diversidade de fibras vegetais, justificada pela enorme variedade de plantas disponíveis em sua biodiversidade. Só na Amazônia existem mais de 65 mil espécies de plantas vasculares, o que infere em diferentes tipos de FNLs (MARINELLI, 2008; PIRES, 2009).

As fibras naturais lignocelulósicas possuem tal denominação pelo fato de serem compostas principalmente por celulose e lignina, apresentam também em sua estrutura hemicelulose, pectinas, ceras e outros substratos (BLEDZKI, 1999).

A celulose, componente essencial das FNLs é um polímero natural de cadeia linear com característica hidrofílica. Quando sólida possui uma estrutura semicristalina, sendo composta apenas por meros de 1,4- β -d-glucano (danidrogucose ($C_6H_{11}O_5$) unidas por ligações 1,4- β -glicosídicas na posição dos carbonos 1 e 4) como mostrado na Figura 2.10. É responsável pela a eficiência do reforço da fibra natural proporcionando a resistência e flexibilidade (BLEDZKI, 1999; JOHN, 2008).

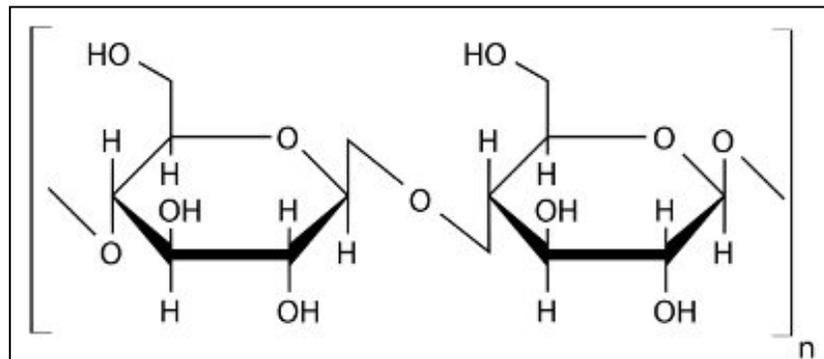


Figura 2.10 - Estrutura química do mero da celulose.

A lignina é responsável pela rigidez nas fibras. É uma macromolécula tridimensional que possui um caráter hidrofóbico cuja estrutura é amorfa e polifenólica complexa. É sintetizada por componentes alifáticos e aromáticos tendo como os fenólicos principais o álcool p-calaválico (H), o álcool coniferílico (G) e o álcool sinapílico (S) (JOHN, 2008; ARAUJO, 2013).

A hemicelulose serve de vínculo entre a celulose e a lignina. Assim como a celulose é hidrofílica, diferenciando-se por possuir diversas unidades de açúcares diferentes na sua composição, sendo elas a pentose (xilose, arabinose), hexoses (glicose, manose, galactose) e ácidos de açúcar. Seu grau de polimerização varia em torno de 50 a 300, sendo bem menor que o da celulose que é em torno de 10.000, possuindo uma estrutura ramificada (BLEDZKI, 1999; JOHN, 2008; ARAUJO, 2013).

A Figura 2.11 representa um esquema genérico da estrutura das fibras lignocelulósicas.

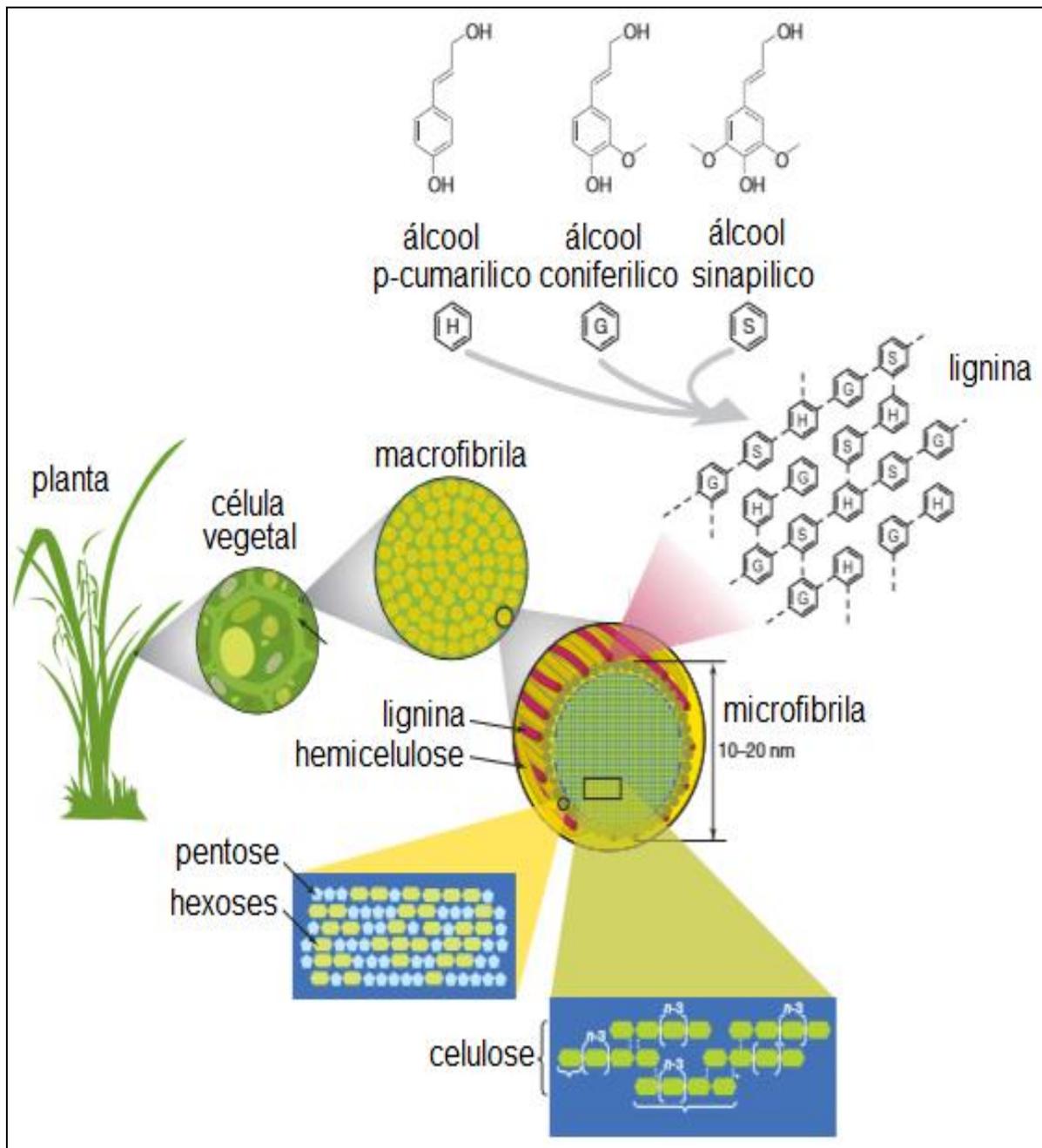


Figura 2.11 - Representação esquemática da estrutura lignocelulósicas..

A microestrutura de uma fibra lignocelulósica, em geral, é uma estrutura complexa e heterogênea, composta por três paredes celulares (primária, secundária e terciária) que circundam o lúmen. Estas paredes celulares são constituídas por microfibrilas de celulose

semicristalinas, com espessuras e ângulos com orientações diferentes (ângulo fibrilar), incorporadas em uma matriz de lignina e hemicelulose. Na Figura 2.12 é ilustrado o esquema de uma fibra (JOHN, 2008; ASKELAND, 2008; ARAUJO, 2013).

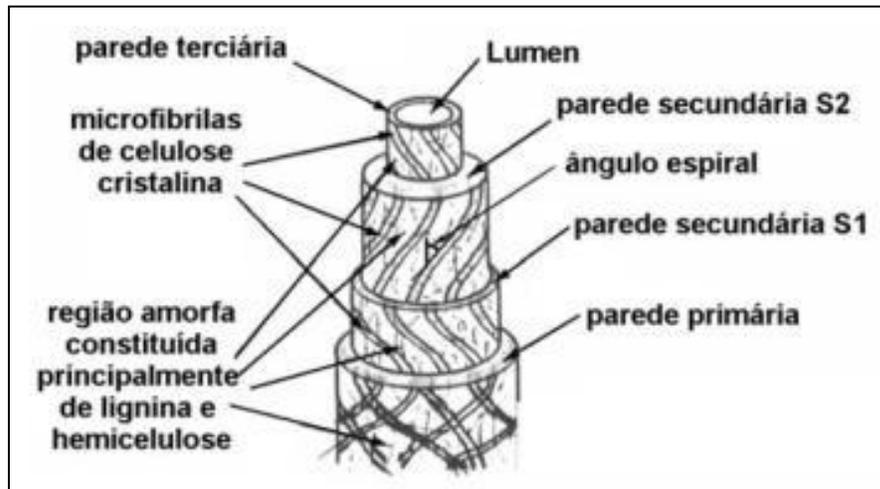


Figura 2.12 - Estrutura das fibras naturais.

A parede primária é a mais fina, devido a um menor teor de celulose, pectina, ceras, proteínas entre outros que estão imersas numa matriz de lignina e hemicelulose. Nela as microfibrilas de celulose possuem um arranjo aleatório. Na parede secundária as microfibrilas possuem um arranjo helicoidal e é subdividida em 2 camadas S1 e S2. A S2 é a mais espessa podendo constituir até 90% do peso da fibra e apresenta uma elevada cristalinidade, o que infere uma maior contribuição nas propriedades que a fibra desempenha. A terceira parede é a mais profunda, possui uma estrutura fibrilar paralela às células axiais e inclui o lúmen (formado pelos restos do citoplasma da célula que deu origem a fibra, contendo substâncias proteicas, sais minerais e corantes) (BLEDZKI, 1999; JOHN, 2008; WEN, 2011).

Um fator importante relacionado às propriedades mecânicas (rigidez, resistência e flexibilidade) da fibra é o ângulo microfibrilar, além da sua composição química, senilidade e pré-condicionamento. É o ângulo entre a microfibrila de celulose e o eixo longitudinal da fibra, sendo inversamente proporcional a resistência da mesma (BLEDZKI, 1999; JOHN, 2008; WEN, 2011).

As FNLs em comparação com as fibras sintéticas, não possuem propriedades uniformes, devido à variação de sua composição química e microestrutural. Logo um mesmo tipo de fibra pode apresentar propriedades diferentes, pois por se tratar de fibras naturais não há um controle rígido na sua produção. Outros fatores importantes em relação as propriedades mecânicas destas fibras são a deterioração microbiana e as intempéries, os quais interferem na sua utilização, e podem gerar degradação no material (MOHANTY, 2000; JESUS, 2015).

As propriedades mecânicas apresentadas pelas FNLs são muito importantes, já que, determinam qual a sua melhor aplicabilidade. Quando comparadas as fibras sintéticas possuem algumas vantagens tais como o custo, são de fontes renováveis, biodegradáveis, de baixa densidade entre outros. Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas propriedades relacionadas às fibras sintéticas e as lignocelulósicas (GOMES, 2013).

Tabela 2.1 - Valores da densidade e propriedades mecânicas das fibras mais usadas na preparação de compósitos.

Fibras	Densidade (g/ cm³)	Tensão Máxima σ (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Coco (Cocos nucifera)	1,15 – 1,52	95 – 220	4 – 6
Curauá (Ananas erectifolium)	0,57 – 0,92	117 – 3000	27 – 80
Sisal (Agave sisalana)	1,26 – 1,50	287 – 913	9 – 28
Aramida (normal)	1,44	3000 – 4100	230 – 400
Carbono (padrão)	1,78 – 1,81	2500 – 6350	4000
Vidro	2,50 – 2,58	2000 – 3450	70 – 73

2.4 Fibra de coco

O coqueiro, *Cocos nucifera*, é uma palmeira que gera como fruto o coco. É originário do Continente Asiático que é o seu maior produtor, já o Brasil ocupa o 4º lugar na linha de produção. O coco foi introduzido no Brasil em 1553, devido ao consumo da água de coco verde. É um material de difícil decomposição levando mais de 8 anos para se decompor. Em relação ao seu descarte, 80% a 85% do peso bruto é considerado lixo, com isso são geradas aproximadamente 6,7 milhões de toneladas de casca/ano, o que gera altos níveis de resíduos. A idade do coco pode ser avaliada pela sua cor: difere-se em marrom (sem a casca e mais maduro coletado com 11 a 12 meses) e o verde (coletado em 6 a 7 meses) (CARRIJO, 2002; FAGURY, 2005).

Segundo a Agência de Informação Tecnológica da Embrapa, na região nordestina são cultivados mais de 224 mil hectares de coqueiros. O estado da Bahia possui a maior produção de coco gerando mais de 200 mil postos de trabalho (88% dos produtores são proprietários, 60% não utilizam tecnologias e 74% comercializam sua produção por meio de intermediários). Considerando apenas a produção de água de coco, o Brasil é líder mundial e movimenta cerca de R\$ 450 milhões (dados de 2011).

Um coco fornece em média 70 gramas de fibras, os quais são formadas no seu mesocarpo (constitui até 25% do volume total do fruto do coco). A extração das fibras pode ocorrer via maceração (realizada nas fibras de coco verde) ou desfibramento mecânico (coco seco). As fibras de coco podem ser classificadas em 3 tipos: finas brancas (finas e mais longas), grossas (produção de capachos) e curtas (enchimento de colchões). A casca de coco verde pode apresentar níveis tóxicos devido a presença do tanino, cloreto de potássio e de sódio, mas podem ser reduzidos com lavagem em água corrente de boa qualidade (CARRIJO, 2002; FAGURY, 2005; LEÃO, 2012).

O coco é formado por cerca de 30% em massa de coco e 70% em massa de casca, sendo 25% da casca revertida em fibras multidimensionais aproveitáveis. É dividido em algumas partes como mostrado na Figura 2.13 (FAGURY, 2005; LEÃO, 2012).

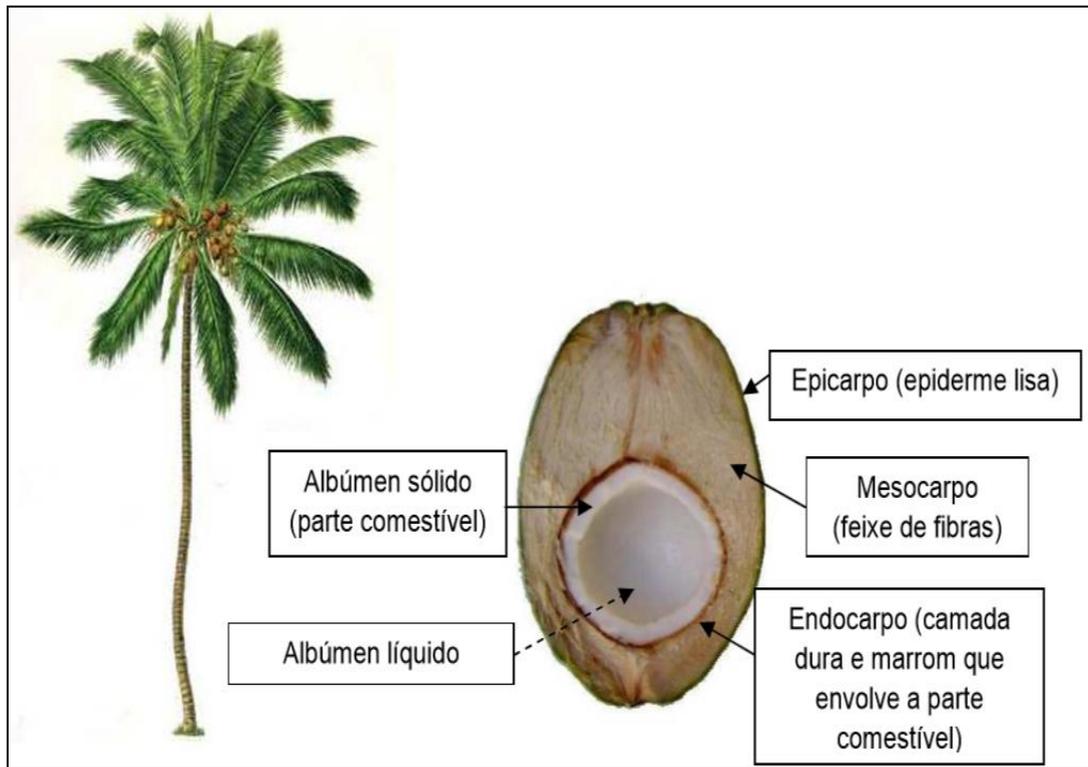


Figura 2.13 - Estrutura do coco.

Em relação a sua composição química, as fibras de coco quando comparadas a outras FNLs, apresentam um elevado teor de lignina o que confere elevada rigidez. Como já citado, o teor da composição química das FNLs pode variar, como apresentado na Tabela 2.2 (LEÃO, 2012).

Tabela 2.2 - Composição química da fibra de coco segundo diferentes fontes.

Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referências
43,4	0,25	45,4	FERRAZ (2011)
43,4-53	14,1	38,3-40,7	SANTOS (2007)
32-43	0,15-0,25	40-45	FARUK et al. (2012)

A presença do tanino (acaricida e fungicida natural) proporciona às fibras de coco a vantagem de não serem atacadas por roedores, além disto não apodrecem e não produzem fungos. A análise microscópica permite notar uma superfície mais homogênea, em comparação às outras fibras naturais, porém existem algumas desvantagens em seu uso, como a limitação de temperatura em seu processamento, que deve ser inferior a 200°C para não degradar (LEÃO, 2012).

2.5 Materiais compósitos

Os compósitos são materiais formados pela união de dois ou mais materiais, visando obter um novo material com características desejáveis, onde um atua como a matriz e o outro como o reforço ou fase dispersa. De acordo com o tipo e estrutura do reforço utilizado (fibras, micas, talco, vidro etc.), o compósito pode ser classificado em estrutural, fibroso ou particulado (PADILHA, 2000; LEÃO, 2012).

A Figura 2.14 apresenta os tipos de classificações de um compósito.

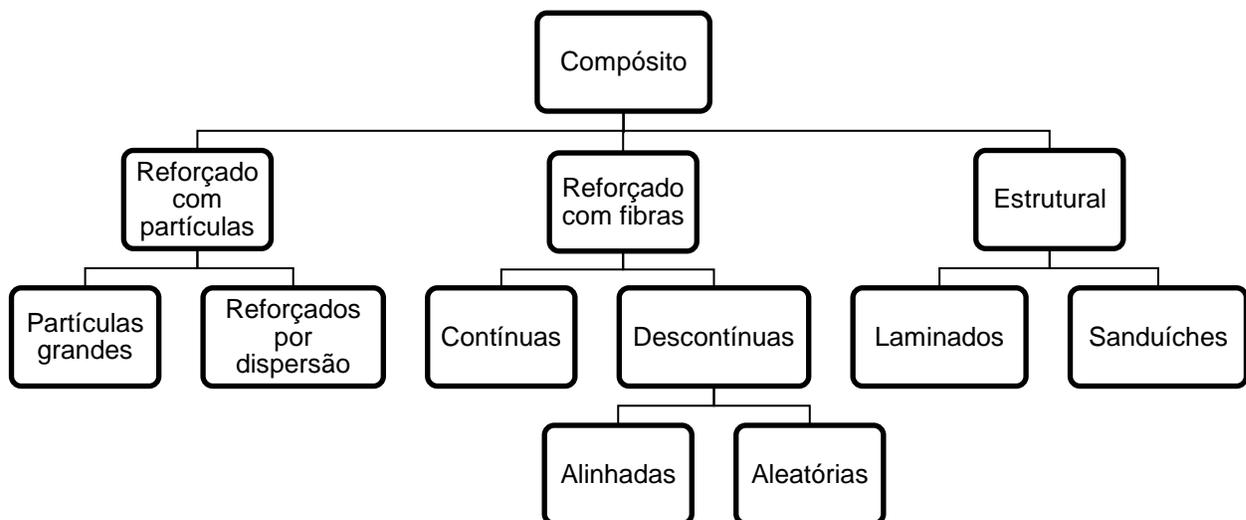


Figura 2.14 - Divisão dos grupos de reforços nos materiais compósitos.

O reforço possui um papel fundamental, pois quando se aplica uma carga no compósito, a matriz tem a função de transferir esta carga ao reforço que suportará. Para explicitar, ao avaliar um compósito de fibra de vidro em uma matriz polimérica, é possível observar que fibra de vidro desempenha o papel de resistência mecânica, enquanto a matriz polimérica é o agente que proporciona a flexibilidade ao compósito (PADILHA, 2000; LEÃO, 2012).

Como o compósito é basicamente uma mistura de materiais, uma forma de prever as propriedades mecânicas deste material é o uso da regra da mistura. Por exemplo a regra das misturas fornece um importante indicativo do módulo de elasticidade do compósito (E_{comp}) reforçado por fibras que deve estar entre o limite superior, conforme a EQ. 2.1, e o limite inferior, conforme a EQ. 2.2 (BLEDZKI, 1999; ALBINANTE, 2012; LEÃO, 2012).

$$E_{comp} = E_m \cdot V_m + E_f \cdot V_f \quad \text{EQ. 2.1}$$

$$E_{comp} = \frac{E_m \cdot E_f}{E_f \cdot V_m + E_m \cdot V_f} \quad \text{EQ. 2.2}$$

Onde:

E_{comp} – Módulo de elasticidade do compósito;

E_m – Módulo de elasticidade da matriz;

V_m – Fração volumétrica da matriz;

E_f – Módulo de elasticidade da fibra;

V_f – Fração volumétrica da fibra.

Uma outra preocupação que envolve a produção de compósitos reforçados por fibras é a questão da molhabilidade, ou seja, do total envolvimento da fibra pela matriz, propiciando desta forma a completa transferência da carga aplicada ao compósito à fibra.

Um dos fatores que mais afetam esta molhabilidade é a alta concentração de fibras no compósito (CALLISTER, 2000).

Outro fator importante é o comprimento crítico (l_c), também chamado de razão de aspecto crítica, apresentada na EQ. 2.3, que avalia qual o comprimento ideal que a fibra deve possuir, a fim de ter efetividade na matriz, isto é, possibilita a matriz transferir toda a carga aplicada para as fibras (MARINELLI, 2008; LEÃO, 2012; SILVA, 2015).

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \cdot \tau} \quad \text{EQ. 2.3}$$

Onde:

l_c - Comprimento crítico da fibra;

σ_f - Limite de resistência à tração da fibra;

d - Diâmetro da fibra;

τ - Tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz

Dentre as classificações apresentadas na figura 14, os compósitos podem ser classificados em reforçados por fibras contínuas ou descontínuas, bem como aleatórias ou alinhadas. Esta definição de fibras contínuas ou descontínuas está relacionada ao comprimento crítico da fibra, ou seja, fibras com comprimento superior a 15 vezes o seu l_c são consideradas contínuas (ou longas). As descontínuas podem estar dispersas na matriz de forma alinhada (unidirecional) ou aleatória, sendo sua eficiência como reforço, bem como custo de produção considerados menores. Já as fibras contínuas podem ser dispostas unidirecionalmente ou bidirecionalmente, proporcionando um melhor desempenho na resistência mecânica (CALLISTER Jr., 2000) (LEÃO, 2012).

Na Figura 2.15 é demonstrando os tipos de orientações exercidos pelas fibras.

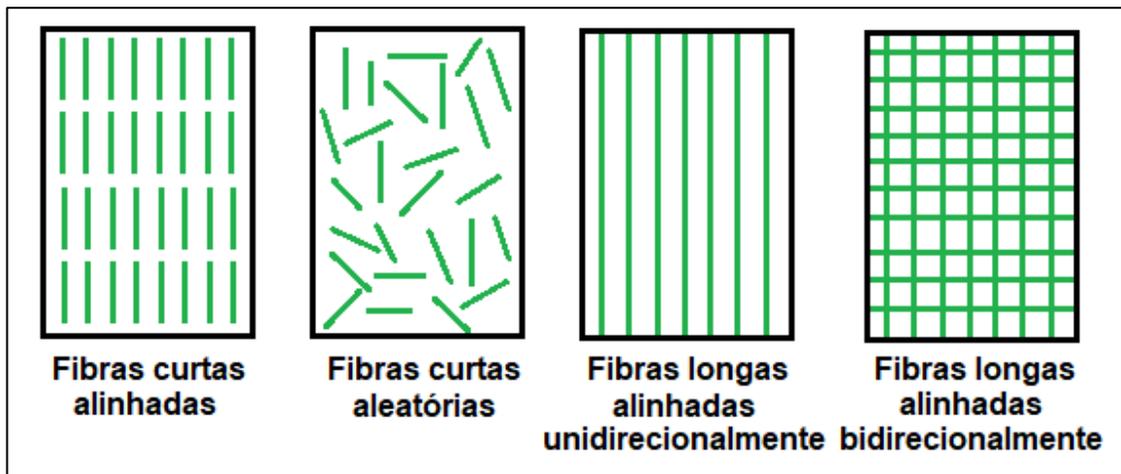


Figura 2.15 - Orientação das fibras na matriz.

Alguns cuidados devem ser tomados quanto a utilização das fibras curtas aleatórias, pois a sua dispersão na matriz deve ser homogênea a fim de que não haja pontos sem fibras o que prejudicaria as propriedades mecânicas dos compósitos (ALBINANTE, 2012).

2.5.1 Materiais compósitos reforços com fibras naturais lignocelulósicas

O desenvolvimento de materiais compósitos reforços com fibras naturais lignocelulósicas (CFNL) vem ganhando cada vez mais interesse devido ao seu baixo custo, a questão de sustentabilidade e propriedades mecânicas como rigidez e resistência elevadas. Visam a produção de novos materiais que causam menos danos ao meio ambiente, tal fato se deve as características fundamentais citadas anteriormente das fibras naturais lignocelulósicas (JOHN, 2008; MARINELLI, 2008; WEN, 2011).

Há diversas metodologias para o processamento e obtenção de um compósito reforçado com fibras naturais lignocelulósicas, dentre eles destaca-se a moldagem por

compressão. Consiste na compressão por placas aquecidas ou não do compósito dentro de um molde a fim de conformá-lo. Existem algumas desvantagens nesse processo, como a limitação das dimensões do compósito formado, uma vez que está limitado ao tamanho da prensa de moldagem. Há diversos tipos de prensa como: fricção, hidráulica e hidráulica-mecânica. Podem ainda possuir dispositivos de vibração, vácuo e aquecimento (COSTA, 2001; PARDINI, 2009).

As FNLs em geral começam a sofrer o processo de degradação em temperaturas acima de 200°C, logo é adequado o uso de um matriz cujo o ponto de fusão não ultrapasse, como por exemplo o polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC) e polietilenos de alta (HDPE) (FAGURY, 2005; LEÃO, 2012; SILVA, 2014).

Dentre as aplicações utilizando CFNL destacam-se: peças de acabamento interno de veículos, compensados, painéis acústicos, aglomerados e demais exemplos onde as propriedades mecânicas, térmicas e acústicas são relevantes (MARINELLI, 2008).

As propriedades mecânicas exibidas pelo CFNL exercerão não ocorrem apenas pelas propriedades das fibras. Há vários fatores que contribuem, tais como o tamanho da fibra, a dispersão e orientação na matriz, a interação da fibra na matriz, dentre outras (JOHN, 2008; MARINELLI, 2008; WEN, 2011).

2.6 Tratamentos superficiais físicos e químicos

A interação entre a carga de reforço e a matriz é um fator imprescindível em um compósito. Em relação as FNLs há diversos mecanismos a fim de melhorar tal interação, dentre eles as modificações em sua superfície. Essas modificações que podem ser rotuladas como tratamentos são divididas em 2 tipos: físicos e químicos (BLEDZKI, 1999; LI, 2007).

2.6.1 Tratamentos superficiais via irradiação

Os tratamentos físicos são utilizados na modificação estrutural da superfície da fibra, que afetará na ligação mecânica com a matriz. Em geral não afetam a composição química das fibras, apenas as propriedades estruturais e superficiais. Tendem a provocar um aumento na rugosidade na superfície da fibra. Existem vários métodos os mais utilizados são via descarga elétrica (corona ou plasma), térmico, laser, explosão de vapor e por radiação gama ou ultravioleta (PEREIRA, 2015).

O tratamento através da irradiação vem crescendo através dos anos, já que, é uma técnica utilizada na industrial para modificar as propriedades de alguns materiais visando abranger uma maior aplicabilidade. Entretanto, este tratamento superficial em fibras lignocelulósicas não tem sido muito estudado (BARBOSA, 2011).

A radiação ultravioleta induz a degradação fotoquímica, também chamada de fotodegradação. A energia que é liberada pela radiação, em geral é absorvida pelo material irradiado, o que provoca reações químicas em estrutura molecular favorecendo as cisões das suas cadeias (NICOLAU, 2019).

As FNLs podem sofrer desfibrilação e escamação das microfibrilas superficiais e formação de novos grupos funcionais devido o processo fotoquímico ocasionado pela irradiação ultravioleta. Estes fatores podem colaborar para um aumento na resistência mecânica das fibras, como relatado no estudo realizado por DI BENEDETTI (2015), que resultou também em melhores propriedades mecânicas em compósito reforçados com fibras de bananeira irradiadas (DI BENEDETTO, 2015).

O tempo de exposição à radiação ultravioleta é um fator importante nas mudanças superficiais dos materiais, porém como a energia desta radiação quando comparada a energia da radiação gama é baixa, sua penetração ocorre em camadas superficiais dos materiais, sendo assim, a fotodegradação é considerada superficialmente quando comparada a radiação gama e alguns tratamentos superficiais químicos (SILVA, 2018).

2.6.2 Tratamentos superficiais via mercerização

Os tratamentos químicos, diferente dos físicos que atuam mais superficialmente, alcançam as camadas mais internas, causando modificações em sua composição química. São empregados para favorecer a hidrofobicidade e molhabilidade entre fibra/matriz. Há diversos tratamentos empregados como os tratamento alcalino, com isocianeto, acetilação, acrilção, agentes silanos (gera grupos organo-funcionais) e a Mercerização (BLEDZKI, 1999; LI, 2007).

A mercerização é um tratamento (ou pré-tratamento) que utiliza hidróxido de sódio (NaOH) visando a cisão das ligações de hidrogênio que estão conectadas nas cadeias de celulose. É um dos tratamentos mais utilizados no processo de modificação das fibras (ALBINANTE, 2013).

Como resultado o processo de mercerização fornece uma superfície mais rugosa e altamente reticulada o que tende a produzir uma melhor adesão física e química da matriz na fibra. Neste processo ocorre também a retirada parcial da hemicelulose e lignina presentes na fibra, expondo uma maior quantidade de celulose favorecendo o seu empacotamento e sua cristalinidade. A mercerização também pode promover a remoção de impurezas como ceras, graxas e sais minerais o que pode provocar uma melhor adesão da fibra na matriz (BLEDZKI, 1999; LI, 2007).

Segundo PIRES (2012), é importante que haja uma boa interação entre fibra/matriz e um dos métodos utilizados para tal feito é através da modificação da estrutura da fibra, por meio de métodos químicos via tratamento alcalino, que visa a retirada parcial da lignina e a hemicelulose, gerando mudanças na estrutura e morfologia (PIRES, 2012).

MORSYLEIDE (2009) estudou o tratamento de fibras de coco imaturo com NaOH. Os resultados mostraram que a tensão de ruptura das fibras tratadas apresentou um aumento de aproximadamente 53%, quando comparadas com as não tratadas. Assim ressalta a importância dos tratamentos nas superfícies, que podem aumentar a estabilidade térmica das fibras, possivelmente em função da remoção de substâncias facilmente hidrolisadas (MORSYLEIDE, 2009).

Há alguns outros tipos de tratamentos nas fibras naturais, como a água quente, no qual ocorre a efetiva remoção da camada superficial das fibras, aumentando assim a área de contato pela exposição das fibrilas. Adição de bactérias e fungos pré-estabelecidos também podem ser utilizados para otimizar uma determinada propriedade da fibra (BLEDZKI, 1999; LI, 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

As fibras de coco utilizadas foram doadas pela empresa Coco Verde localizada no Rio de Janeiro - CNPJ: 03.452.108/0001-03.

No processo de mercerização utilizou-se o hidróxido de Sódio P.A. (NaOH) em Micropérolas da empresa Vetec Química Fina (P.M. 40,00). Lote: 983091 / Químico responsável: Sérgio Cabral – CRQ 03401246

A radiação UV empregada foi obtida através do equipamento de Sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos ultravioleta 'B' condensação da marca Adexim Comexim seguindo a norma ASTM G154.

Na formulação dos compósitos foi utilizado a resina epoxi MC 130 Resina e o agente de cura Trietilenotetramina (FD 129), na proporção de 15:1, ambos da empresa Epoxyfiber.

3.2 Tratamentos superficiais nas fibras de coco

3.2.1 Mercerização

O processo de Mercerização empregado foi dividido em 2 etapas. Na primeira etapa do trabalho preparou-se uma solução aquosa com concentração a 3% de NaOH em temperatura ambiente. As fibras *in natura* foram depositadas na solução preparada e

submetidas a um repouso por 24 horas a fim de serem tratadas via mercerização, como mostrado na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Processo de mercerização

Após o repouso, as fibras mercerizadas foram lavadas com água destilada. Contudo, para uma melhor neutralização, passaram por um novo processo de repouso, por mais 48 horas. Esta água foi trocada a cada 24 horas e o seu pH foi verificado. Na Figura 3.2 são apresentados os resíduos obtidos a cada etapa de lavagem. Após o processo de neutralização, as fibras mercerizadas foram expostas a secagem em temperatura ambiente.

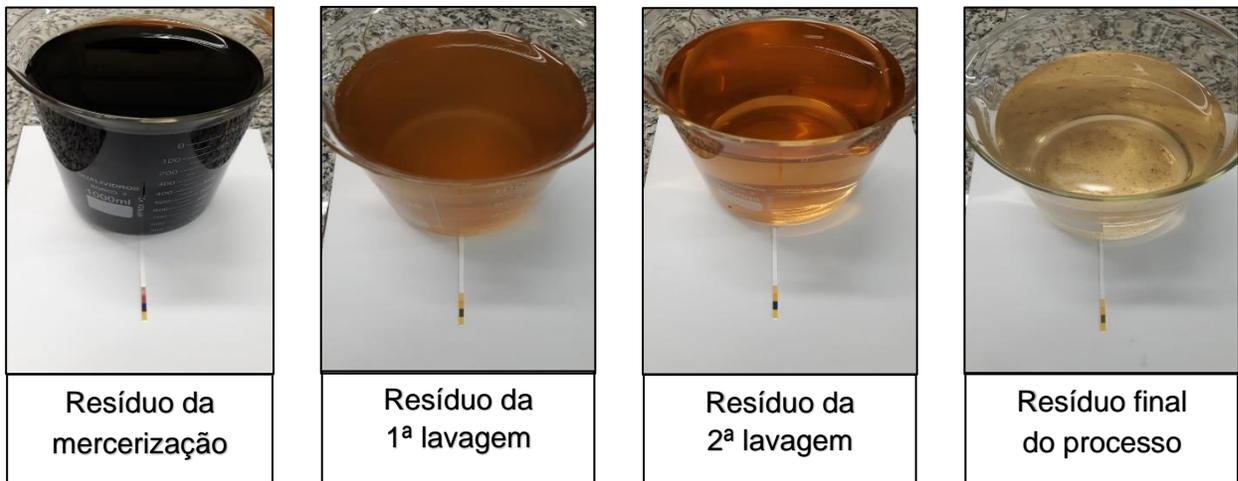


Figura 3.2 – Resíduos do processo de neutralização das fibras após a mercerização.

3.2.2 Irradiação ultravioleta

O ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaaios Ambientais em Polímeros- IME/RJ, em uma câmara de sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos – Ultravioleta “B” marca Comexim, modelo C-UV. As lâmpadas fluorescentes utilizadas como fonte de radiação UV foram da marca Comexim com intensidade de 40 W, operando numa faixa de 280/320 nm, com pico em 313 nm.

Para uma melhor compreensão à Tabela 3.1 apresenta o nome utilizados ao longo do trabalho referente as fibras de coco com a sua descrição.

Tabela 3.1 - Nome e descrição do uso da fibra de coco

Nome	Descrição
<i>In natura</i>	Fibras que não sofrem nenhum tratamento superficial
Mercerizada	Fibras que passaram pelo processo de Mercerização com NaOH com concentração de 3%
50 UV	Fibras que foram irradiadas através da radiação ultravioleta por 50 horas.
100 UV	Fibras que foram irradiadas através da radiação ultravioleta por 100 horas.

3.3 Preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados com 30% de volume (v/v) de fibra de coco como descrita por alguns autores como LIGOWSKI (2015), GUTIÉRREZ (2014), ISHIZAKI (2006) que relataram que esse teor de fibra fornece o melhor desempenho mecânico.

O processo de confecção dos compósitos foi realizado com as fibras tratadas em diferentes condições, que foram cortadas com 5 cm de comprimento, visando ultrapassar o valor do comprimento crítico.

A matriz de resina epóxi foi preparada utilizando a proporção de 15:1 de endurecedor, sendo despejada parte no molde aonde em seguida foram adicionadas as fibras, previamente cortadas e pesadas, de modo aleatoriamente e finalizando com o restante da resina. Em seguida o molde foi levado à uma prensa hidráulica a fim de eliminar as bolhas e melhorar a molhabilidade entre fibra e matriz.

Foi utilizado uma força de 5 toneladas por 24 horas. A partir das placas dos compósitos obtidos foram usinados corpo de prova para o ensaio de tração segundo a norma ASTM D3039, como apresentado na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Placa do compósito e corpo de prova para o ensaio de tração.

3.4 Métodos de caracterização

A Figura 3.4 apresenta o fluxograma dos ensaios que foram realizados na caracterização das fibras *in natura*, tratadas, bem como nos compósitos produzidos.

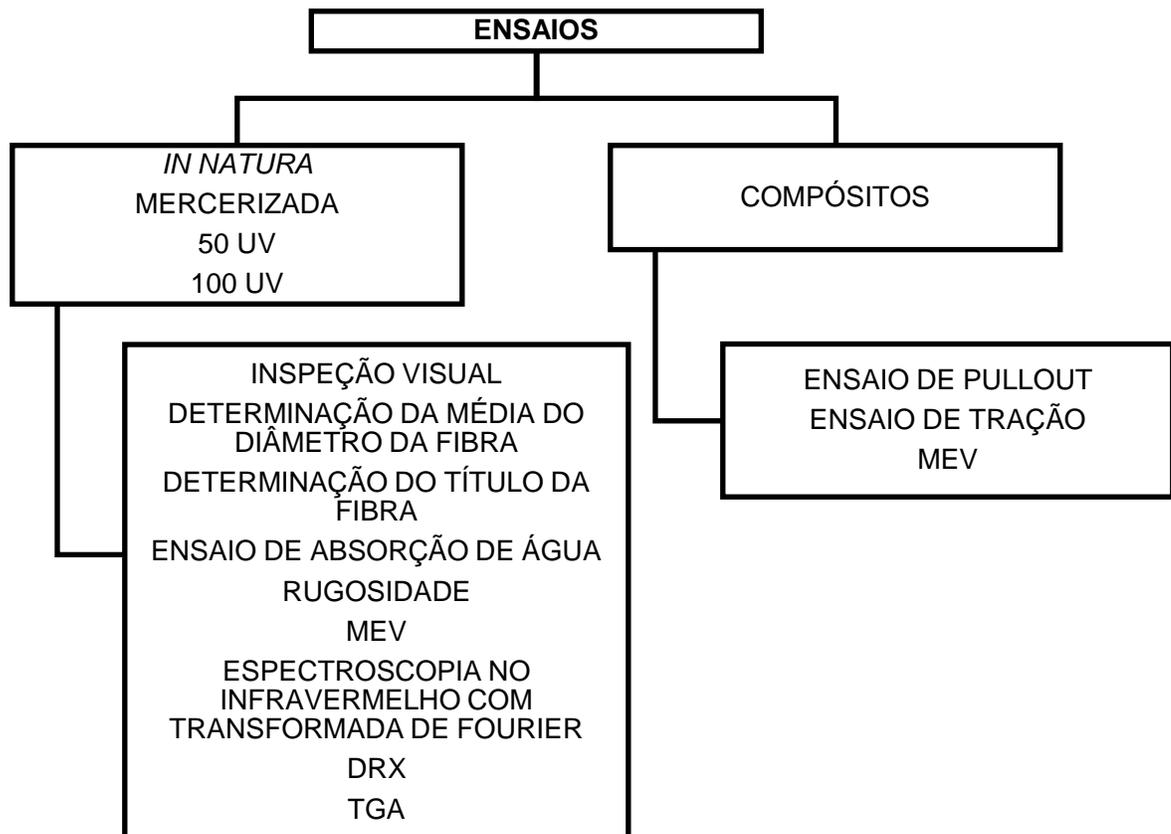


Figura 3.4 – Ensaio realizados

3.5 Métodos de caracterização das fibras de coco

Neste projeto foram utilizados os seguintes ensaios para caracterizar as fibras de coco *in natura*, mercerizadas, 50 UV e 100UV.

3.5.1 Inspeção visual

As fibras *in natura* e tratadas foram avaliadas qualitativamente através da inspeção visual, a fim de observar se ocorreu mudanças macroscópicas relacionadas a tonalidade das fibras após os tratamento.

3.5.2 Determinação da média do diâmetro das fibras

Com o objetivo de avaliar quantitativamente a variação do diâmetro das fibras usadas neste trabalho. Para essa avaliação foram separadas aleatoriamente em torno de 60 fibras de cada condição (*in natura*, mercerizada, 50UV e 100UV), em seguida foram realizadas cinco medições em cada uma da fibra através de um microscópio ótico. Sendo posteriormente calculado a média estatística.

3.5.3 Determinação do título em Dtex das fibras

Como a fibra, principalmente as naturais, possui uma grande variação no seu diâmetro, é conveniente caracterizá-la dimensionalmente através do seu título, conhecida por Dtex, que significa o peso que um certo comprimento de fibra possui. Para essa determinação foram separadas aleatoriamente em torno de 60 fibras de cada condição. Neste trabalho a unidade utilizada para calcular a resistência mecânica resultantes do ensaio de tração e pullout foi a medida Dtex. Sendo assim foi utilizado a seguinte EQ. 3.1 para determinar o título em Dtex.

$$m \times k = c \times T \quad \text{Eq. 3.1}$$

Aonde:

m = peso (massa) da fibra, em gramas;

k = valor de uma constante resultante da divisão do comprimento fixo pela base massa, no caso usou-se 10.000 por ser tratar de Dtex.

c = comprimento da fibra, metros;

T = título da fibra

3.5.4 Ensaio de absorção de água

Para realizar o ensaio de absorção de água, primeiramente são separadas 3 amostras contendo 100mg de cada fibra nas diferentes condições (*in natura* e tratadas). Posteriormente foram inseridas em uma estufa de secagem e estetização, da marca Solab, modelo SL-100, a 100°C por 3 horas. Após a secagem, as fibras de cada tipologia serão imersas em água destilada, em temperatura ambiente, por 24 horas.

Dentro dessas 24 horas, serão realizadas 6 pesagens em determinados períodos de tempos, sendo eles em 20 minutos, 1 hora, 2 horas, 6 horas, 8 horas e 24 horas, retirando inicialmente o excesso de água de cada amostra. Em seguida, utilizando a EQ. 3.2, foi calculado o índice de absorção de água (A), em porcentagem (%), sendo m_u a massa úmida da amostra para cada tempo de pesagem e m_s a massa inicial seca da amostra.

$$A = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right) \times 100 \quad \text{EQ. 3.2}$$

3.5.5 Rugosidade

As análises de rugosidades das fibras *in natura* e tratadas superficialmente foram realizadas no laboratório de materiais do IME, no Rugosímetro 3D *New View 7100 Profiler* de superfície 3D Optical, com máscara para delimitar o local analisado, a fim de observar o efeito da mercerização e da radiação UV na rugosidade superfície.

3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Todas as análises de MEV pertencentes a este trabalho foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura, de modelo Quanta Feg 250 – Fei, a fim de analisar visualmente o efeito da mercerização e da radiação UV na superfície das fibras. As amostras foram recobertas com ouro pela Câmara de Recobrimento a Vácuo, da marca Leica, já que, são materiais não condutores.

3.5.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de FTIR foi realizado no Instituto Militar de Engenharia (IME), sendo utilizado um espectrofotômetro da *Shimadzu Corporation*, modelo IR Prestige 21, no modo de transmitância com *scans* de 32 e resolução de 16, nas regiões entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , com o objetivo de avaliar possíveis mudanças estruturais nas fibras tratadas superficialmente. Para tal análise, as fibras de cada tipologia serão maceradas e prensadas com brometo de potássio (KBr), a fim de formarem uma pastilha. Os espectros obtidos através do FTIR serão tratados utilizando o programa Origin Pro-8.

3.5.8 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) será utilizada para avaliar o índice de cristalinidade (I_c) das fibras *in natura* e tratadas. Apesar de não ser o único parâmetro determinante na resistência mecânica e no módulo de elasticidade, possui uma relação direta com essas propriedades. Para determinar I_c é empregado a EQ. 3.3, desenvolvido por Segal em 1959 e colaboradores, aonde I_1 pico da intensidade de difração, relacionada à parte cristalina e I_2 pico da intensidade de difração, relacionada à parte amorfa (MIRANDA, 2014; NASCIMENTO, 2017).

$$I_c = \left(\frac{I_1 - I_2}{I_1} \right) \times 100 \quad \text{EQ. 3.3}$$

Para tal análise será utilizado o Difratorômetro de Raios X, modelo X'PERT PRO MRD da PANalytical - Software Data Colector pertencente ao Instituto Militar de Engenharia (IME). O ensaio será realizado em temperatura ambiente utilizando um tubo de Cobalto ($\lambda = 1,789$), filtro de Ferro, a varredura na faixa de ângulo 2θ de 10 a 50°, com incrementos (*steps*) de 0,02°.

3.5.9 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA), foi realizada no Instituto de Pesquisa da Marinha (IPqM), com objetivo de avaliar a estabilidade térmica das amostras, através da perda de massa em função da temperatura indicando a influência térmica proporcionada pelos tratamentos empregados. Na DrTG (derivada da TGA) será determinado a faixa de pirólise da celulose, hemicelulose e lignina.

Foi usado uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob um fluxo de nitrogênio de 50 ml/min e da temperatura ambiente até 800°C.

3.5.10 Ensaio de tração nas fibras

A resistência mecânica à tração das fibras *in natura* e tratadas foi realizada em uma máquina universal da Istron – EMIC linha DL, do Laboratório de ensaios mecânicos do IME, com o objetivo de avaliar a influência dos tratamentos superficial à resistência a tração. Foi utilizado a norma ASTM D638, com velocidade de 1,2 mm/min e célula de carga de 1kN. Como apresentado na Figura 3.5.



Figura 3.5 – Ensaio de tração nas fibras de coco.

3.6 Métodos de caracterização dos compósitos

3.6.1 Ensaio de *pullout*

O ensaio de *Pullout* tem como objetivo avaliar qualitativamente a interação entre fibra e matriz nas diferentes condições (*in natura* e tratadas), além de determinar o comprimento crítico. A análise foi proposta por Kelly & Tyson (1965) e consiste basicamente em embutir um comprimento L da fibra em uma cápsula da matriz usada na produção do compósito estudado.

O ensaio consiste em aplicar uma força em tração no corpo de prova com o objetivo de ou romper a fibra ou sacá-la da matriz por inteiro. A Figura 3.6 apresenta um esquema do ensaio (MONTEIRO, 2006).

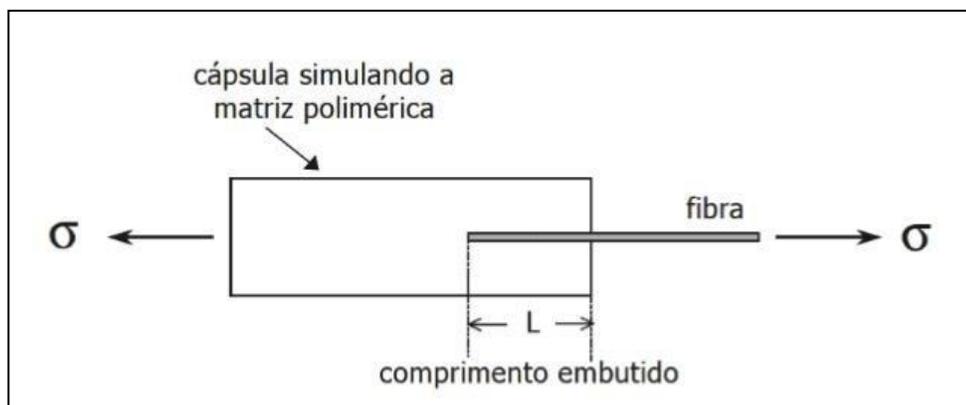


Figura 3.6 – Esquema do ensaio de pullout de Kelly e Tyson.

Os corpos de prova para o ensaio de *Pullout* foram confeccionados manualmente, ao todo foram preparados 5 corpos de provas para cada embutimento. As fibras utilizadas para este ensaio foram escolhidas aleatoriamente e cortadas com um comprimento de

15 cm, utilizando um paquímetro e estilete. Em seguida cada uma destas fibras foi pesada e através da equação 4, calculada o seu Dtex.

Para proporcionar o formato de base cilíndrica na matriz, foram utilizados canudos plásticos como molde, sendo cortados manualmente com aproximadamente 5 cm. Posteriormente com o auxílio de um paquímetro foi estipulado os comprimentos de embutimentos, sendo eles de 5 mm até 30 mm. Na Figura 3.7 é demonstrado alguns passos para a fabricação dos corpos de prova, aonde foi medido o comprimento de embutimento com um paquímetro (LUZ, 2017).

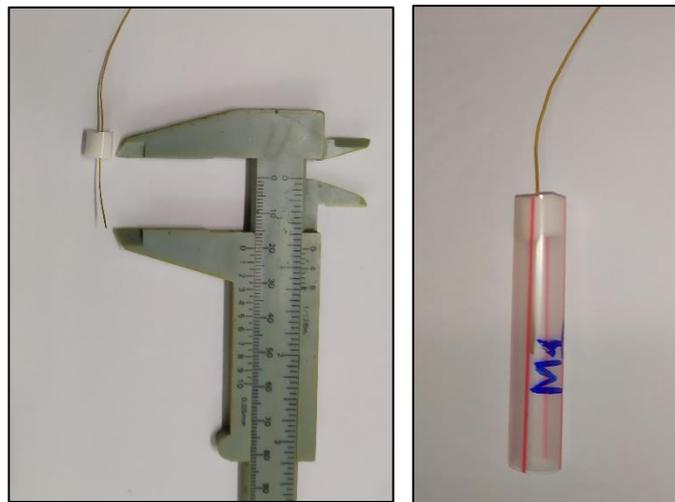


Figura 3.7 – Preparação dos corpos de prova para o ensaio de *pullout*.

O ensaio foi realizado em uma máquina Instron modelo 5966 com velocidade de 0,5 mm/min e célula de carga de 1 kN, localizada no laboratório de compósitos e adesivos do Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET)/ RJ.

No ensaio de *pullout* foi utilizado um suporte entre as garras e a fibra como apresentado na Figura 3.8, a fim de evitar que a fibra escurrega-se dando assim mais credibilidade ao ensaio.

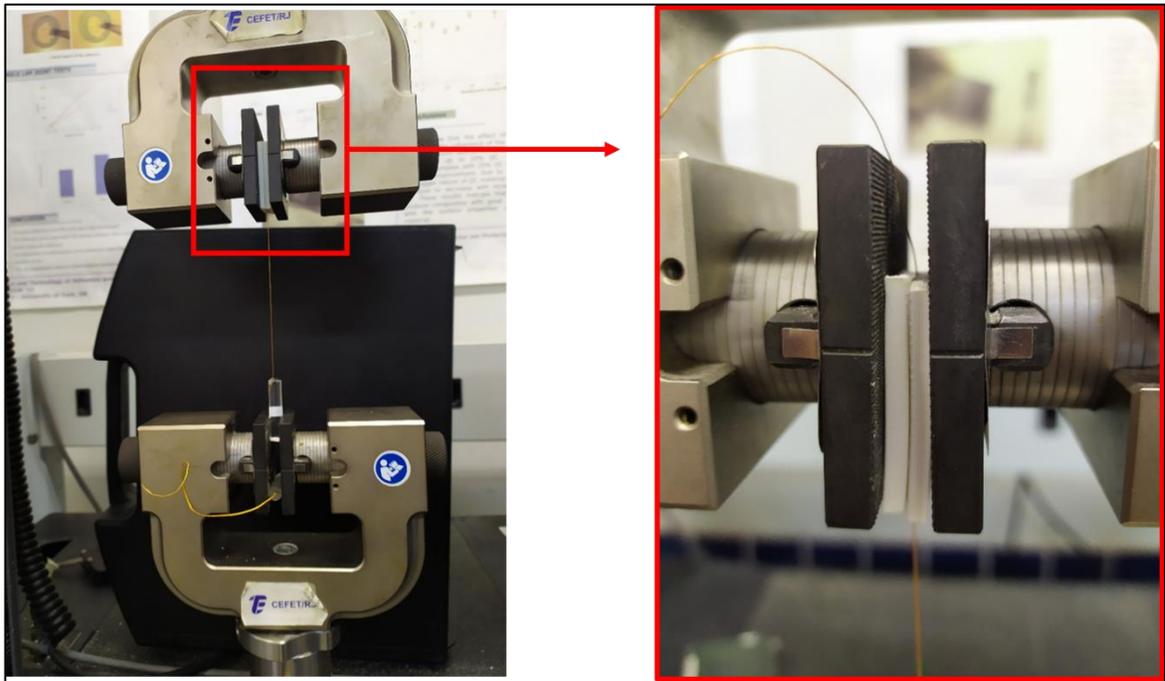


Figura 3.8 – Ensaio de *pullout*.

3.6.2 Ensaio de tração nos compósitos

O ensaio de tração nos compósitos foi realizado segundo a norma ASTM D3039, foi utilizada uma célula de carga de 10 kN e uma velocidade de ensaio de 2 mm/min em uma máquina Instron modelo 5966 localizada no laboratório de compósitos e adesivos do Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET)/ RJ. Cada placa forneceu em média 6 corpos de prova que foram utilizados no ensaio de tração, como mostrado anteriormente na Figura 3.3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Inspeção visual

A Figura 4.1 apresenta a inspeção visual nas fibras *in natura* e tratadas. Observa-se uma mudança sutil na tonalidade das fibras de coco após os processos de tratamentos superficiais quando comparadas com as *in natura* tornando-as mais escuras, saindo de uma cor amarelada para um marrom escuro.

Esta mudança pode estar relacionada a quebra de ligação química da lignina e extrativos durante os tratamentos, já que, a lignina apresenta predominante a coloração amarela em sua estrutura. Essa mudança na tonalidade é um indicador qualitativo da eficácia dos tratamentos superficiais (ROSA, 2009; GONTIJO, 2018).

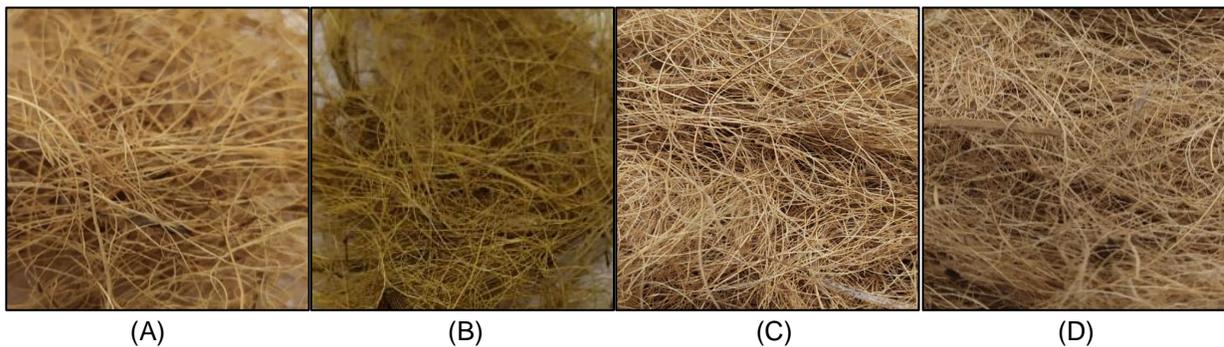


Figura 4.1 - fibras de coco (A) *in natura*, (B) mercerizada (C) 50UV e (D) 100UV.

A mudança na tonalidade foi mais perceptível nas fibras mercerizadas indicando que a mercerização pode ser mais invasiva do que a irradiação na remoção parcial da lignina e dos extrativos.

Outro fator observado foi o brilho mais acentuado nas fibras mercerizadas. Esse comportamento mais brilhoso está de acordo com estudos realizados por John Mercer e Horace Lowell, relacionado ao uso de solução com pH básico no processo de tratamento superficial.

Nas fibras irradiadas tal mudança não foi tão notória, quando comparadas as *in naturas*, entretanto as fibras de coco de 100UV apresentaram uma tonalidade levemente mais escura que as de 50UV, o que condiz devido das amostras terem sido submetidas a um tempo maior de exposição a irradiação ultravioleta.

4.2 Avaliação do diâmetro médio

A Figura 4.2 apresenta o diâmetro médio em cada condição com seus respectivos desvios padrão.

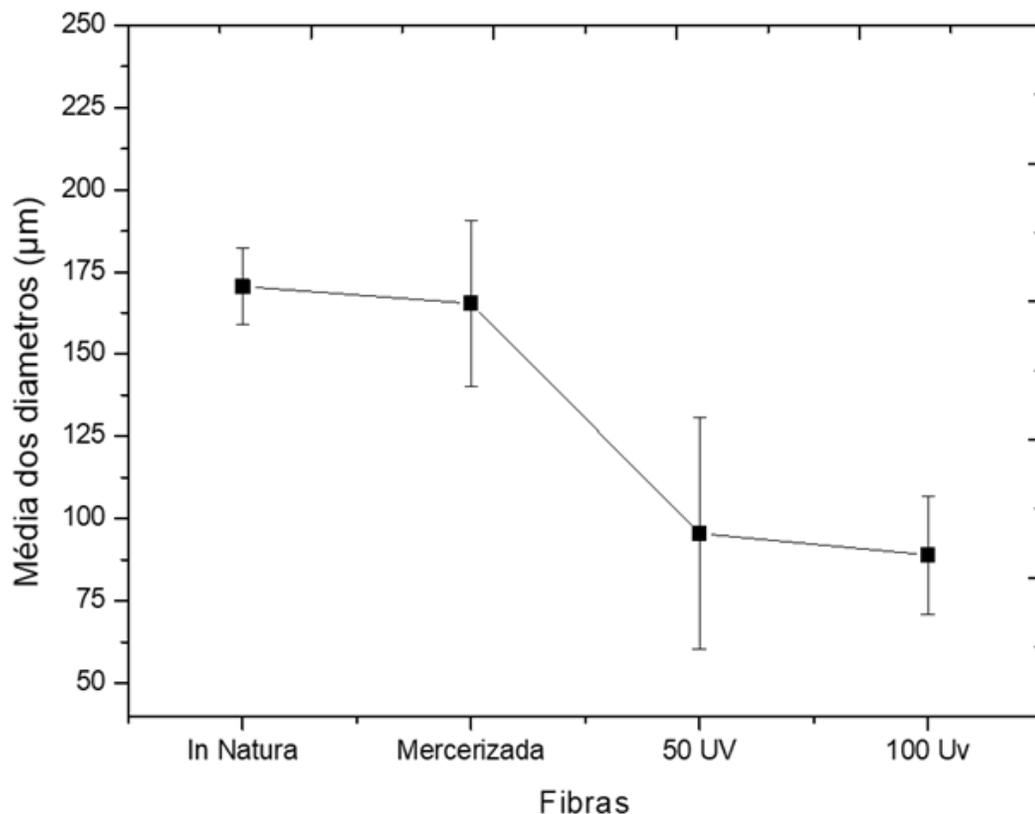


Figura 4.2 - Média dos diâmetros das fibras de coco utilizadas.

As fibras *in natura* apresentam as maiores médias de diâmetros, seguida pelas fibras mercerizadas, 50 UV e 100 UV. Entretanto é observado um elevado desvio padrão. Vale ressaltar que como as paredes celulares das fibras são formadas e estruturadas por composições e proporções diferentes de lignina, celulose, hemicelulose e outros extratos, elas formam espessuras distintas, ocasionando uma discrepância no seu diâmetro.

Pode-se observar que as fibras de 100 UV apresentam os menores diâmetros, tendendo a apresentarem melhores resultados referentes ao comportamento mecânico, o que será observado no ensaio de tração dos compósitos.

4.3 Determinação do título da fibra

A Figura 4.3 apresenta o título em dtex obtido para cada condição estudada.

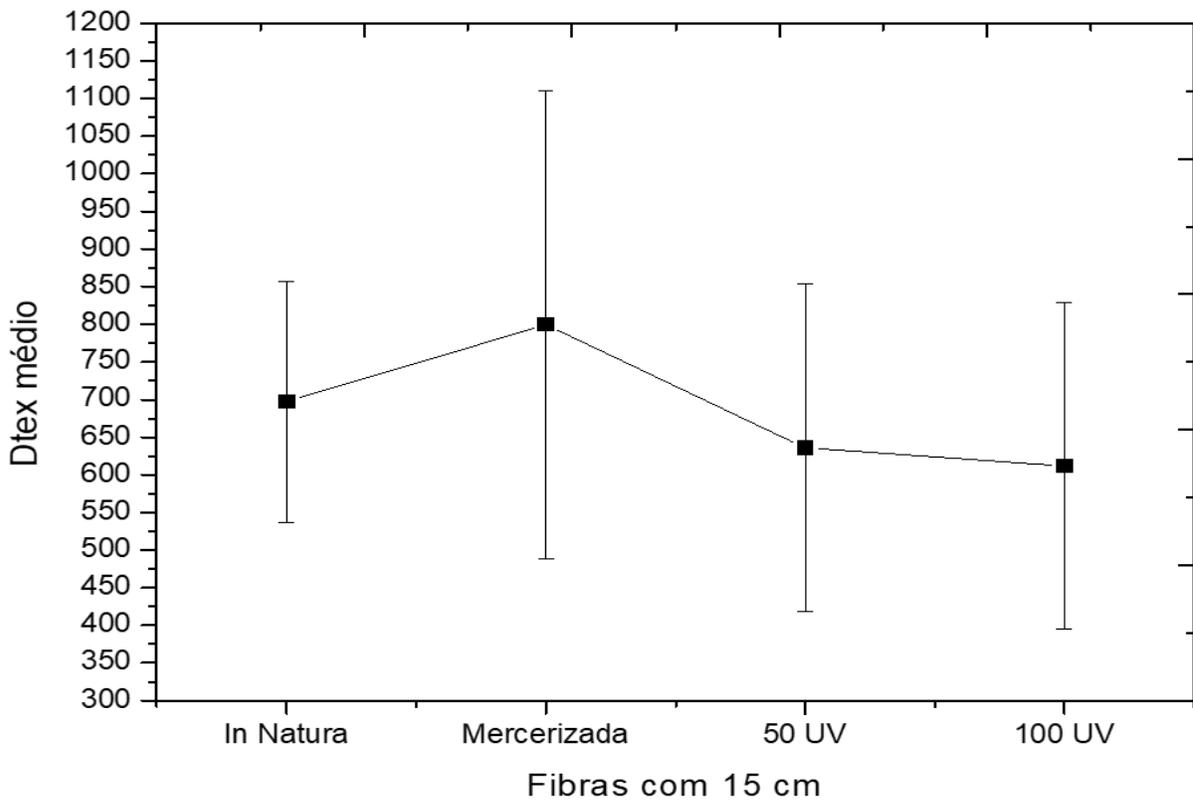


Figura 4.3 - Média de Dtex das fibras de coco utilizadas.

As fibras mercerizadas apresentam um elevado valor de Dtex, indicando que sua massa tende a ser maior que as fibras *in natura* e irradiadas, e que possivelmente tende a absorver mais umidade, dado corroborado pelo ensaio de umidade.

Segundo os estudos de KABIR et al. (2012) e SPINACÉ et al. (2009) devido as fibras apresentarem em sua estrutura grupos hidroxilas e outros grupos polares, quando expostas há meios que possuem umidade, como o meio ambiente, essas ligações tendem a sofrer cisão favorecendo a formação de novas ligações de hidrogênio com a água. Esse processo induz o inchamento da parede da fibra gerando um aumento em seu peso.

4.4 Ensaio de absorção de água

Os resultados obtidos no ensaio de absorção de água, apresentados na Figura 4.4 (possuem um baixo desvio padrão quase imperceptível quando adicionado no gráfico), indicam que as fibras de coco tratadas com NaOH a 3% tenderam a uma maior absorção de água, apresentando um comportamento hidrofílico, quando comparadas as *in natura* e as irradiadas, durante as medições obtidas no decorrer do ensaio. Já as irradiadas tenderam a absorver um teor de umidade menor do que as *in natura*, sendo a menor na condição de 100 UV. Para todos os resultados foi observado um comportamento linear e crescente de absorção de água, sendo mais significativo no período entre 20 minutos a 8 horas.

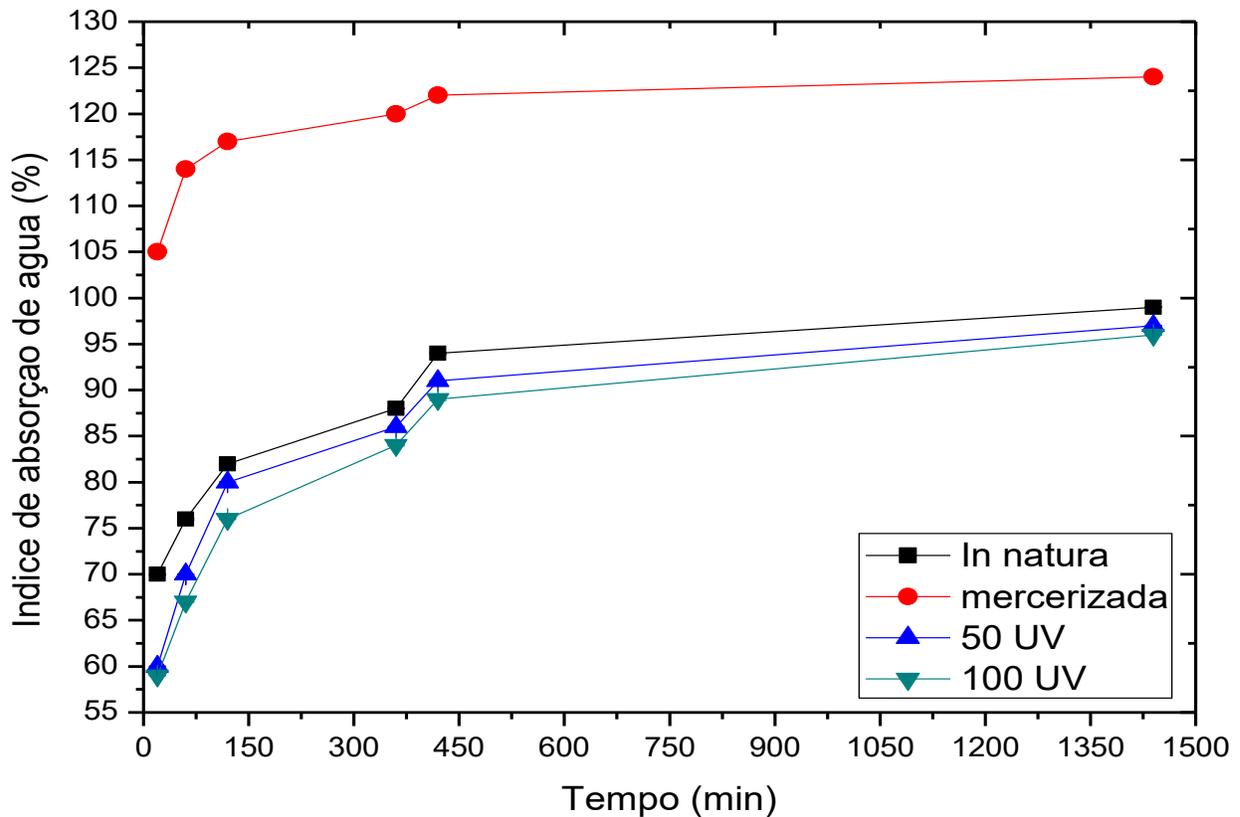


Figura 4.4 - Absorção de água das fibras de coco in natura e mercerizada.

O aumento da absorção de água nas fibras mercerizada, pode ser justificado pela retirada parcial da lignina presente nas fibras e a maior exposição da celulose, visto que a lignina possui um caráter hidrofóbico e a celulose um caráter hidrofílico devido à presença de grande quantidade de grupos hidroxílicos em sua estrutura. Um outro possível fator que favorece a absorção de água é a desfibrilação das camadas superficiais das fibras, favorecendo a absorção da água, gerando um aumento na sua massa (SPINACÉ, 2009; CARVALHO, 2016).

Nas fibras irradiadas foi verificado que seus índices de absorção de água, quando comparados com as das fibras in natura, tenderam a ser menor principalmente nas irradiadas com 100 horas. Tal comportamento demonstrado tanto nas de 50 UV e 100UV indicam que ocorreu uma mudança na estrutura química das fibras favorecendo um comportamento mais hidrofóbico. Esse comportamento tende a colaborar para uma

melhor compatibilidade química entre a interface matriz/fibra, já que, matrizes poliméricas são hidrofóbicas (ALMEIDA, 2006).

A radiação pode ter causado um processo de degradação e envelhecimento em uma profundidade de penetração limitada a uma camada micrometros de espessura por ser uma radiação de baixa energia, quando comparada a radiação gama e por raios-X (SILVA, 2018).

Vale ressaltar a importância da compatibilidade relacionada com a hidrofobicidade entre matriz e fibra, já que, afeta diretamente o desempenho mecânico do compósito (MIRANDA, 2015).

4.5 Rugosidade

Os resultados obtidos na análise de rugosidade das fibras in natura e tratadas são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, mostrando que o processo de mercerização ocasionou uma maior rugosidade superficial.

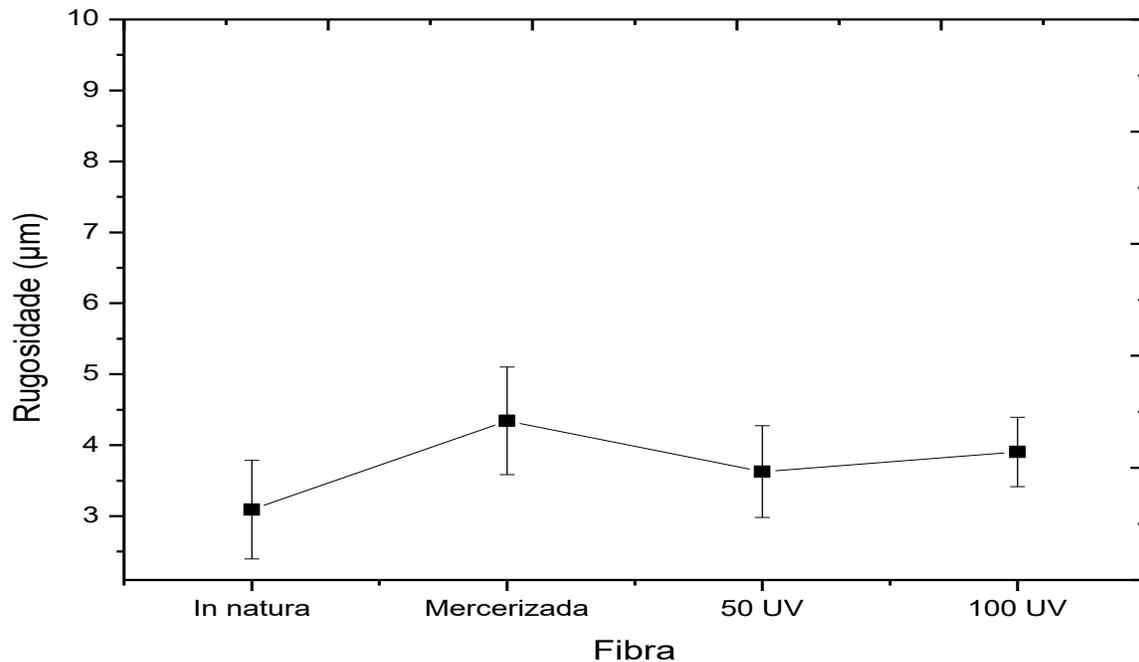


Figura 4.5 - Resultados obtidos na análise de rugosidade.

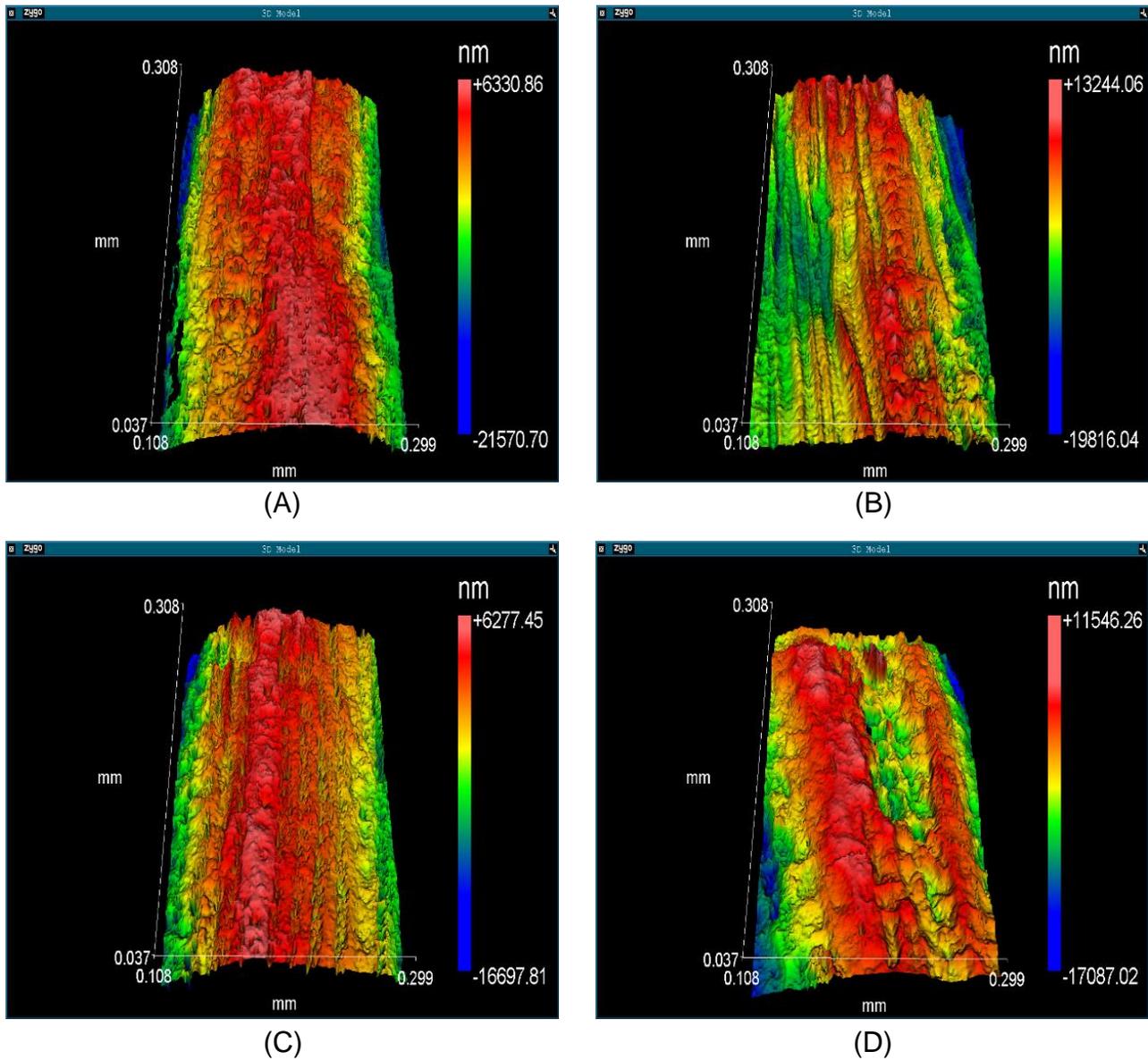


Figura 4.6 - Fotomicrografias de rugosidade das fibras de coco (A) In natura, (B) Mercerizada, (C) 50 UV e (D) 100UV.

Os resultados demonstram que as fibras mercerizadas apresentam o maior aumento na rugosidade. Por se tratar de um tratamento superficial químico com solução básica, o que proporciona uma maior retirada de material tanto na camada mais externa e como

na camada interna da fibra. Na Figura 4.6 (B) é possível observar uma superfície mais rugosa expondo e evidenciando mais as fibrilas.

Já as fibras irradiadas suas rugosidades foram superiores, quando comparados com os das fibras *in natura*, porém inferiores quando comparadas as mercerizadas, principalmente nas fibras 100UV. Nas fibras irradiadas por 100 horas suas superfícies apresentaram uma maior rugosidade do que as de 50UV. Esse fato pode estar associado ao maior tempo de exposição à radiação UV, tendendo a um aumento na degradação e imperfeições superficiais das fibras.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

fotomicrografias da análise de MEV das fibras *in natura* e tratadas, são apresentadas na Figura 4.7. Observa-se que a superfície das fibras tratadas, apresentam uma rugosidade mais acentuada, proporcionando a exposição das fibrilas, confirmando a hipótese proposta no ensaio de rugosidade.

O tratamento superficial de mercerização proporcionou um processo de decomposição das fibras em microfibrilas e nas irradiadas para o processo de degradação superficial. Isto ocorre devido à retirada parcial da lignina e da hemicelulose presentes na estrutura da fibra de coco, que possui a função de matriz, unindo as fibrilas da celulose. Já nas fibras irradiadas o processo predominante foi o de degradação superficial. Além disso, os tratamentos utilizados provocam alterações morfológicas irreversíveis nas fibras (JESUS, 2015).

Nas fibras mercerizadas devido o tratamento ser mais invasivo é possível observar, assim como na análise de rugosidade, a exposição das fibrilas e parte do seu interior, indicando mais uma vez que a mercerização atinge camadas mais internas das fibras como apresentado na literatura.

O tratamento via radiação foi mais superficial nas fibras de 50 UV do que nas de 100 UV, devido maior tempo de exposição. É possível observar na Figura 4.7 (D) que a irradiação por 100 horas provocou vazios na superfície das fibras (SILVA, 2018).

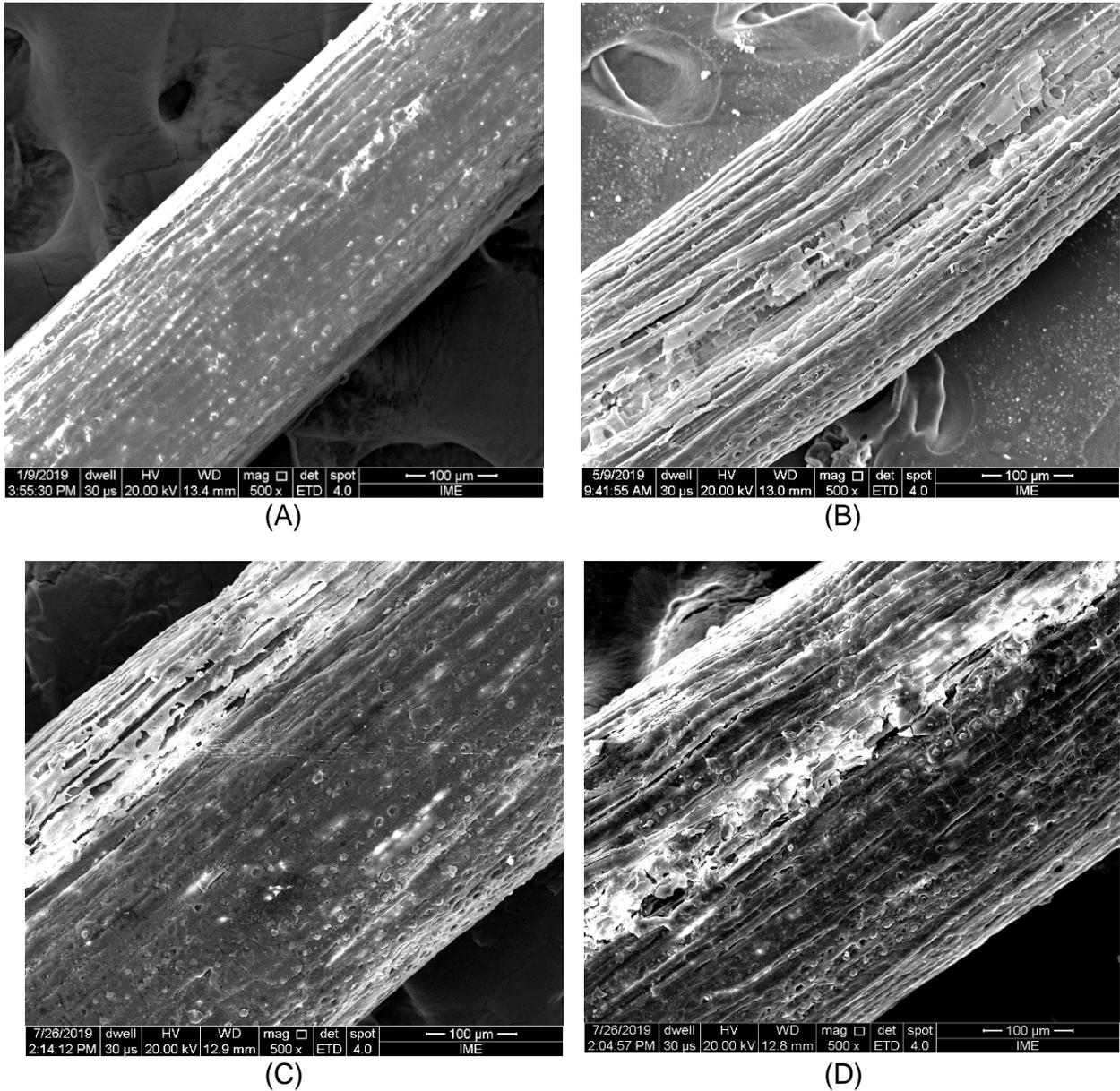


Figura 4.7 - Fotomicrografias da fibra de coco (A) in natural, (B) Mercerizada, (C) 50 UV (D) 100 UV com mag de 500x e 100 µm.

4.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados obtidos no ensaio de FTIR são apresentados nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11. É possível observar alguns picos típicos da fibra estudada, como por exemplo os picos relacionados a celulose, hemicelulose e lignina. As principais bandas obtidas estão em 3490 cm^{-1} a 3367 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} , 1723 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} , 1628 cm^{-1} , 1266 cm^{-1} e 796 cm^{-1} .

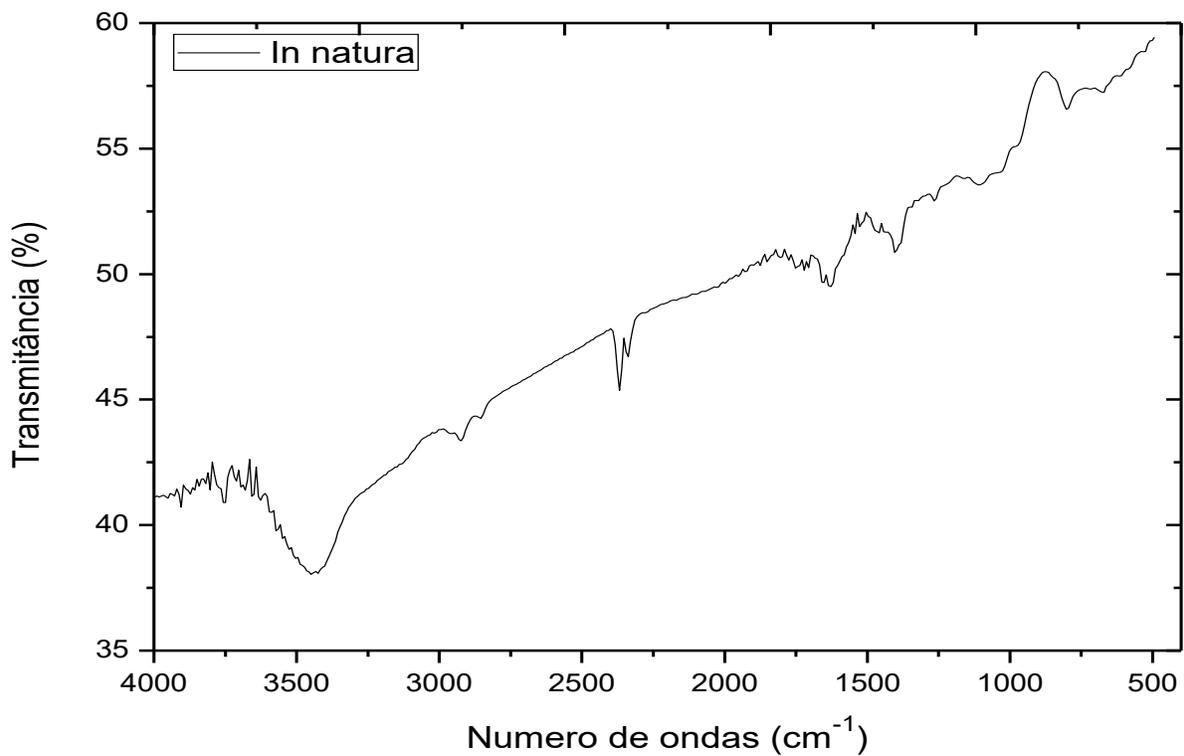


Figura 4.8 - Espectrofotometria da fibra de coco *in natura*.

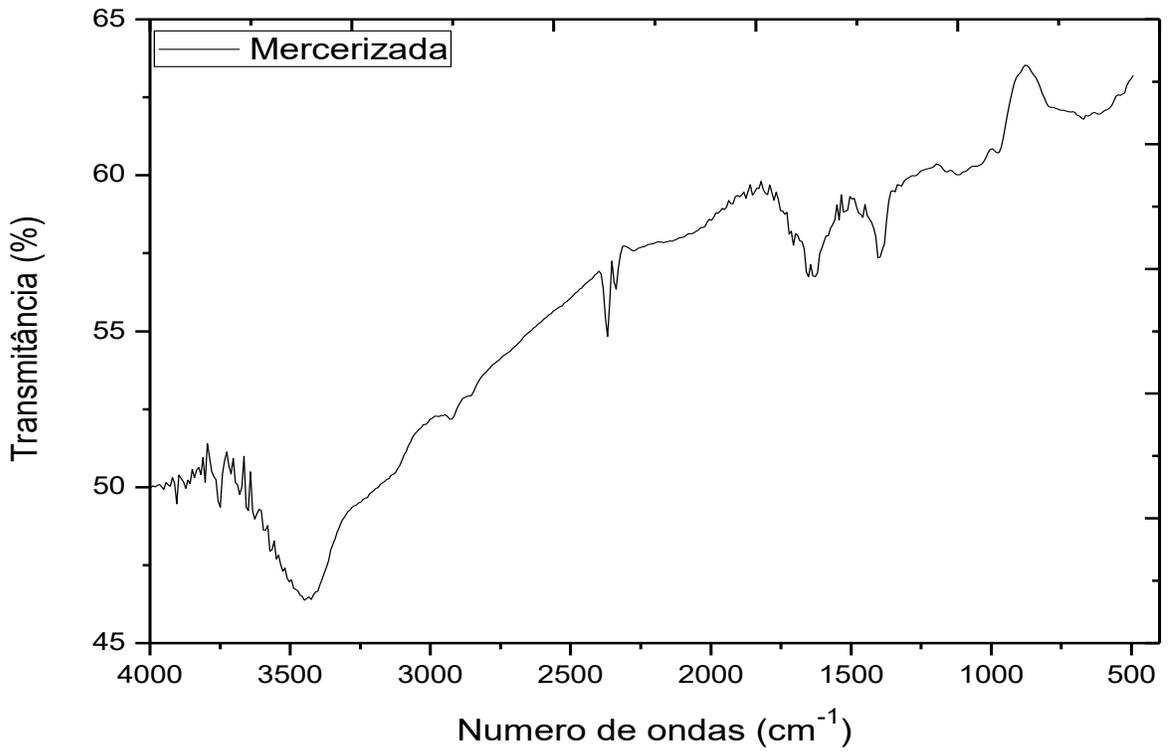


Figura 4.9 - Espectrofotometria da fibra de coco mercerizada.

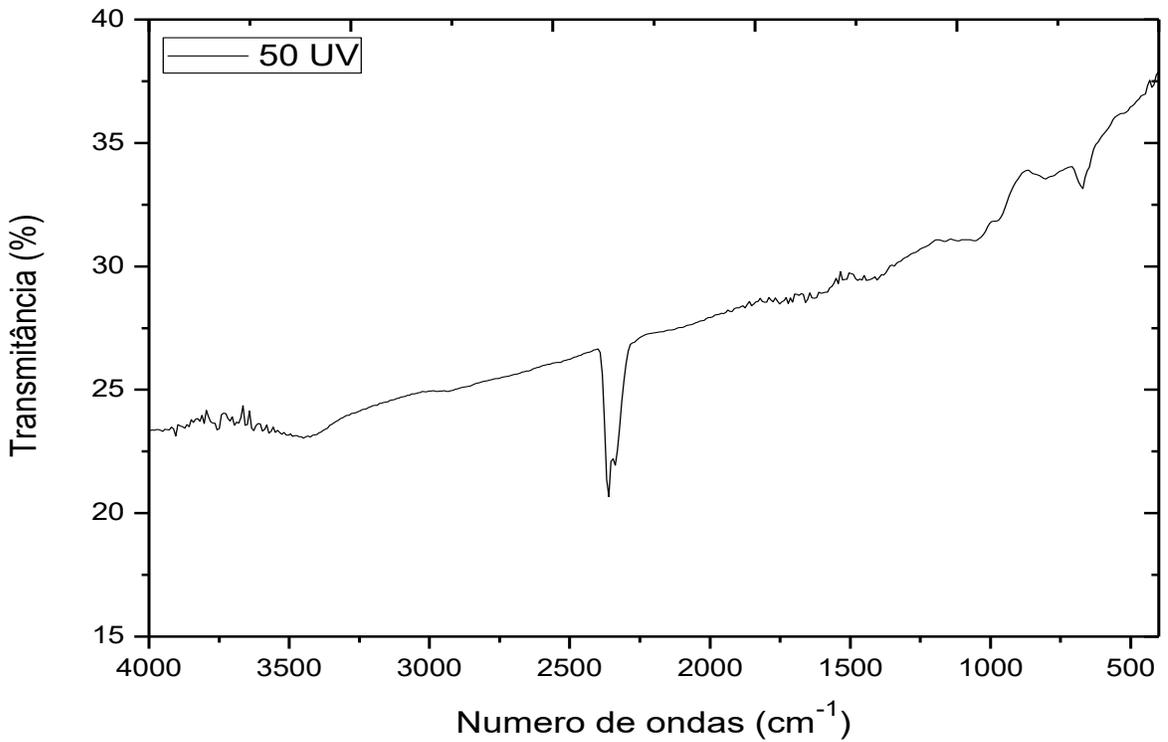


Figura 4.10 - Espectrofotometria da fibra de coco 50 UV.

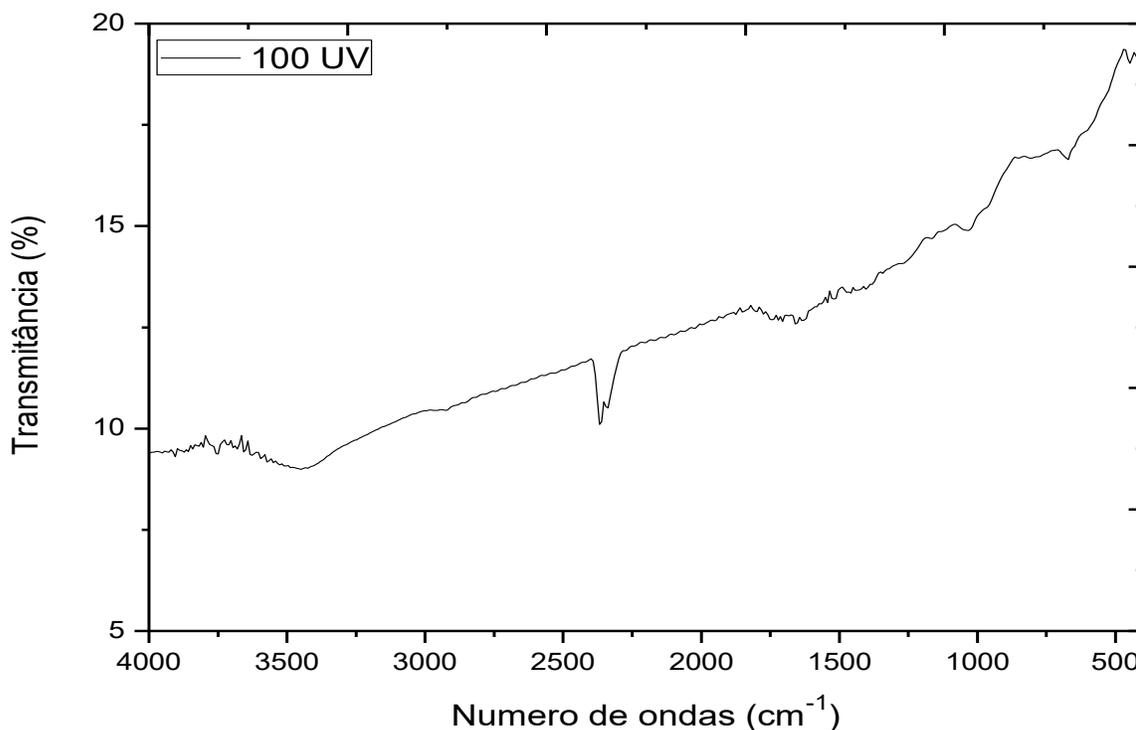


Figura 4.11 - Espectrofotometria da fibra de coco 100 UV.

A banda da região entre 3490 cm^{-1} a 3367 cm^{-1} indica a deformação axial da ligação O-H dos grupos hidroxilas, provenientes de álcoois alifáticos e aromáticos, existentes nas estruturas de lignina, hemicelulose e celulose. É possível observar que tal deformação não foi tão representativa nas fibras irradiadas, quando comparada com a mercerizada e in natura, indicando assim sua possível diminuição, devido a irradiação empregada (ALBINANTE, 2012; SILVA, 2015; CARVALHO, 2016).

As bandas em torno de 2932 cm^{-1} e 1628 cm^{-1} indicam a presença da composição da lignina, já que, a banda 2932 cm^{-1} condiz com a deformação axial dos grupos alifáticos C-H ligado ao anel aromático. Já a banda 1628 cm^{-1} refere-se ao estiramento do C=O e a vibração dos anéis aromáticos. Essas bandas estão mais intensificadas nas fibras mercerizada e in natura, indicando mais uma vez que as fibras irradiadas sofreram mudanças em sua estrutura química (ALBINANTE, 2012; SILVA, 2015; CARVALHO, 2016).

De acordo com a literatura, a banda encontrada em 1655 cm^{-1} é referente à água absorvida, relacionada à hemicelulose. Tal pico é mais intenso na fibra mercerizada, indicando uma maior tendência à absorção de água, sendo justificado pelo desfibrilamento ocasionado pela mercerização. Já nas fibras irradiadas ainda há a presença desse pico, entretanto de forma quase imperceptível o que é um indicativo do índice de absorção de água (WEN, 2011).

Ao comparar os espectros das fibras in natura e mercerizadas, observou-se que após a mercerização ocorreu o desaparecimento dos picos em 1737 cm^{-1} , 1266 cm^{-1} e 796 cm^{-1} . Estas bandas correspondem ao estiramento da ligação C=O não conjugada da carboxila da hemicelulose, aos grupos carbonilas típicos para arilos-O-CH₂ presentes na lignina das fibras de coco e à ligação C-H fora do plano presente na lignina, respectivamente. Estes resultados confirmam a remoção parcial da lignina e da hemicelulose, após o processo de mercerização nas fibras de coco (WEN, 2011; SILVA, 2015; CARVALHO, 2016).

Já nas fibras irradiadas, sendo mais perceptível na 50 UV, ainda é possível observar o pico em 796 cm^{-1} , mostrando que mesmo com a irradiação as fibras irradiadas ainda possuem lignina em sua estrutura. No trabalho realizado por SILVA (2018) é apresentado uma redução das intensidades destes picos após a irradiação em fibras de curauá e nas fibras de coco.

4.8 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.12 apresenta os difratogramas obtidos no ensaio de DRX. Observa-se que as fibras de coco se comportam como materiais semicristalinos.

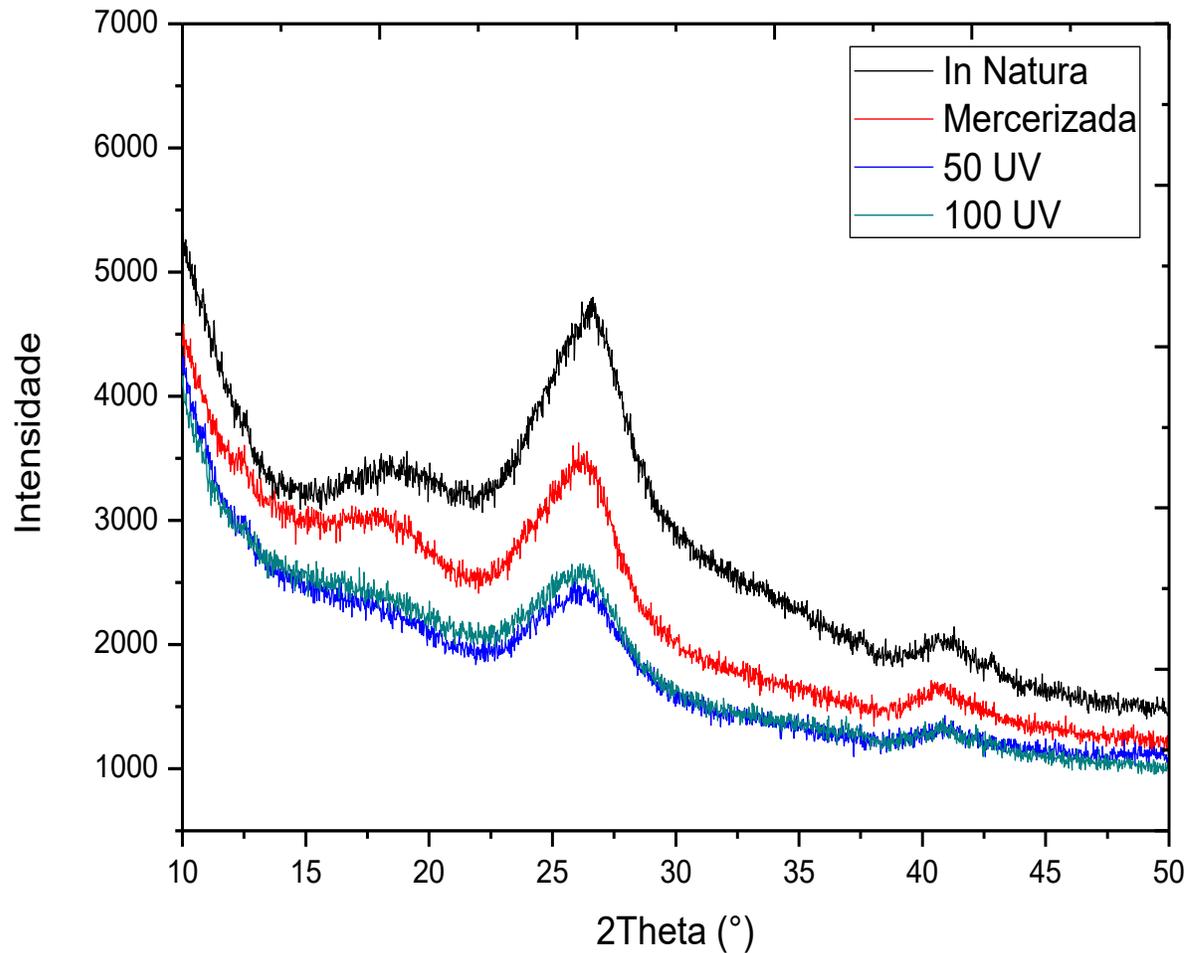


Figura 4.12 - Difratogramas obtidos das fibras de coco *in natura* e tratadas.

Utilizando a EQ. 3.3 e os picos característicos da celulose I (composta por unidades repetitivas de β - (1 \rightarrow 4) – D-glucopiranosose com blocos de construção de cadeias paralelas de glucano) cujo os ângulos são: 18° referente a parte amorfa e 26° referente ao material cristalino, foi calculado índice de cristalinidade (I_c) da celulose em porcentagem mostrado na Tabela 4.1 (NASCIMENTO, 2017; MENDONÇA, 2017; ZANINI, 2018).

Tabela 2.1 - Intensidade dos picos das fibras de coco e o índice de cristalinidade em porcentagem.

Fibra de coco	I₁	I₂	I_c (%)
In natura	3433	4704	27,01
Mercerizada	3004	3464	13,27
50 UV	2408	2583	6,77
100 UV	2265	2429	6,75

A cristalinidade está diretamente ligada as propriedades mecânicas, já que, associa-se ao teor de celulose presente na fibra, pois é o único componente que pode cristalizar, devido a sua estrutura molecular linear, facilitando assim o empacotamento das cadeias tendendo a uma organização molecular o que proporciona essa cristalização (NASCIMENTO, 2017).

Segundo COSTA (2016) a elevada cristalinidade tende a resultar também em uma melhor resistência à tração e rigidez no eixo das fibras, já que, as fibrilas são alinhadas ao longo do comprimento da própria fibra. Por outro lado, quanto menor o grau de cristalinidade, maior a deformação e a elasticidade do material (COSTA, 2016).

O resultado obtido através do DRX é um indicativo de que as fibras in natura possivelmente terão uma maior resistência à tração e uma menor deformação, já que, possuem um maior I_c do que as fibras tratadas.

Após o processo de mercerização o I_c, comparando com o da fibra in natura, decaiu mais do que a metade, este fato pode ser explicado pela modificação química e estrutural que a mercerização causou nas microfibrilas. Outro fator agregado a essa diminuição é devido a fácil penetração de água nas fibrilas o que tenderia a desorganizar as regiões cristalinas presentes na celulose, já que, alteraria o processo de cristalização, o que foi constatado no ensaio de absorção de água (COSTA, 2016).

ALBINANTE (2013) em seu trabalho relata que quando é empregado tratamentos alcalinos utilizando hidróxido de potássio, hidróxido de lítio e hidróxido de sódio, isto

produz um aumento da quantidade de celulose amorfa, causada pelo enfraquecimento da ligação de hidrogênio pertencente a sua estrutura molecular. O resultado da diminuição do l_c na fibra mercerizada pode estar relacionada a este fato (ALBINANTE, 2013).

As fibras irradiadas obtiveram l_c obtidos bem abaixo dos da in natura e da mercerizada. A radiação pode causar a fotodegradação no material, podendo assim influenciar em diversas propriedades tais como a cristalinidade. Esta fotodegradação pode proporcionar cisão nas cadeias macromoleculares, tendendo a um desarranjo na estrutura molecular, diminuindo assim sua cristalinidade (NICOLAU, 2019).

O grau de cristalinidade das fibras, quando empregadas na formulação de compósitos, influencia a resistência a tração do compósito pois atua como reforço no mesmo. O método desenvolvido por Segal (1959) e colaboradores, que foi utilizado para calcular o l_c através do DRX, é amplamente empregado em pesquisas que envolvem fibras naturais como nos trabalhos de NASCIMENTO (2017), ZANINI (2018) e MENDONÇA (2017).

4.9 Análise termogravimétrica

Na Figura 4.13 é apresentado os resultados obtidos na análise de termogravimétrica das fibras. Três eventos são observados em fibras naturais, o primeiro ocorre em torno de 100°C e está associado a evaporação da água. O segundo entre 290°C a 360°C referente a decomposição da celulose e o terceiro está relacionado a decomposição da lignina, que se situa entre 280°C e 500°C. A decomposição referente a hemicelulose é encontrada a partir de 190°C, entretanto não foi tão perceptível na análise realizada, indicando provavelmente a uma baixa concentração de hemicelulose na fibra de coco (ROSA, 2009).

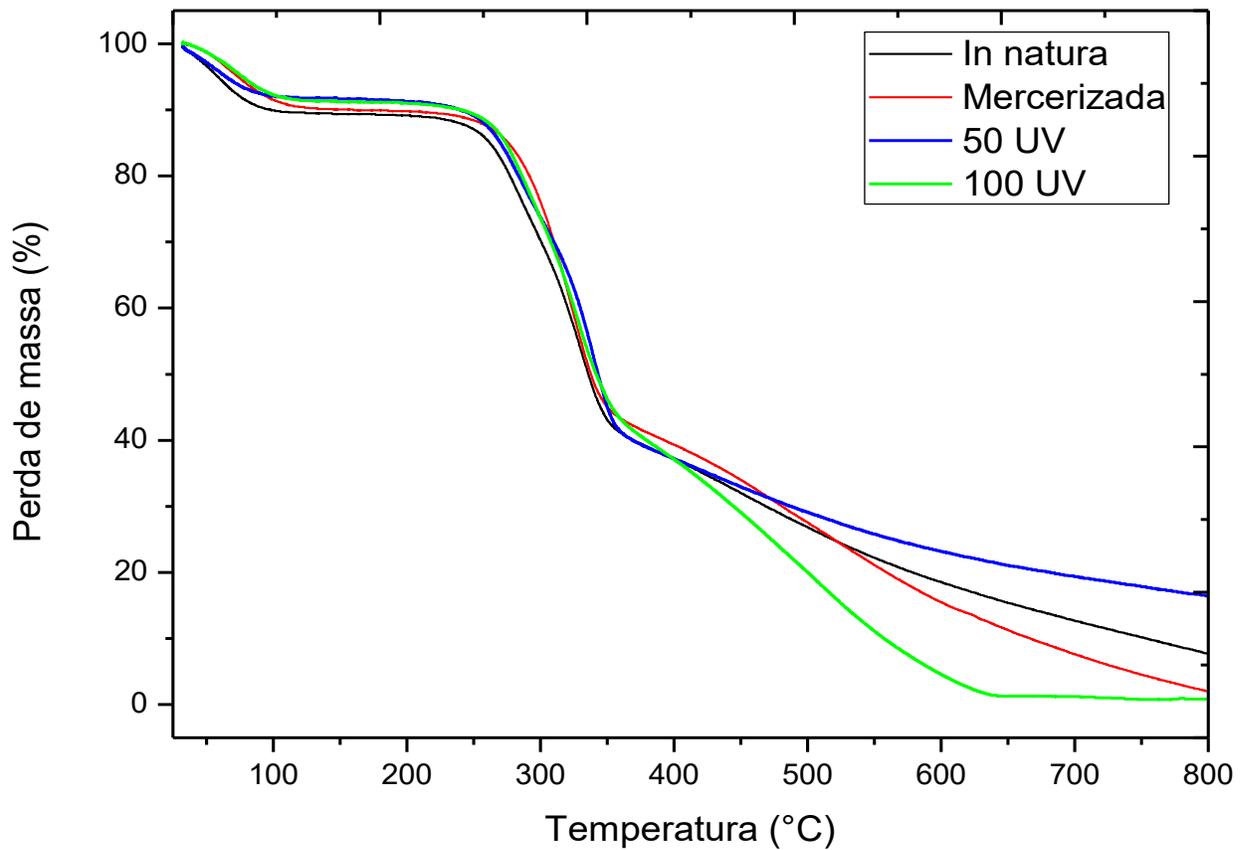


Figura 4.13 - Curvas obtidas na análise de TG nas fibras de coco in natura e tratadas.

Observa-se que os tratamentos superficiais realizados nas fibras de coco influenciaram na decomposição térmica do material. Esta mudança pode estar relacionada a remoção de algumas substâncias presentes na estrutura química delas. Segue na Tabela 4.2 abaixo um resumo dos resultados obtidos na DrTG

Tabela 4.2 - Resultados obtidos na análise de termogravimétrica.

Perda de peso (%)				
Componente	In natura	Mercerizada	50 UV	100 UV
Umidade	7	6	4	4
Celulose	26	49	21	18
Lignina	53		46	44
Outros	6	43	13	33
Resíduos	8	2	16	1

Durante o processo de decomposição as fibras in natura apresentam uma maior perda de massa, referente a celulose e lignina. Isto é um indício que os tratamentos superficiais causaram um decaimento na quantidade desses componentes.

Ao analisar as curvas da DrTGA, há uma similaridade na temperatura da taxa máxima de perda de peso, em torno de 65°C, referente a umidade das fibras tanto in natura quanto nas fibras tratadas. Segundo o estudo realizado por CORRADINI et. al (2009) relacionado a composição química da fibra de coco, também foram encontrados em torno de 4,1 a 5% de perda de massa no intervalo entre 25 a 120°C na fibra de coco in natura, sendo um indicativo que os dados obtidos coincidem com outros resultados encontrados na literatura.

Na fibra merceriza os eventos característicos da decomposição da celulose e lignina apresentaram-se em um único pico largo não sendo possível sua distinção. Uma possível explicação para tal fato é que o pico referente a celulose pode estar associado ao evento que ocorre na faixa de decomposição da lignina, já que, possui uma ampla variação entre 280°C até em torno de 500°C.

Observando o valor de perda de peso da fibra mercerizada, é possível notar que possui um valor menor que as outras fibras, podendo estar associada ao fato da

mercerização ser um tratamento superficial mais invasivo que proporciona uma maior retirada do teor de lignina.

No estudo realizado por ROSA (2009) é possível observar semelhanças em relação a perda de peso das fibras sem tratamentos, durante a análise termogravimétrica, aonde a decomposição da celulose e da lignina possuem o valor de 25% e 43%, respectivamente. Em outros trabalhos como no de SPINACÉ (2009), é verificado que a taxa máxima de decomposição da celulose ocorre em 335°C e que a lignina tende a se decompor lentamente, como é visto no resultado apresentado na Figura 4.13.

A termodegradação ocasionada pela decomposição da hemicelulose e celulose, pode ocorrer devido a cisão das ligações CH, glicosídicas e desidratação fator característico de ocorrer em polissacarídeos. Já na lignina em geral ocorre devido a desidratação na qual promove a liberação de substratos como dióxido de carbono e metano (SPINACÉ, 2009).

Na análise de TGA dos materiais estudados é possível observar também que houve um aumento na estabilidade térmica das fibras tratadas devido o deslocamento da temperatura máxima de degradação, neste caso a fibra mercerizada possui maior estabilidade térmica que a fibra 100 UV, que conseqüentemente possui maior estabilidade térmica que a de 50 UV. E que outros componentes presentes nas fibras de coco também sofreram decomposição (graxas, pectininas).

4.10 Ensaio de tração nas fibras

Os gráficos obtidos no ensaio estão apresentados nas Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 tanto *in natura* como tratadas diferenciadas pelo título da fibra.

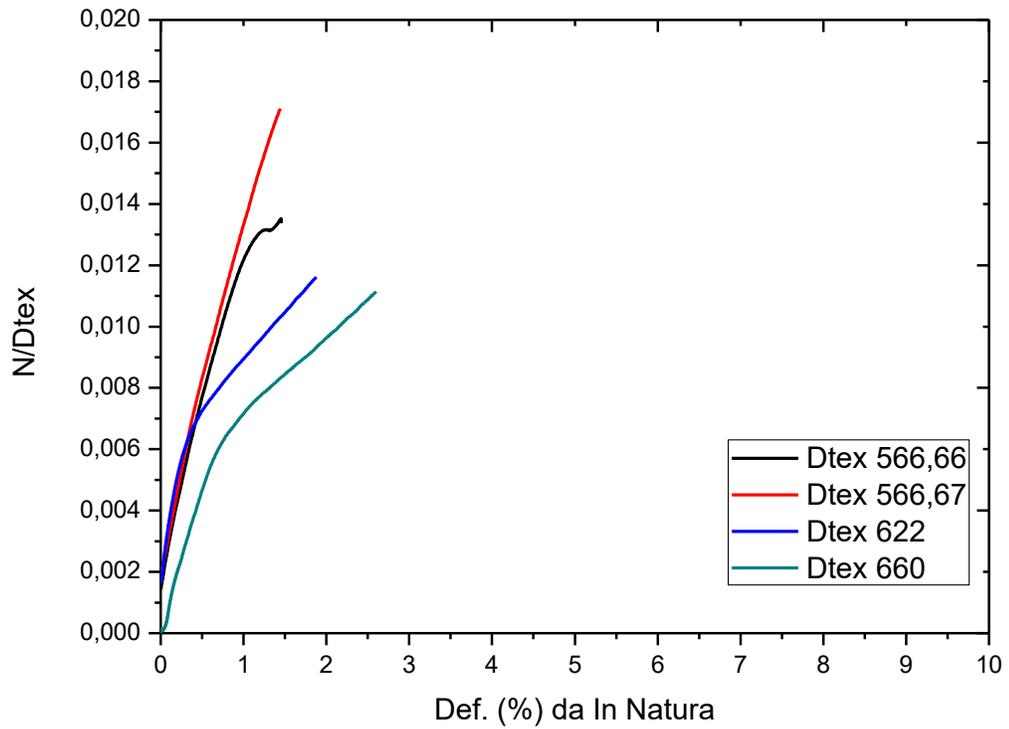


Figura 4.14 - Ensaio de tração nas fibras de coco *in natura*.

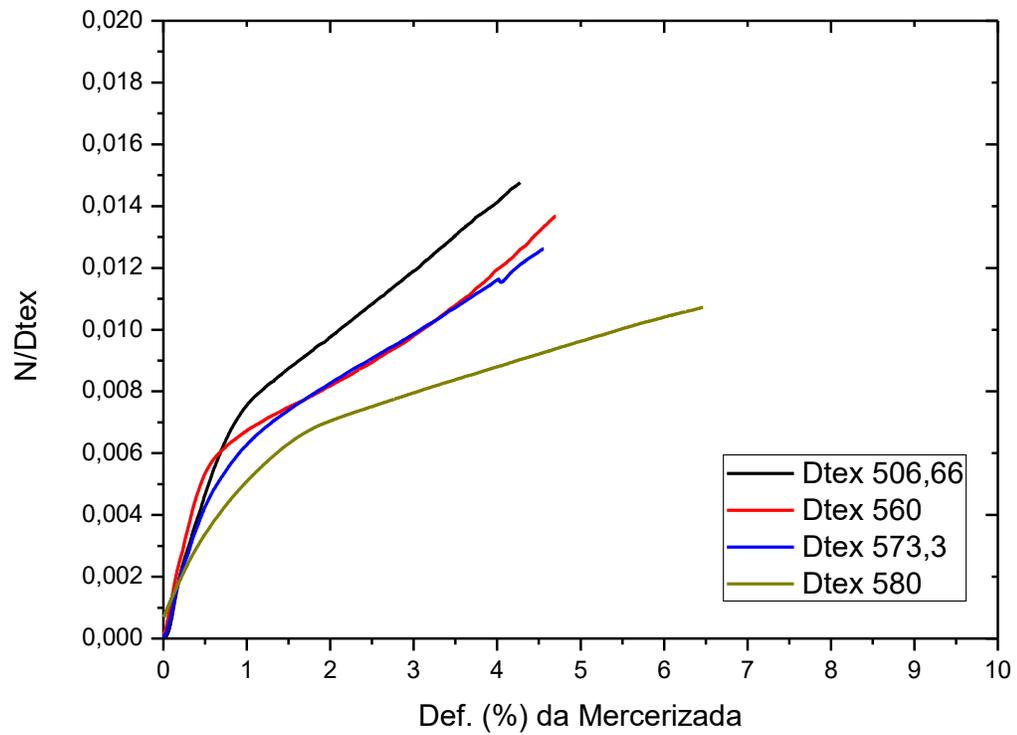


Figura 4.15 - Ensaio de tração nas fibras de coco mercerizada.

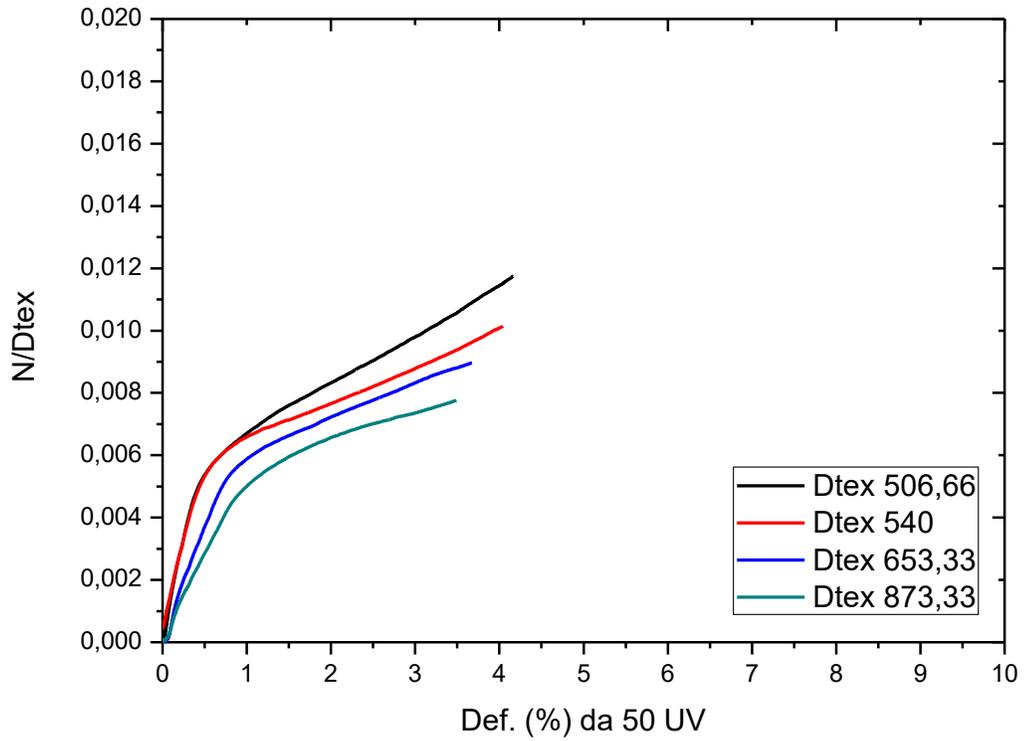


Figura 4.16 - Ensaio de tração nas fibras de coco 50 UV.

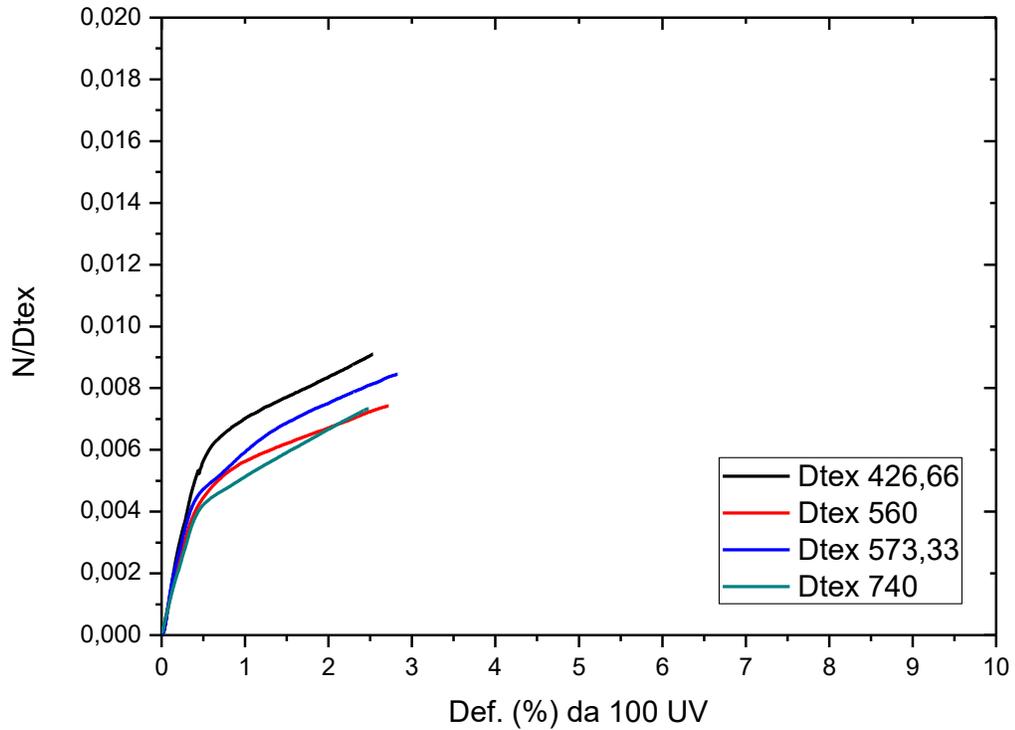


Figura 4.17 - Ensaio de tração nas fibras de coco 100 UV.

Foi calculado a resistência mecânica em N/Dtex e a deformação em % das fibras em cada condição, sendo apresentados na Figuras 4.18 e 4.19, respectivamente.

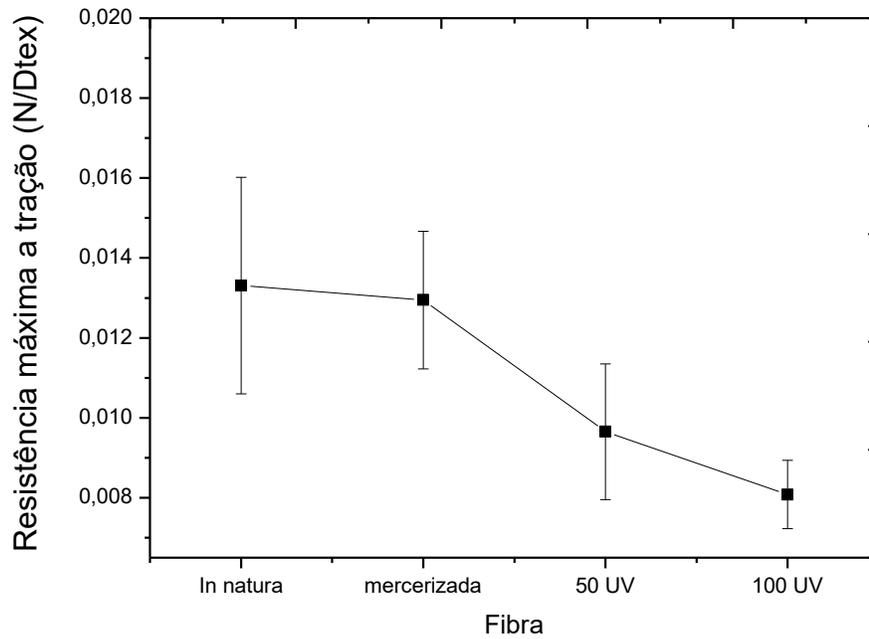


Figura 4.18 - Médias da resistência a tração das fibras de coco *in natura* e tratadas.

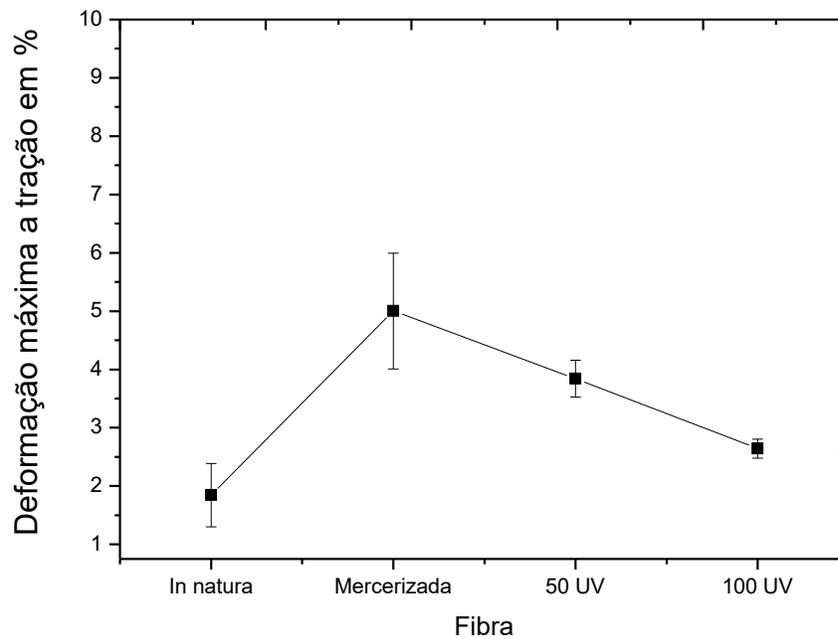


Figura 4.19 - Médias da deformação a tração das fibras de coco *in natura* e tratadas.

A partir dos dados obtidos no ensaio de tração nas fibras de coco é possível verificar que as fibras in natura apresentam um comportamento frágil, com uma elevada resistência a tração, e baixa deformação. Esse comportamento pode estar relacionado ao teor de lignina presente em sua estrutura.

A lignina, como já dito, proporciona o caráter de rigidez à parede celular da fibra, agindo como ligante entre as células, ligando-se também a hemicelulose através da ligação covalente (MORAIS, 2005; SANTOS, 2018).

No trabalho realizado por SANTOS (2018) aonde foi adicionado teores de lignina em asfáltico convencional CAP 50/70, foi aferido que a lignina proporcionou um aumento na rigidez do compósito. Indicando mais uma vez o caráter rígido dela.

As fibras após o processo de mercerização apresentaram um comportamento menos frágil tendendo a um comportamento ductil com uma maior deformação elástica. Este comportamento pode estar relacionado a retirada parcial da lignina, comprovado nos ensaios anteriores como o FTIR, e a maior exposição das fibrilas de celulose que possuem o caráter de proporcionar resistência e elasticidade na fibra.

As fibras após a radiação ultravioleta apresentaram um comportamento parecido entre si, entretanto na 100 UV a resistência a tração foi menor. Como relatado e demonstrado no FTIR e nas fotomicrografias a radiação possivelmente ocasionou a retirada parcial da lignina e sua degradação. Influenciando assim na mudança do comportamento frágil para dúctil. Entretanto devido a degradação ocasionada pela radiação a deformação plástica foi inferior aquelas mercerizadas.

Outra influência na diminuição da resistência à tração das fibras irradiadas, é o um baixo índice de cristalinidade apresentado nestas fibras, como mostrado na Tabela 4.1, pois segundo alguns autores como MARTIN (2009) essas propriedades estão relacionadas diretamente.

Segundo MOHNANY et al. (2001) as fibras com menores diâmetros tendem a possuir melhores características mecânicas devido a uma maior razão de aspecto. Observa-se dos ensaios de tração nas fibras de coco que as fibras que possuem menores valores de Dtex obtiveram um melhor desempenho mecânico relacionado a resistência,

comprovando desta forma os estudos de MOHNANY et al. (2001) (MORSYLEIDE, 2009).

Vale ressaltar que há diversos estudos que tem demonstrado que o desempenho mecânico das fibras naturais está associado a diversos fatores como a senilidade da fibra, seu ângulo espiral, teor de composição, diâmetro entre outros.

A Figura 4.20 apresenta as fotomicrografias da fibra rompida no ensaio de tração para cada condição de ensaio (in natura, mercerizada e irradiadas).

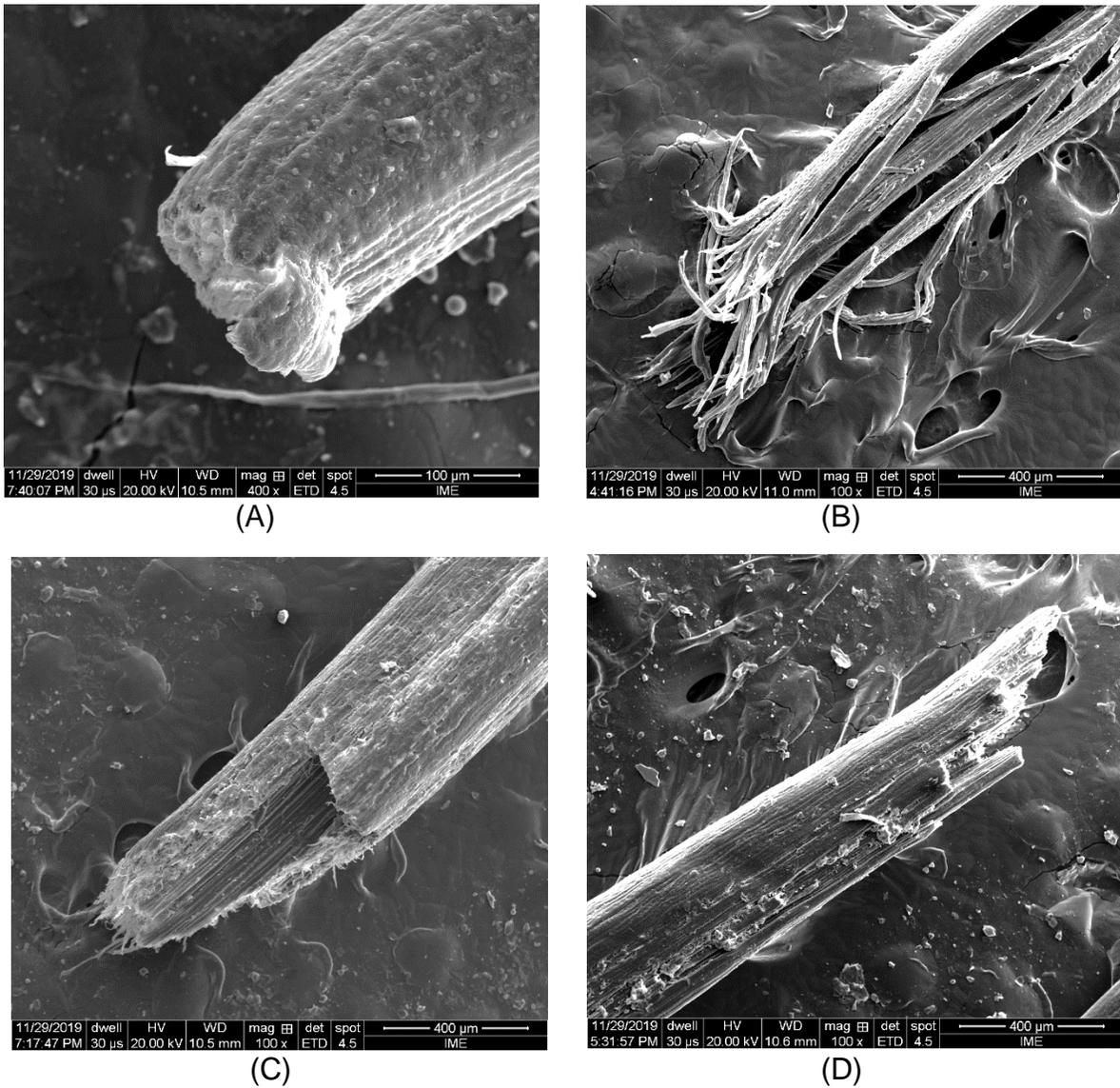


Figura 4.20 - Fotomicrografias de fratura da fibra de coco (A) *in natura*, (B) Mercerizada, (C) 50 UV (D) 100 UV.

Observa-se na Figura 4.20 (A) que a fratura da fibra in natura é do tipo frágil, o que confirma com os resultados apresentados na Figura 4.14. Isto é, a superfície de fratura se apresenta relativamente plana e sem sinal de deformação plástica (ROCHA, 2016) (SILVA, 2017).

Nas fibras mercerizadas é possível observar fibrilas expostas na superfície de fratura, devido a retirada parcial da lignina. Esta tem como função proporcionar a elasticidade dentro da fibra, devido sua estrutura química linear (BLEDZKI, 1999).

Com o objetivo de aprofundar as informações sobre as fibras mercerizadas, realizou-se uma inspeção com maior amplificação da superfície de fratura, como apresentada na Figura 4.21. Observa-se que as fibrilas sofreram fratura do tipo ductil, confirmando os dados apresentados no ensaio de tração, onde verifica-se estrição nas fibrilas. O surgimento de estrição na área de ruptura do material indica que o material sofreu considerável deformação plástica (ROCHA, 2016; SILVA, 2017).

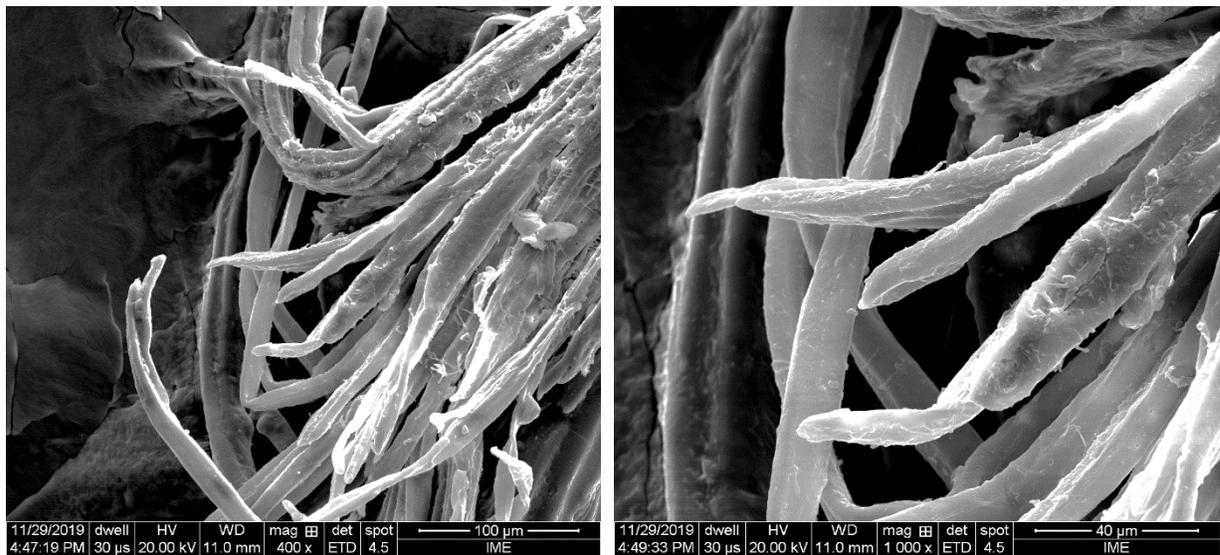


Figura 4.21 - Fotomicrografias de fratura da fibra de coco mercerizada com magnitude de 400x e 1000x.

4.11 Ensaio de *pullout*

A Figura 4.22 apresenta os resultados obtidos das fibras *in natura* no ensaio de *pullout*.

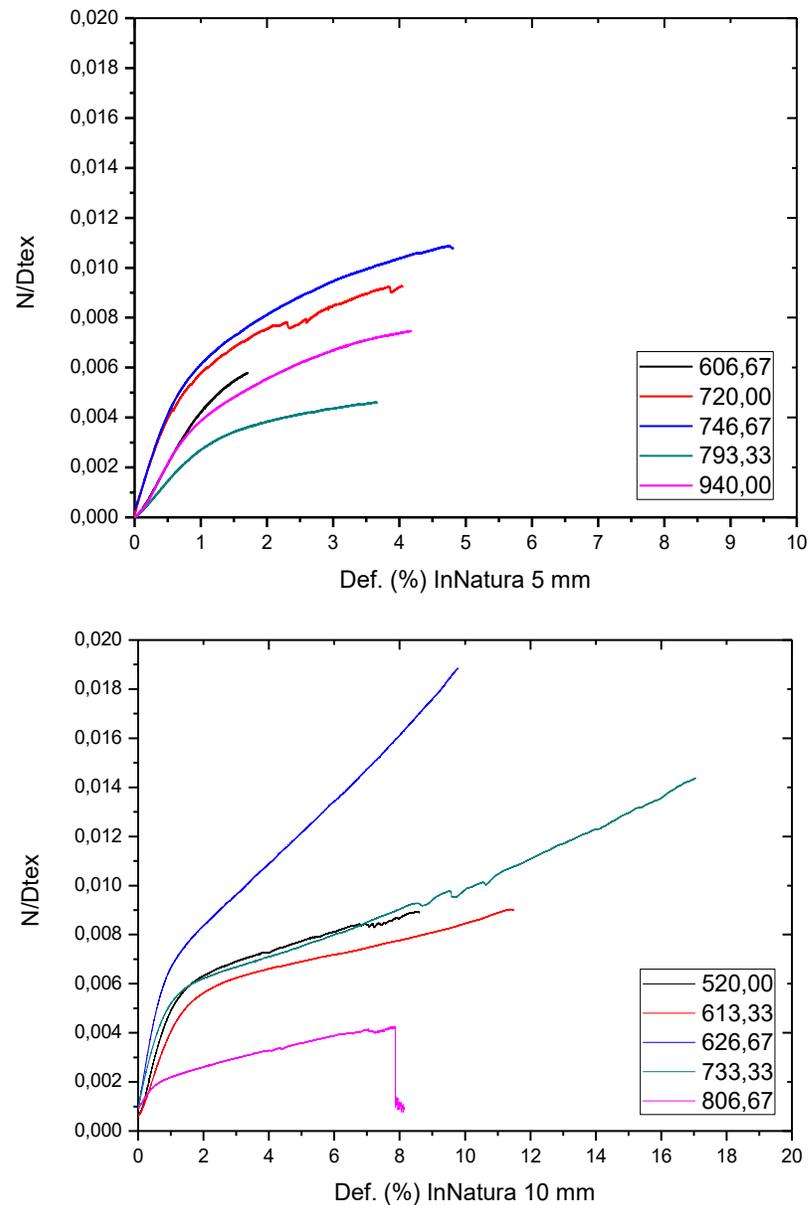


Figura 4.22 - Resultados do ensaio de Pullout nas fibras *in natura* com 5 mm e 10 mm de embutimento.

Para as fibras *in natura* foi possível observar que com 5 mm de embutimento todas as fibras foram rompidas, indicando uma boa interação interfacial entre fibra e matriz. Outro dado extraído é que o comprimento crítico para as fibras *in natura* encontra-se abaixo de 5mm.

No ensaio com 10 mm de embutimento das *in natura*, somente uma do grupo sofreu o efeito de *pullout*, todas as outras foram rompidas antes. Entretanto, foi observado que esse corpo de prova apresentava vestígios de bolhas em seu interior perto da área que a fibra foi embutida, sendo uma possível explicação para esse fato. As bolhas ocasionam vazios influenciando assim em uma possível menor área de contato entre fibra e matriz proporcionando uma menor adesão.

A Figura 4.23 apresenta os resultados obtidos das fibras mercerizadas no ensaio de *Pullout*

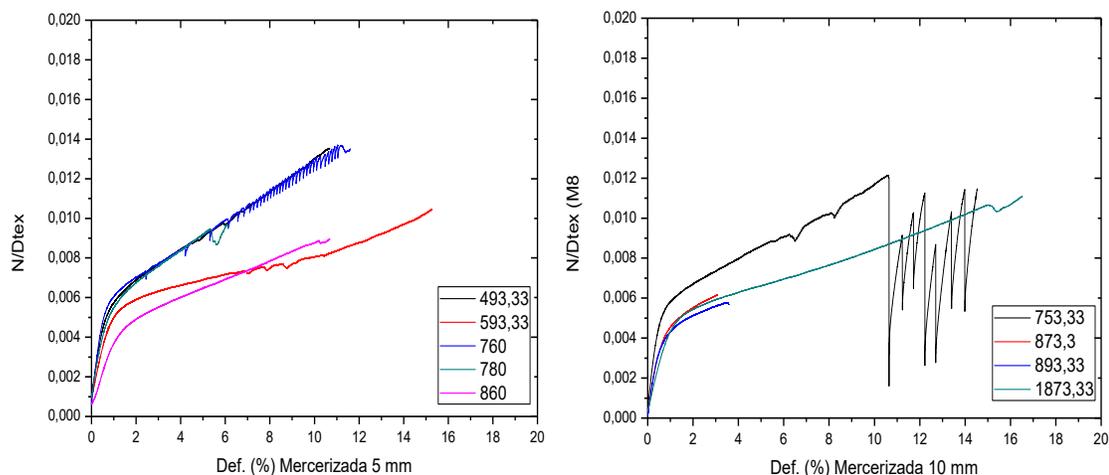


Figura 4.23 - Resultados do ensaio de Pullout nas fibras mercerizadas com 5 mm e 10 mm de embutimento.

Todas as fibras mercerizadas com 5 mm de embutimentos sofreram o efeito do *Pullout*. Indicando uma possível má interação entre fibra e matriz. Esta baixa interação apresentada pelas fibras mercerizadas pode ser explicado através da incompatibilidade com a resina epoxi, em função da sua hidrofobicidade. Como apresentado nos resultados

anteriores, de absorção de água por exemplo, as fibras mercerizadas apresentaram característica hidrofílicas resultando essa possível má interação (FONTANELLA, 2008).

Mesmo as fibras mercerizadas apresentando uma superfície mais rugosa, o que teoricamente melhoraria a interação devido ao ancoramento mecânico, a incompatibilidade química da matriz e reforço superou esta possível melhora mecânica diminuindo a resistência ao cisalhamento entre fibra e matriz.

Nas fibras com 10 mm de embutimento somente uma sofreu o efeito de *Pullout*, entretanto assim como ocorrido para a fibra de *in natura* o corpo de prova também apresentou vestígios de bolhas em seu interior. Esta observação reforça a importância na confecção dos corpos de prova e como podem interferir nos resultados obtidos. Além disso o seu comprimento crítico possivelmente está entre 5mm e 10mm.

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam os resultados obtidos das fibras irradiadas 50UV e 100UV no ensaio de *Pullout*, respectivamente.

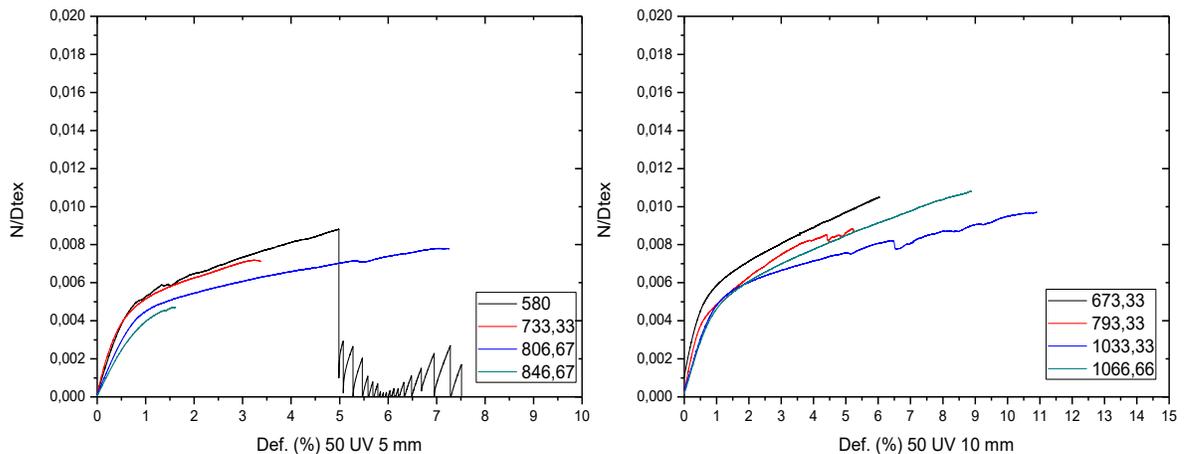


Figura 4.24 - Resultados do ensaio de Pullout nas fibras 50 UV com 5 mm e 10 mm de embutimento.

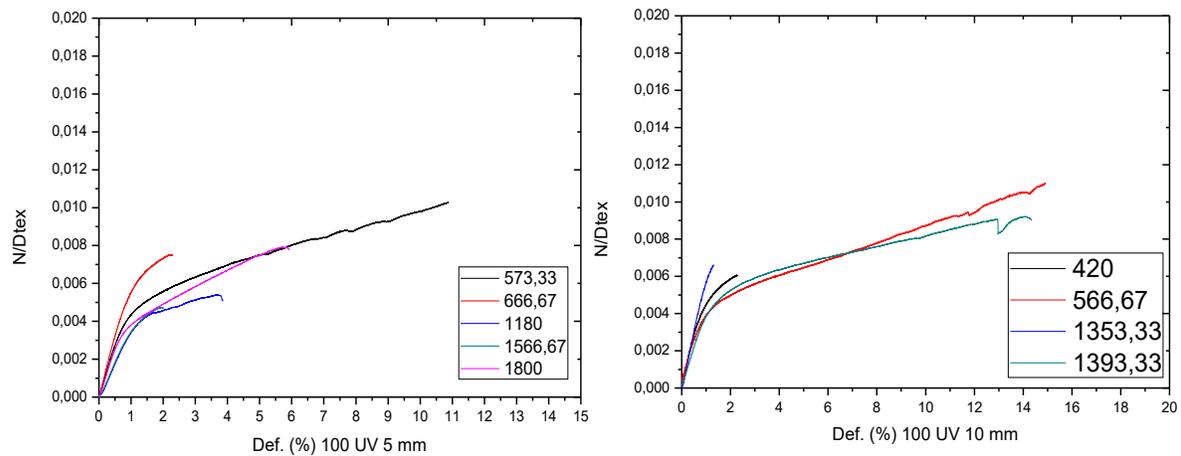


Figura 4.25 - Resultados do ensaio de Pullout nas fibras 100 UV com 5 mm e 10 mm de embutimento.

Os resultados apresentados para as fibras irradiadas indicam que ambas possuem comprimento crítico menor do que 5 mm, já que, em vez das fibras serem sacadas ocorreu o rompimento das mesmas, exceto em duas fibras do grupo de 50UV e uma do grupo 100UV. Com 10 mm de embutimento nenhuma fibra de 50 UV e 100 UV sofreu o *Pullout* confirmando ser o comprimento crítico abaixo de 5 mm.

Porém diferentemente do que foi observado tanto para as fibras *in natura* quanto para as mercerizadas, nos ensaios onde as fibras irradiadas foram sacadas, não foi observado bolhas no interior da matriz. Em uma análise mais de perto, percebeu-se resíduos na superfície da fibra, como mostrado na Figura 4.26.

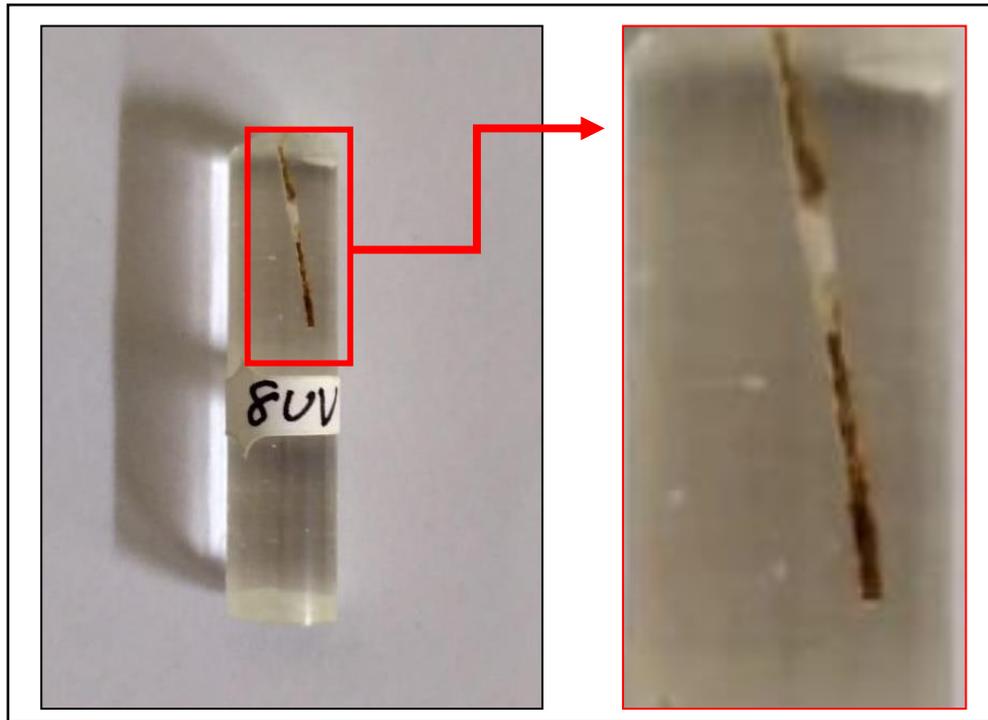


Figura 4.26 - Resíduo de fibra da matriz.

Uma explicação para esse fenômeno pode ser dada pela maior compatibilidade entre fibra e matriz. Como analisado anteriormente as fibras após a irradiação apresentaram um comportamento mais hidrofóbico do que hidrofílico como a resina é hidrofóbica, uma melhor interação química deve estar relacionada a esta maior resistência ao cisalhamento interfacial.

Outro fator importante é o aumento na rugosidade do material quando exposto a radiação ultravioleta, o que aumenta o ancoramento mecânico, entre fibra e matriz. A soma destes dois fatores, interação química e mecânica, favoreceu a uma melhor resistência ao arrancamento, isto é, ao cisalhamento interfacial.

A respeito do resíduo remanescente da superfície das fibras irradiadas, tal fato colabora com o estudo apresentado por SILVA (2018) em que a radiação pode atingir somente a superfície o material. Isto porque ao realizar a análise de MEV das pontas das fibras que estavam embutidas, Figura 4.27, foi observado que possivelmente somente

suas superfícies tiveram uma boa interação com a matriz, pois nota-se que o seu lúmen não sofreu mudanças drásticas.

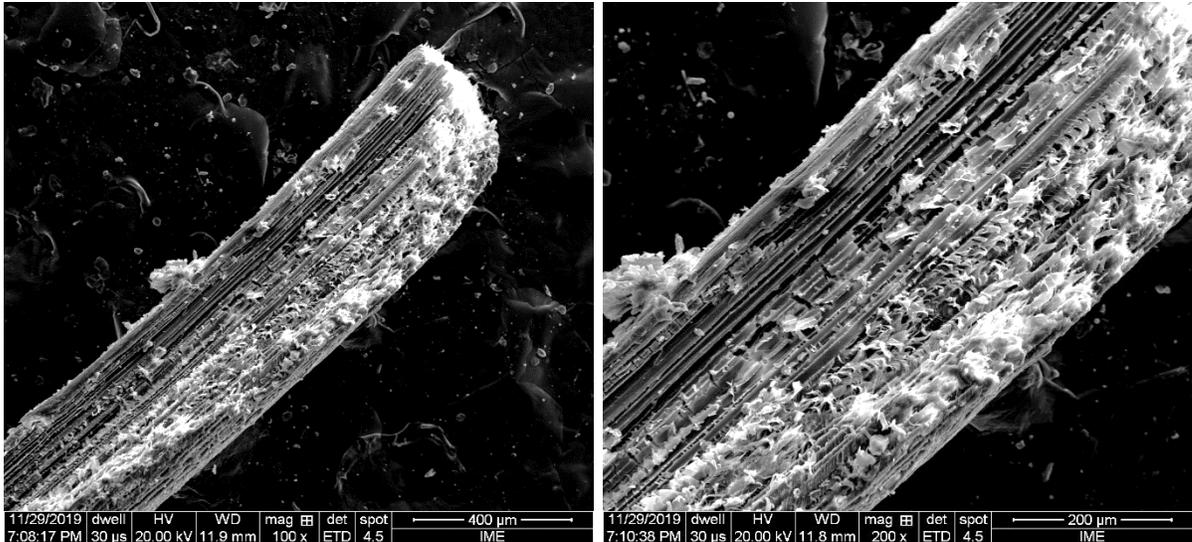


Figura 4.27 - Ponta da fibra 100 UV após o ensaio de Pullout.

4.12 Ensaio de tração nos compósitos

Para avaliar o comportamento mecânico a influência dos tratamentos superficiais na fibra de coco no comportamento mecânico dos compósitos, foi utilizado como matriz a mesma de resina epóxi utilizada no ensaio de Pullout. Os resultados obtidos no ensaio de tração dos compósitos são apresentados na Figura 4.28.

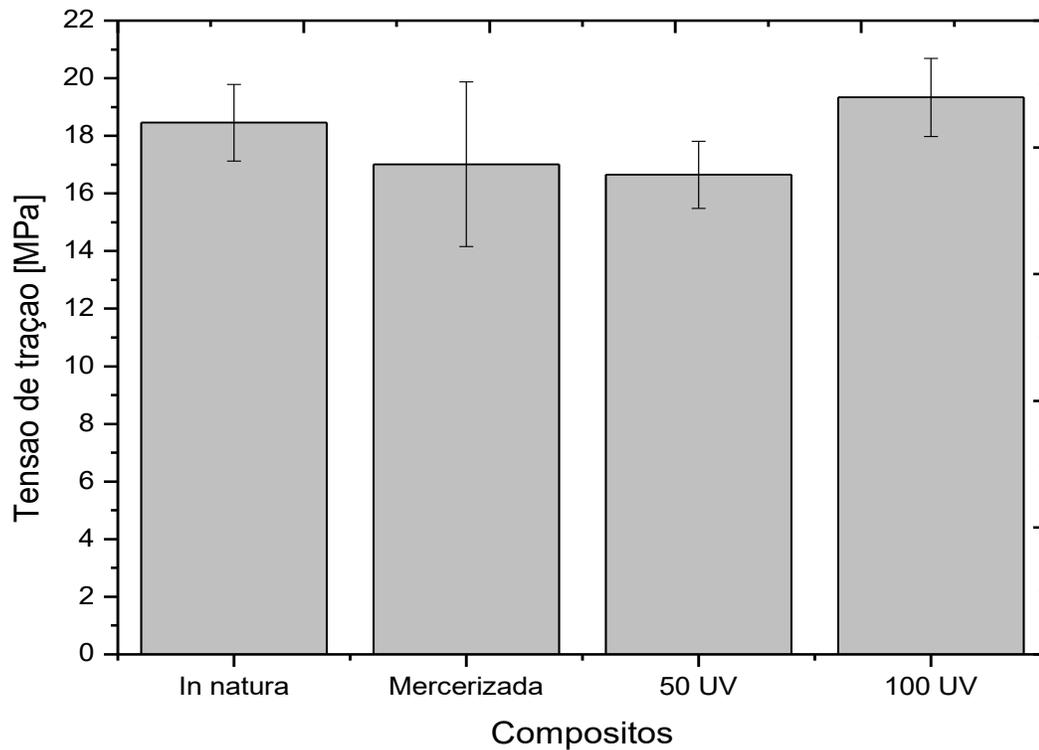


Figura 4.28 – Resultados do ensaio de tração nos compósitos.

Os resultados demonstram que, na média, o compósito reforçado com fibras tratadas superficialmente com 100 horas de radiação ultravioleta apresentou a melhor resistência a tração. Essa melhora pode estar relacionada a boa interação hidrofóbica entre matriz e fibra, como bom ancoramento mecânico proporcionado pelo aumento da rugosidade, fatos apresentados no ensaio de Pullout.

Entretanto observa-se que tanto os compósitos produzidos com fibras mercerizadas quanto aqueles produzidos com fibras expostas a radiação ultravioleta por 50 horas, apresentaram resistência mecânica média inferior aos compósitos produzidos com fibras in natura.

DI BENEDETTO (2015) ao estudar a influência da radiação ultravioleta em nas fibras de bananeira para produção de compósitos com matriz de resina poliéster verificou que as alterações provocadas pela radiação nas fibras aumentaram a resistência mecânica

dos compostos produzidos, indicando assim a eficácia da radiação como tratamento superficial (DI BENEDETTO, 2015).

Como constatado no ensaio de Pullout e no ensaio de tração nos compósitos reforçados com fibras que sofreram mercerização, as fibras mercerizadas apresentaram uma incompatibilidade química com a matriz de resina epóxi, sendo possivelmente associada pelo seu caráter hidrofílico. Segundo WANG (2005) o caráter hidrofílico das fibras e hidrofóbico das matrizes poliméricas é o principal empecilho para uma boa interação interfacial, fato observado com a utilização das fibras mercerizadas (WANG, 2005).

No trabalho realizado por ROUT (2001), foi verificado que as fibras de coco foram mercerizadas com concentrações maiores de NaOH, quando utilizadas como reforços na produção de um compósito, apresentaram baixa resistência a tração.

Os compósitos reforçados com as fibras 50 UV foram os que apresentaram a menor resistência mecânica média. Alguns fatores podem ter contribuído para este resultado. No ensaio de Pullout duas fibras com embutimento de 5 mm, foram sacadas apresentando resíduos superficiais na matriz, como mostrado na figura 45. Esse fato sugere que talvez a interação entre fibra e matriz tenha sido apenas superficial, não ocorrendo uma molhabilidade completa da matriz.

O ensaio de rugosidade feito nas fibras de 50 UV, apresentou um aumento na rugosidade muito pouco significativo, o que pode proporcionar um menor ancoramento mecânico quando comparado com as fibras mercerizada e 100 UV.

Devido à dificuldade de produzir compósitos reforçados com fibra de coco alinhados, a distribuição não homogênea destas fibras em tais compósitos se torna uma variável de difícil controle, proporcionando desvios padrões altos, o que de certa forma dificulta na avaliação e entendimento dos mecanismos de aumento de resistência mecânica. Somando se a isto, está a natureza rígida de tais fibras que dificultam a moldagem do compósito, além da variação implícita dos diâmetros e comprimentos de fibras naturais (DI BENEDETTO, 2015).

5 CONCLUSÕES

Esses resultados demonstram que a mercerização com NaOH a 3% não foi um tratamento efetivo na melhora da interação interfacial com a matriz de resina epóxi.

Já a irradiação apresentou-se como um possível uso de tratamentos superficiais em prol de uma melhora na interação tanto química quanto física em matrizes com resina epóxi.

Vale ressaltar que o processo de mercerização produz resíduo básico de NaOH, sendo necessário a neutralização do mesmo para o descarte. Diferentemente do tratamento através da irradiação que não gera resíduo, sendo um ponto positivo para a sustentabilidade.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Expor as fibras de coco a radiação ultravioleta em tempos maiores, a fim de verificar se o aumento pode melhorar a interação com a matriz de resina epoxi.

Utilizar outro tipo de matriz polimérica, a fim de verificar a influência do tipo da matriz na interação superficial.

Produzir compósitos com fibras de coco alinhadas, visando proporcionar melhores resultados referente a resistência mecânica e diminuir as variâncias do ensaio.

REFERÊNCIAS

AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros** - Barueri, SP : Manole Ltda, 2007.

ALBINANTE, sandra et al. **Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas**. Química Nova vol.36, n.1, pp 114-122, 2013.

ALMEIDA, J. R. M. et al. **Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers**. Composites: Part A vol 37, pp. 1473–1479, 2006.

ARAUJO, C. R. et al. **Estudo das rotas de hidrólise química e biológica para a produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos lignocelulósicos**. XII SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, UNIFACS, 2013.

ASKELAND, Donald. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo : Cengage Learning, 2008.

ÁVILA, Saul Gonçalves. **A indústria petroquímica brasileira**. SBPC/Labjor – Brasil : Comciencia, 2002.

BARBOSA, Anderson. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti**. Tese de doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2011.

BLEDZKI, A. K. et al. **Composites reinforced with cellulose based fibres**. Progress in Polymer Science, vol. 24, n. 2, pp. 224-274, 1999.

CALLISTER, Jr. W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York : Wiley, 2000.

CANEVAROLO, Jr S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo : Artliber Editora, 2006.

CANEVAROLO, Jr S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo : Artliber Editora, 2004.

CARRIJO, Osmar Alves et al. **Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola**. Horticultura Brasileira, vol. 20, n. 4, pp. 533-535, 2002.

CARVALHO. **Avaliação do efeito de tratamento químico às fibras da palha de carnaúba**. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, RN, 2016.

COIMBRA, Patrícia Manuela Almeida. **Preparação e Caracterização de Sistemas de Libertação Controlada de Fármacos com base em Polímeros de Origem Natural**. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2010.

CORRADINI, E. et al. **Composição química, propriedades mecânicas e térmicas de frutos de cultivares de coco verde**. Rev. Bras. Frutic, vol. 31, n. 3, pp. 837-846, 2009.
COSTA, M. L. et al. **The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimida fabric laminates**. Composite Science and Technology vol. 61, n. 14, pp. 2101-2108, 2001.

COSTA, S. et al. **Estudo Prospectivo sobre a Obtenção e Incorporação de Nanocristais de Celulose em Filmes Biodegradáveis**. Rev. Virtual Quim, vol. 8, n. 4, pp. 1104-1114, 2016.

CUNHA, J. A. P. et al. **Influência de Diferentes Condições Higrotérmicas na Resistência à Tração de Compósitos de Fibra de Carbono/Epóxi Modificada**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. vol. 16, n. 3, pp. 193-201, 2006.

DI BENEDETTO, Ricardo Mello. **Influência da Radiação Ultravioleta nas propriedades físico-químicas e mecânicas de fibras de Bananeira: Um método alternativo de tratamento fotoquímico**. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá : Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia), 2015.

FAGURY, R. V. G. **Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: açai, coco e juta**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil, 2005.

FÉLIX, A. H. O. **Compósitos de polipropileno com fibra de vidro utilizando viniltriétoxissilano como agente de adesão**. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

FONTANELLA, C. et al. **Recobrimentos poliméricos hidrofóbicos sobre isoladores elétricos de porcelana**. Revista Matéria vol.13 n.4, 2008.

GOMES, T. S. et al. **Substituição da Fibra de Vidro por Fibra de Bananeira em Compósitos de Polietileno de Alta Densidade. Parte 1. Avaliação Mecânica e Térmica.** Revista polímeros, vol. 23, n. 2, pp. 206-21, 2013.

GONTIJO, Layne. **Caracterização físico química do efeito de mercerização sobre fibras de piaçava *Attalea funifera*.** Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pósgraduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio, 2018.

GUTIÉRREZ, Juan et al. **Usinabilidade de materiais compósitos poliméricos para aplicações automotivas.** Polímeros vol.24 n.6, 2014.

ISHIZAKI, Marina et al. **Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura.** Polímeros, vol.16 no.3, 2006.

JESUS. **Fibras vegetais com potencial para reforço de compósitos poliméricos analisados a partir da Microscopia Eletrônico de Varredura (MEV).** [Periódico] // Revista o papel, vol. 76. - pp. 61-63, 2015.

JOHN, M. J. et al. **Biofibres and biocomposites.** Carbohydrate Polymers, vol. 71, pp. 343-364, 2008.

LEÃO, R. M. **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno.** Tese de D.Sc., Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2012.

LEE & NEVILLE. **Handbook ofEpoxy Resin.** McGraw-Hill, Plenum Press. USA, 1967.

LI, Xue et al. **Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review.** Journal of Polymers and the Environment, vol. 15, pp. 25-33, 2007.

LIGOWSKI, Ezequiel et al. **Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão.** Polímeros, vol. 25 n.1, 2015.

LUZ, Fernanda et al. **Avaliação da interação interfacial das fibras de coco e palf na matriz epoxi por ensaio pullout.** 72º Congresso Anual da ABM, vol. 72 n.1, 2017.

LUZ, S. M. 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, vol. 39, pp.1362-1369, 2008.

MANO E. B. e MENDES L.C. **Introdução a polímeros.** São Paulo, SP: Edgar Blucher LTDA, 2004.

MANO E. B. e MENDES L.C. **Identificação de plásticos, borrachas e fibras.** São Paulo, SP: Editora Edgard Blucher LTDA, 2000.

MANSON & SPERLING. **Polymer blends and composites.** Plenum Press, New York, 1976.

MARINELLI, A. L. et al. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, n. 2, pp. 92-99, 2008.

MARTIN, Adriana et al. **Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana.** Polímeros, 2009.

MENDONÇA, Maressa et al. **Análise da cristalinidade da polpa comercial de celulose incubada por diferentes tempos em digestato anaeróbico.** III CBCTEM, 2017.

MIRANDA, C. S. et al. **Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava attalea funifera martius.** Química Nova, vol. 38, n. 38, pp. 161-165, 2015.

MONTEIRO, S. N. **Ensaio de Pullout em fibras lignocelulósicas – uma metodologia de análise.** Revista Matéria, vol. 11, pp. 189 – 196, 2016.

MORAIS, Sérgio et al. **Análise da madeira do Pinus oocarpa parte II – caracterização estrutural da lignina de madeira moída.** Rev. Árvore, 2005.

MORSYLEIDE, F.R et al. **Compósitos biodegradáveis reforçados com fibra de coco imaturo.** Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, 2009.

NASCIMENTO, L. F. C. **Caracterização do compósito epóxi-fibra de malva para emprego em blindagem balística multicamada.** Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2017.

NICOLAU, Gécica et al. **A influência da radiação ultravioleta (UV) nas propriedades mecânicas do polimetilmetacrilato (PMMA)**. X Encontro Técnico de Materiais e Química, 2019.

ODIAN, George. **Principles of Polymerization**. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2004.

PADILHA, A. E. **Matérias de engenharia microestruturas e propriedades**. Curitiba - PR : Editora Hemus SA, 2000.

PAOLI, Marco-Aurelio. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. ARTLIBER EDITORA, 2009.

PARDINI, L. C. et al. **Processamento de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono**. Journal of Aerospace Technology and Management, vol. 1 n. 2, 2009.

PEREIRA, C. **Aproveitamento do resíduo do coco verde para produção de compósitos destinados à construção rural**. Tese de D.Sc., Departamento de Zootecnia, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, 2012.

PEREIRA, Paulo et al. **Vegetal fibers in polymeric composites: a review**. Polímeros, vol. 25, n. 1, pp. 9-22, 2015.

PIRES. **Efeito do Tratamento Alcalino de Fibras de Juta no Comportamento Mecânico de Compósitos de Matriz Epóxi**. Revista polimeros, vol. 22, n. 4, pp 339-344, 2012.

PIRES, Joyce. **Fibras naturais: características químicas e potenciais aplicações**. Trabalho de conclusão (bacharelado – Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Botucatu, 2009.

RATNA, Debdatta. **Handbook of Thermoset Resins**. Smithers Rapra, 2009.

ROCHA, Gabriel. et al. **Análise fractográfica em MEV – fratura dúctil x fratura frágil**. Revista Militar de Ciência e Tecnologia (RMCT), vol. 33, n.2, 2016.

ROSA, et al. **Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites**. Bioresource Technology, vol. 100, pp. 5196-5202, 2009.

- ROUT, J. et al. **The influence of fibre treatment on the performance of coir-polyester composites**. Composites Science and Technology, vol. 61, pp. 1303–1310, 2001.
- SANTOS, Nataliene et al. **Efeito da adição de lignina kraft proveniente da madeira de eucalipto na reologia do CAP 50/70**. Matéria, 2018.
- SATIRO, J. R. et al. **Estudo do Potencial da Casca do Coco Verde para Obtenção de Etanol Lignocelulósico**. Congresso norte nordeste de pesquisa e inovação, Tocantins, 2002
- SILVA, Anderson. **Influência da radiação ultravioleta nas propriedades físico-químicas de uma fibra natural lignocelulósica: o curauá**. 73^o Congresso Anual da ABM, São Paulo, SP, 2018.
- SILVA. **Degradação da fibra de coco imersa em soluções alcalinas de cimento e NaOH**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental, vol. 10, pp. 981-988, 2015.
- SILVA, et al. **Resistência à compressão de argamassas em função da adição de fibra de coco**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, vol. 18, n.12, pp.1268–1273, 2014.
- SILVA, everton. **Degradação da fibra de coco imersa em soluções alcalinas de cimento e NaOH**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, vol.19, n. 10, pp. 981-988, 2015.
- SILVA, Hugo et al. **Caracterização de fraturas frágil e dúctil em microscopia eletrônica de varredura (MEV)**. Revista Militar de Ciência e Tecnologia (RMCT), vol. 37, 2017
- SPINACÉ, M. A. S. et al. **Characterization of lignocellulosic curaua fibres**. Carbohydrate Polymers, vol. 77, n. 1, pp. 47-53, 2009.
- VERNILLI, Daniela Camargo. **Polímeros Termorrígidos**. Escola de Engenharia de Lorena - EEL/USP, 2007.
- WANG, W et al. **Polymer Degradation and Stability**. Sciencedirect, vol. 90, pp. 540-545, 2005.
- WEN. **Comparative study of alkali-soluble hemicelluloses isolated from bamboo (Bambusa rigida)**. Carbohydrate Research, vol. 346, pp. 111-120, 2011.

ZANINI, Noelle et al. **Influência do tratamento alcalino das fibras no comportamento térmico dos compósitos de PP reforçados com fibras de palmeiras real australiana**. 23^o CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.