

**Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo**

**Departamento de Engenharia de  
Materiais e Metalúrgica**

**Trabalho de Formatura**

**Obtenção e caracterização de nanocompósito  
de resina de poliéster com fibras de curauá  
e/ou óxido de grafeno.**

**Kon Bin Chong**

São Paulo  
2017

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

**Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo**

**Departamento de Engenharia de  
Materiais e Metalúrgica**

**Trabalho de Formatura**

**Obtenção e caracterização de nanocompósito  
de resina de poliéster com fibras de curauá  
e/ou óxido de grafeno.**

Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo.

Departamento de Engenharia Metalúrgica  
e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Valenzuela  
Diaz.

São Paulo  
2017

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho à minha família, em especial a minha mãe Chong Mi Chong, a minha avó Bo Tok Song e a minha querida irmã Hyo Bin Han que apesar das dificuldades da vida me deram todos os suportes possíveis tanto físicos como emocionais na vida e isto sem dúvida serviu-me muitas vezes como fonte de energia com a qual foi possível cursar a Escola Politécnica. Eu as amo muito e amarei eternamente.

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, que nos protege e ama sempre, sempre buscando nos ensinar a viver e conhecer a profundidade da vida. Também agradeço imensamente a minha família que apesar de toda circunstância desfavorável sempre buscou a proporcionar-me uma educação de qualidade, mas acima de tudo independente a isso já sou muito grato pelo simples amor dado a mim.

Agradeço muito ao Prof. Dr. Francisco Valenzuela Diaz junto ao Prof. Gilberto Garcia Del Pino pelos aconselhamentos ao longo do projeto. Especialmente no estudo relacionado a fibras de Curauá o Prof. Gilberto Del Pino deu um todo suporte de conhecimento que sem viés de dúvida foi muito valioso.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, em especial ao técnico José Rubens Beserra de Carvalho que além do acompanhamento na realização dos ensaios as conversas corriqueiras sobre a vida tem sido muito edificante a alma. Também direciono a minha gratidão a Margarita Rosa Bobadilla Zimmermann que prestou auxílio para realizar a difração de raios-X.

Por fim, agradeço a todos os colegas de dentro e fora da Escola Politécnica que me ajudaram a chegar até aqui.

## **Abstract**

The natural fibers nowadays play a major role as reinforcement in composite due to their important properties such lightweight, biodegradability and non-toxicity. Curauá natural fiber is one of the type possessing very high cellulose which is inexpensive and can be explored in plenty. The main aim of this research and study is to get better knowledge about curauá fiber's comportment in composite which matrix is polyester resin, and how those interaction affect on the mechanical resistance. In this study, curauá fibers were treat with NaOH in 5% wt and 10%wt with different soak time for 2h, 4h and 8 hours. Moreover, was studied about interaction too with another kind of reinforcement, graphene oxide. Being nanoparticle, could make sense that by occupying lack of void between natural fibers can enhance further the mechanical property. Therefore, to this purpose prepared hybrid composite material involving two kind of very different reinforcement at same polyester matrix to study effect of interaction of those materials and obviously its consequences in mechanical porperty of material.

## Sumário

1	Introdução .....	7
2	Objetivo .....	9
3	Revisão de Literatura.....	10
3.1	Compósito .....	10
3.1.1	Classificação dos Compósitos .....	10
3.1.2	Compósitos Híbridos.....	12
3.2	Resina Polimérica.....	14
3.2.1	Resinas Poliéster Ortoftálicas .....	14
3.3	Agente de Reforço .....	15
3.3.1	Fibras Lignocelulósicas.....	15
3.3.1.1	Composição química das fibras vegetais .....	16
3.3.1.2	Fibras de Curauá .....	19
3.3.1.3	Tratamento Químico das fibras naturais.....	21
3.3.2	Óxido de Grafeno.....	23
3.3.2.1	Carbono e suas formas alotrópicas .....	24
3.3.2.2	Síntese do Óxido de Grafeno e do Grafeno .....	25
4	Materiais e Métodos .....	26
4.1	Preparação dos corpos de prova .....	26
4.2	Método Experimental.....	28
4.2.1	Ensaio Mecânico.....	28
4.2.2	Análise de MEV .....	29
4.2.3	Análise Qualitativa e Quantitativa com DRX .....	30
5	Resultados e Discussão .....	30
5.1	Micrografias de MEV.....	30
5.2	Difratogramas de DRX.....	34
5.3	Resultados do ensaio mecânico .....	38
5.3.1	Resultado de tração em resina poliéster .....	38
5.3.2	Teor ótimo das fibras contínuas em resina.....	39
5.3.3	Resultado de tração do compósito com fibras tratadas .....	40
5.3.4	Resultado do nanocompósito com óxido de grafeno .....	41
5.3.5	Resultado de tração do compósito híbrido .....	42
6	Conclusão .....	43
7	Referências Bibliográficas .....	44

# 1. Introdução

O trabalho tem como propósito uma análise comparativa do efeito em termo de propriedades mecânicas de amostras de resina poliéster às quais foram adicionadas as cargas naturais de reforço, fibras de curauá, e posteriormente com nanocargas, o óxido de grafeno, para potencializar ainda mais a resistência à tração.

Atualmente há uma busca crescente pelos materiais ecologicamente mais alinhados com o modelo de sustentabilidade ambiental, da mesma forma como cresceu ultimamente a consciência ambiental da população frente a destruição do meio ambiente provocada pelo homem. Temas como alterações climáticas, o aquecimento global, desastres ambientais, têm despertado um grande interesse da comunidade científica e da sociedade sobretudo em adotar ações de medidas políticas e produtivas para amenizar o efeito deletério do homem. Neste contexto, o Brasil tem, no mínimo, um papel fundamental em tomar dianteira desta mobilização em prol da proteção e prevenção ambiental, criando um modelo consciente de produção dos materiais, desde a extração da matéria-prima até a deposição final do produto, que seja menos prejudicial possível ao meio ambiente.

Dispondo-se da Floresta Amazônica, local onde se concentra uma das mais ricas biodiversidades do planeta, estão incluídas nela, as mais diversas fibras vegetais que podem ser utilizadas para substituir as fibras de vidro. Embora suas propriedades mecânicas não apresentem exatamente o mesmo nível de desempenho das fibras sintéticas, como são de origem natural, não há praticamente nenhum tratamento complexo envolvido no seu processamento, além de ser de baixo custo, é um material biodegradável com ampla disponibilidade [1].

Todos esses aspectos têm tornado as fibras vegetais um potencial substituto das fibras de vidro, além de que entre as fibras, especificamente, a de curauá, caso dado um tratamento químico adequado pode alcançar desempenho tão próximo quanto das fibras não-biodegradáveis. O que de fato despertou grande interesse por parte das empresas do setor automobilístico, que, não por coincidência, a

Volkswagem já faz o uso desta fibra compondo peças do automóvel, como no teto, na parte interna das portas e na tampa do compartimento de bagagens, sem mencionar das pesquisas envolvidas com as possíveis aplicações em outros setores, tais como, a indústria farmacêutica e a têxtil [2].

Além do estudo sobre o efeito mecânico gerado a partir da introdução de fibras vegetais como reforço da matriz polimérica, também tratará no presente trabalho o efeito a partir de carga de óxido de grafeno. Sendo um dos materiais mais recentes desenvolvidos pelo homem, para tanto, há um amplo respaldo atual no campo de estudos e atividades científicas ao redor do mundo em relação a este material. O óxido de grafeno e o grafeno têm apresentado um ótimo desempenho como nanocargas em diversos polímeros. Por estas razões, junto as fibras de curauá, será o alvo de estudo deste trabalho de formatura, sobretudo da sua influência em relação a propriedades mecânicas do compósito.

Para a finalização deste trabalho de formatura, foi realizada por efeito de teste a criação de um compósito híbrido, algo cada vez mais frequente e recorrente devido a possibilidade de com isto obter materiais com maior desempenho em termo de propriedades ou de vantagem relacionada ao custo da fabricação. Especialmente neste caso haverá uma mistura inédita entre as cargas com natureza totalmente antagônica, uma de origem vegetal enquanto que outra é sintética.



## 2. Objetivo

Este presente trabalho de formatura tem por objetivo em encontrar a proporção ideal entre os elementos envolvidos no nanocompósito que resulte em maior resistência mecânica de tração possível, deste modo. disponibilizar os resultados empíricos encontrados que poderão ser aproveitados por outros trabalhos de pesquisa que são direcionados a esta mesma linha de pesquisa de nanomateriais.

Foi aplicado o teste mecânico de tração das amostras preparadas com as fibras de curauá tratadas com as diferentes concentrações e tempo de permanência na solução, tendo como matriz a resina de poliéster de modo a encontrar fibra que apresentou a maior eficiência em termo de resistência mecânica. Procedimento este realizado depois com a adição do óxido de grafeno para estudar seu efeito sobre as propriedades mecânicas.

Dispondo-se dos resultados, é possível analisar o quanto as cargas de fato contribuíram com a resistência mecânica à matriz, permitindo conjecturar sua real viabilidade da aplicação e do uso destes compósitos nas indústrias.

## **3. Revisão de Literatura**

### **3.1 Compósito**

Por materiais compósitos compreende-se um material constituído por dois ou mais constituintes que sejam possíveis de distingui-los por fases. O sucesso do material compósito consiste principalmente no efeito sinérgico que se obtém a partir da combinação das duas fases, matriz e reforço, que permite substituir as ligas metálicas, cerâmicas e poliméricas, melhor atendendo exigências tecnológicas cada vez mais sofisticadas e dinâmicas. Certamente o desempenho apresentado em conjunto responde de um modo muito mais eficiente quando tido particularmente bem como apresentam propriedades diversas num único material [3].

#### **3.1.1 Classificação dos compósitos**

Os compósitos podem ser classificados baseando-se nas características referentes à matriz que é a fase contínua, que envolve a outra fase, chamada reforço ou fase dispersa. Como as propriedades físicas e de aspectos inerentes às fases constituintes são decisivas para as propriedades dos compósitos, é intuitivo que a classificação deles seja levando em consideração tais fatores.

A fase matriz pode ser constituída por um metal, um polímero ou um cerâmico, cuja funcionalidade é conferir estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam no reforço e mantendo-o na sua posição.

Há diversas formas de classificação em relação a fase dispersa, no entanto, a mais geral é feita em três categorias: compósitos particulados, compósitos de fibras descontínuas e compósitos de fibras contínuas. Independente da categoria a qual pertence o reforço, todos eles comumente proporcionam força e rigidez, adicionalmente podem dar aumento na resistência térmica, corrosão e condutividade. Somente deve garantir uma boa interação entre matriz e reforço para que tais características do reforço representem realmente uma vantagem de

propriedades para o compósito, devido a esta razão que o estudo da interface é levado com grande relevância no estudo que tange a produção de compósitos, já que através da região interfacial que é dado o controle de adequamento a rigidez do reforço com a ductilidade da matriz.

É de importância fundamental ter conhecimento, nos materiais de compósito, de que o desempenho como um todo depende intrinsecamente do rendimento e da contribuição de cada constituinte individual que compõe o material. Assim, no que se refere a elementos de reforço, seja fibras ou partículas, deve ser considerado uma série de aspectos químicos, físicos e morfológicos em análise para potencializar o desempenho dentro do limite da viabilidade econômica.

Existem duas configurações possíveis quanto à orientação do reforço. Quando se trata de fibras pode haver um alinhamento paralelo ao eixo longitudinal da fibra numa só direção e em outro de modo totalmente aleatório. É mais natural conceber que as fibras contínuas são aquelas que estão orientadas de modo alinhado umas às outras enquanto que as fibras descontínuas podem estar desalinhadas, orientadas aleatoriamente ou parcialmente.

É inegável que os compósitos com fibras contínuas e alinhadas apresentam uma eficiência de reforço muito superior que as fibras descontínuas. Porém, ao contrário da expectativa, os últimos tipos são mais frequentemente utilizados, uma vez que na situação de tensões aplicadas serem multidirecionais estes apresentam melhor rendimento, além de que formas complexas podem ser moldadas utilizando reforços descontínuos, o que talvez não teria sido possível se utilizasse em seu lugar reforços contínuos.

Ainda há compósitos reforçados com o uso de partículas que dependendo da dimensão podem ser micro ou nano partículas, este último tendo um maior respaldo no âmbito científico, principalmente devido a sua vantagem de interação com a fase contínua que advém da elevada área superficial, que por sua vez permite uma transferência de carga consistente entre a matriz e o reforço.

### 3.1.2 Compósitos Híbridos

Segundo a definição dada por Callister (2007), os compósitos híbridos são formados utilizando-se mais de um tipo de fibra de reforço e/ou mais de um tipo de matriz. Isto significa que materiais desta natureza em sua estrutura apresentam uma complexa interação entre todos os elementos nele envolvidos onde fibras e partículas estão mescladas na mesma matriz polimérica, com o principal objetivo em realçar o efeito sinérgico [3].

Sabe-se que com a adição de partículas com elevada rigidez no polímero faz com que este último obtenha um melhor desempenho na resposta à solicitação da sua aplicação. Podendo ser por melhoria da resistência mecânica, aumento de módulo de elasticidade/rigidez do compósito, ora por vezes aumento da tenacidade ao impacto do compósito.

Segundo Abot et al. (2008), é relatado sobre o problema que se observa comumente nos materiais compósitos laminados, os quais são projetados para suportar cargas no sentido longitudinal das fibras. Uma vez solicitado um esforço de carga na direção das fibras acima da resistência apresentada por material inicia-se o desenvolvimento de fissuras pelo surgimento de tensões interlamelares. Não é difícil conceber que em geral o local de trincas ou fissuras corresponde causalmente com a região mais frágil na estrutura do material, havendo uma gama de fatores de contribuição para com isso. De acordo este artigo, o motivo que leva a fratura consiste em falhas das fibras no sentido transversal do laminado, pois é exatamente o local de menor rigidez [4].

Então a solução por fim encontrada por Abot et al. (2008) foi a de incluir partículas de nanotubos com alta resistência para que o reforço na região interlaminar venha a dificultar a propagação das fissuras, de tal forma que seu desempenho é visivelmente melhorado.

Contudo é válido saber que o efeito não se restringe apenas para com a inclusão de partículas de carbono, conforme Rosse et al. (2006) relata-se que com a

inclusão de 11% wt.% de nanopartículas de sílica incrementaram as propriedades mecânicas dos compósitos de fibra de vidros como módulo de elasticidade e resistência a fratura.

Adicionalmente há incremento na propriedade mecânica de compressão de compósito de fibras de vidro o qual Kailash (2012) propôs uma explicação para este fenômeno que consistiria no aumento da ligação interfacial entre as fibras e a matriz epóxi através da presença de nano partículas de sílica em 40 wt. % [5].

De acordo com Pathak et al. (2016), um estudo recente sobre o efeito proveniente da adição de óxido de grafeno no compósito à base da resina epóxi com a fibra de carbono tem revelado claramente a melhoria de propriedades mecânicas, sobretudo resistência a flexão, a qual teve aumento de 66% e o módulo de rigidez, de 70%. Resultado esse obtido apenas com a adição de 0.3 wt% de OG.

Com os poucos dos exemplares mencionados acima, relacionados aos estudos sobre o compósito híbrido, não é difícil ter a idéia de que os benefícios, de certo, são evidentes contanto que sejam levados em consideração os seguintes parâmetros de controle tais como tamanho, porosidade, rugosidade superficial e afinidade química entre os elementos da mistura. O êxito de se produzir um nanocompósito híbrido, então de modo geral, está baseado numa interação sólida tanto física quanto química da fase dispersa com a fase matriz e as partículas reforçadoras em compósitos devem dispor de características peculiares, como por exemplo os grupos funcionais com afinidade química, que realcem tal aproximação entre a matriz e a carga.

## **3.2 Resina Polimérica**

Dentro da constituição de compósito a parte matriz tem como função em unir os elementos de reforço, dando forma e proteção ao material combinante mais resistente, por esta razão é importante que a matriz seja projetada de modo a transferir com eficiência solicitações mecânicas para o reforço. Neste contexto então as resinas poliméricas são comumente utilizadas para constituir matriz. Estas resinas podem ser classificadas como termorrígidas ou termoplásticas. Nas primeiras surgem ligações químicas cruzadas entre as cadeias, tendo uma estrutura rígida reticulada. Desse modo, mesmo com o aumento de temperatura o material não se reverte, mas passa a degradar. Opostamente, nas resinas termoplásticas não ocorrem tais reticulações, logo há reversibilidade e o amolecimento do material [6].

### **3.2.1 Resinas Poliéster Ortoftálicas**

As resinas poliésteres constinuem uma família de polímeros de elevado peso molecular que são produtos da reação de condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, classificando-se como resinas saturadas ou insaturadas dependendo do tipo de ácido utilizado para promover a reação química. No trabalho de formatura em específico se fez o uso de resina poliéster insaturado ortoftálicas que é produzido a partir do ácido ortoftálico. Este tipo de resina tem sido muito recorrido para a produção de compósitos devido ao fato de se destacar pelas suas propriedades mecânicas desejáveis. São extremamente versáteis em suas propriedades e aplicações. Em comparação com outras resinas termofixas tem como vantagem a capacidade de cura a temperatura de ambiente, boas resistências mecânicas e transparência.

Outro aspecto interessante das resinas poliésteres ortoftálicas foi analisado por Sanchez et al. (2010) no que se refere a absorção de água em compósitos reforçados com fibras vegetais encontrando um valor igual a  $0,46 \pm 0,01$  %, podendo assim concluir que a absorção de água pela resina é praticamente nula, logo este

tipo de resina possui caráter hidrofóbico, o que é de importância fundamental quando estudar a questão da aderência entre a matriz e as fibras que possuem natureza antagônica [6].

### **3.3 Agente de Reforço**

#### **3.3.1 Fibras Lignocelulósicas**

As fibras naturais são obtidos em todas as partes do mundo, normalmente sendo mais abundantes em regiões tropicais. Podem ser classificadas de acordo com a origem da extração: frutos, folhas, semente e caule. Existem diferentes métodos de extração para fibras das plantas que podem ser aplicados em função do tipo da planta e da porção de onde são retiradas. Em uma visão macroscópica, a extração das fibras das plantas pode ser realizada ou manualmente ou via máquina, conhecido como “decorticadores”, este último é empregado, por exemplo, para extração de fibras de banana, sisal, linho ou juta. Para o caso de fibras de curauá, emprega-se uma máquina chamada de “periquita”. Uma vez que foi dada a extração direta da natureza, a matéria prima é submetida no processo de decomposição em que as folhas ou frutos permanecem imersos na água durante algum tempo, com isso, as fibras da camada externa se tornam mais fáceis para extração. Outra rota de extrair as fibras é através do uso de facas para cortar as folhas e separá-las. Na Tabela são apresentados alguns exemplos de fibras naturais classificadas em relação a espécie, e também a sua origem [7].

Tabela 1: Lista de fibras naturais importantes e sua origem [7].

Fibra	Espécie	Origem
Abacá	<i>Musa textilis</i>	Folhas
Abacaxi	<i>Ananas comosus</i>	Folhas
Açaí	<i>Euterpe oleracea</i>	Frutos
Algodão	<i>Gossypium</i> sp.	Sementes
Bamboo	(>1250 espécies)	Capim
Banana	<i>Musa indica</i>	Folhas
Cânhamo	<i>Cannabis sativa</i>	Caulo/Talo
Coco	<i>Cocos nucifera</i>	Frutos
Curauá	<i>Ananas erectifolius</i>	Folhas
Esponja	<i>Luffa cylindrica</i>	Frutos
Henequem (sisal mexicano)	<i>Agave fourcroydes</i>	Folhas
Juta	<i>Corchorus capsularis</i>	Caulo/Talo
Kenaf	<i>Hibiscus cannabinus</i>	Folhas
Linho	<i>Linum usitatissimum</i>	Caulo/Talo
Plassava	<i>Attalea funifera</i>	Folhas
Ramie	<i>Boehmeria nivea</i>	Caulo/Talo
Sisal	<i>Agave sisalana</i>	Folhas



Figura 1: Fotografias de algumas formas extrativas de fibras naturais [7].

### 3.3.1.1 Composição química das fibras vegetais

Em comum com todas as outras fibras naturais, nas fibras de curauá a celulose passa a ser um dos principais componentes e sua importância consiste em proporcionar resistência mecânica. A celulose é um polissacarídeo que tem na sua



composição os elementos carbono, oxigênio e hidrogênio, formando-se uma complexa cadeia orgânica onde há um padrão de unidade que se repete ao longo da cadeia, conhecido como unidade celubiose. Pelo fato do longo comprimento da estrutura celulósica e da proximidade entre as cadeias, acontecem fortes ligações secundárias intermoleculares ao longo do segmento, estruturando-se ordenadamente. Então, os materiais celulósicos passam a apresentar grande resistência mecânica [8].

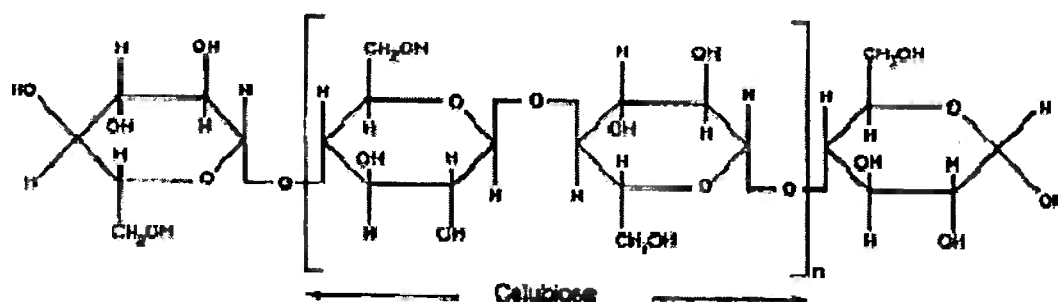


Figura 2: Estrutura da celulose [9].

O grau de polimerização, então, está diretamente associado com as ligações estabelecidas entre as moléculas e dependendo do seu nível haverá maior ou menor quantidade a componente celulose. E as partes da estrutura da fibra onde não há tais ligações intermoleculares determinam a região amorfa. O conceito de hemicelulose advém do próprio grau de polimerização, quando houver um baixo nível de reação de polimerização tem-se a formação de hemicelulose, e no caso de alto nível observa-se a formação de celulose. Em caso da estrutura de celulose, a variabilidade do fator de interação de hidrogênio e de orientação das cadeias na estrutura de celulose leva à formação de quatro diferentes polimorfos. Sendo os polimorfos mais comumente estudados são do tipo I e II no qual o primeiro corresponde a ordenação da cadeia celulósica como encontrada na natureza, podendo ser célula unitária triclinica, alfa, ou monoclinica de beta. Em ambas as estruturas as cadeias de celulose estão com uma orientação paralela uma a outra, tendo apenas variação em intensidade e os planos por onde ocorrem a interação de hidrogênio. O polimorfo II é de costume obtido por meio do processo da mercerização ou regeneração da celulose nativa. Diferentemente da forma natural,

as cadeias de celulose tomam uma orientação anti-paralela resultada pela intensificação na interação entre as cadeias adjacentes mediante as ligações de hidrogênio, o que a torna mais estável, portanto, um estado de energia menor que do tipo I [10].

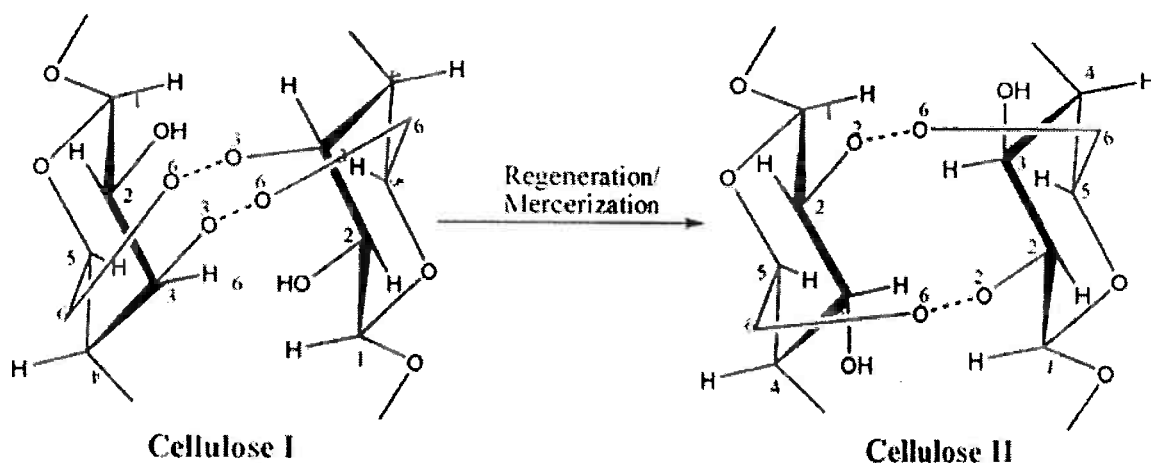


Figura 3: Transformação do polimorfo da celulose do I em II [11].

Usualmente a celulose II é visto como indesejável nos processos de modificação química por apresentar uma qualidade do produto inferior ao tipo I na medida em que tal transformação estrutural representa uma perda direta de propriedades mecânicas interessantes do material celulósico. O fato de haver uma diminuição do índice de cristalinidade na medida em que se estrutura a celulose II pode ser constatado na tabela abaixo.

Tabela 2: Análise de estrutura cristalina de polpa de celulose antes e após o tratamento de CCE [12].

Amostra	Condições do estágio CCE		Índice de cristalinidade		Polimorfo	
	Fonte Alcalina	Concentração alcalina	Antes CCE	Após CCE	Antes CCE	Após CCE
1	NaOH	alta	84	75	Cel. I	Cel. I e II
2	NaOH	média	78	69	Cel. I	Cel. I e II
3	NaOH	média	79	73	Cel. I	Cel. I e II
4	NaOH	média	83	77	Cel. I	Cel. I e II
5	NaOH	baixa	81	70	Cel. I	Cel. I e II
6	NaOH	baixa	78	74	Cel. I	Cel. I e II

### 3.3.1.2 Fibras de Curauá

A fibra seca de curauá é oriunda da região amazônica e pertence a mesma família do abacaxi e é muito semelhante com o sisal na aparência. No entanto, a semelhança se limita apenas ao aspecto físico, sendo muito macia e leve, tem como principal característica uma grande resistência mecânica, o que permite mesmo com uma espessura reduzida uma grande capacidade em suportar tensões mecânicas [2].

A descoberta desta fibra de excelente qualidade deu-se a partir da observação do uso desse material pelos índios nativos, muito difundido o seu uso sobretudo na fabricação das cordas, redes de dormir, linhas de pesca, entre outros.

Em suma, todo respaldo científico que esta fibra vegetal tem particularmente em comparação a outras se deve a diversas razões as quais podem ser facilmente compreendido ao fazer análise comparativa das tabelas a seguir que contêm informações referentes a propriedades mecânicas e físicas, bem como da composição química que explica sua característica avantajada.

Tabela 3: Composição química de fibras naturais enlistadas[13].

Fiber		$\alpha$ -Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)	Ash (%)	Extracts (%)
<i>Bark/stem fibers</i>						
Bagasse (sugarcane)	B	54.3–55.2	16.8–29.7	25.3–24.3	1.1	0.7–3.5 <sup>a</sup>
	O	32–44	27–32	19–24	4.26	
Bamboo	O	33–45	30 <sup>b</sup>	20–25		
Banana	O	60–65	6–8	5–10	1.2	
Jute	B	60	22.1	15.9	1.0	
	O	59–71	12–13	11.8–12.9	0.7	0.5–2
Ramie	O	80–85	3–4	0.5		6.4
Piçava	B	31.6		48.4		
Rice straw	O	51–70		12–16	15–20	9–14 <sup>c</sup>
<i>Leaf fibers</i>						
Curauá	B	70.7–73.6	21.1	7.5–11.1	0.79–0.9	2.5–2.8 <sup>d</sup>
Pineapple	B	83		12		
	O	80		12	0.1–1	4
Sisal	B	74–75.2	10–13.9	7.6–7.98		
	O	60–67	10–15	8–12	0.14–0.87	1.7–6.0
<i>Fruit/seeds fibers</i>						
Coir <sup>de</sup>	B	43.4–53	14.7	38.3–40.77		3.5
	O	43.77	<1	45		4.5
Cotton Lint	O	90	6			0.4
<i>Luffa cylindrica</i>	B	62	20	11.2	0.40	3.1

Tabela 4: Valores de propriedades físicas de fibras naturais[13].

Fiber	Density ( $\text{kg m}^{-3}$ )	Technical length (mm)	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Cell length (mm)	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Crystallinity (%)	Micro-fibrillar angle ( $\theta$ )
<i>Bark/stem fibers</i>							
Bagasse (sugarcane)	450–492			0.8–2.8	–	47	
Banana	B 1500 O 1350	60 10–300	150 50–250	3.4	12–30		10–12
Jute	1450	60	18–20/ 20–30	2.3	25–30		7–9, 17.1*
Ramie	1500	120	40–50	154		–	7.5–12
<i>Leaf fibers</i>							
Pineapple	1440	20–80	1.56/4.5	10			8–15
Sisal	B 1260–1330 O	3	18/100–300	1–8/2.2	8–41/50 15–30	72.2	20
Curauá	920		97		7–10	75.6	18.8*
<i>Fruit/seed fiber</i>							
Coir	B 1390–1520 O 1250–1500	10–150 20–150	40–400 100–450	0.75	12–14	43–44	51 30–45
Cotton	1510	35	19		10–45 &		33–34
<i>Luffa cylindrica</i>	B 820				25–60	59.1	

Tabela 5: Valores de propriedades mecânicas de fibras naturais [14].

Fiber	Young's modulus (GPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Flexural modulus (MPa)
<i>Bark/stem fibers</i>				
Bagasse (sugarcane)	27.1	222	1.1	
Banana	B 700–800 O 27–32	711–789	2.5–3.7	2–5
Jute	B 465 O 10–30	400–800	1.5–1.8	0.3–0.5
Ramie	O 44	500–870	1.2	–
Piassava	B 1.07–4.59	134.58–142.9/108.5–147.3	6.4–21.9	
<i>Leaf fiber</i>				
Curauá	B 30–80 <sup>2</sup> Wet 10.5 Dry 27.1	1250–3000 <sup>2</sup> 439–495(MOR) 117 (MOR)/495	4.5–6 <sup>2</sup> 1.3 1.3–3.2	
Pineapple	B 82 O 25–36	180 362–748	3.2 2–2.8	0.2–0.4
Sisal	B 19.00 O 17–22	324–329/577 530–630	2–2.5 3.64–5.12	12.5–17.5
<i>Fruit/seed fiber</i>				
Coir	B 2.5–4.5 O 6	95–174 220	13.7–41 23.9–51.4	15–20
Cotton	O 12	400		0.03–0.10

Assim, conhecer suas composições químicas é de importância fundamental para compreender o desempenho mecânico apresentado por cada tipo de fibras de origem vegetal, uma vez que a resistência mecânica está intrinsecamente ligada ao nível da cristalinidade do material, isto é, a quantidade de estruturas cristalinas que contêm na fibra, tais como, a celulose e a hemicelulose. Evidentemente, nota-se na tabela de propriedades físicas de algumas fibras lignocelulósicas o fato de que as fibras de curauá apresentam uma cristalinidade superior em relação a outras em decorrência do elevado conteúdo de celulose com baixo teor de lignina [15].

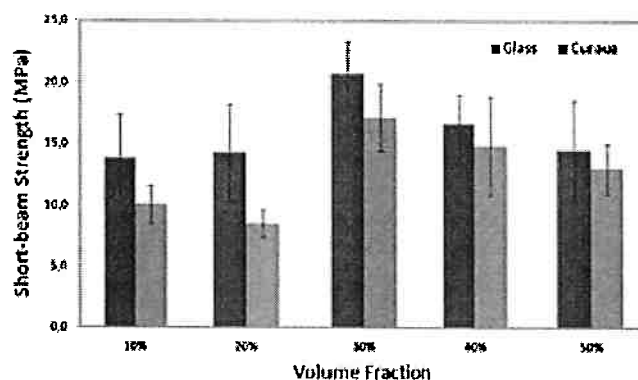


Gráfico 1: Medidas de resistência ao impacto de compósito do vidro e de curauá [16].

Apesar da resistência mecânica da fibra de curauá ser inferior a do vidro, no entanto, esse fato não a impede da possibilidade de ser aplicada em mais diversos setores industriais, uma vez que é capaz de atender perfeitamente às condições da aplicação. Além disso, a leveza da fibra é um aspecto muito importante para os produtos no mercado atual, pois trata-se de um fator redutor do peso do produto final.

### 3.3.1.3 Tratamento químico das fibras naturais

Diversos métodos de tratamento químico podem ser aplicados em fibras de origem vegetal lignocelulósicas, para alcançar características de fibras mais compatíveis com a respectiva matriz polimérica. Em geral, tem como principal objetivo em remover a estrutura amorfa representada em geral pela lignina e a hemicelulose.

Um desses métodos é o tratamento com  $H_2SO_4$  com o principal objetivo de promover desfibrilamento das fibras em microfibrilas, obtendo assim, um aumento da área de contato. Deste modo, isto permite que a penetração da matriz polimérica seja dada sob as superfícies de maneira mais eficiente, trazendo uma maior interação física de adesão [16].

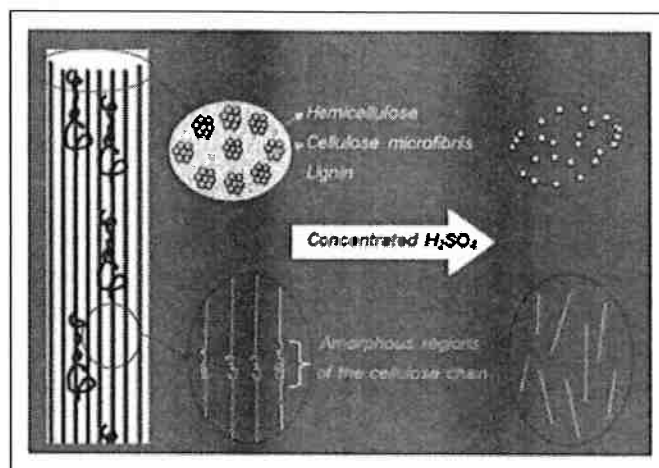


Figura 4: Efeito de tratamento ácido sobre a celulose [18].

Outro método amplamente difundido é a mercerização, inclusive o qual será utilizado neste trabalho. O tratamento é dado com NaOH como uma forma de remover partes amorfas da estrutura que se encontram principalmente na lignina e na hemicelulose. Este tratamento também quebra algumas das ligações de hidrogênio estabelecidas pela presença dos grupos de hidroxila causando maior rugosidade em sua superfície. Além disso, há autores que afirmam que devido à interação química com o hidróxido de sódio, há uma transformação da própria fase da celulose na qual a nova fase apresenta uma cristalinidade maior. Tais modificações tanto estruturais quanto químicas da fibra contribuem em conjunto para uma melhor aderência, por conseguinte, maior eficiência em transferência da energia tensorial entre a matriz e a carga, resultando em um maior desempenho de trabalho na solicitação de algum esforço mecânico [20].

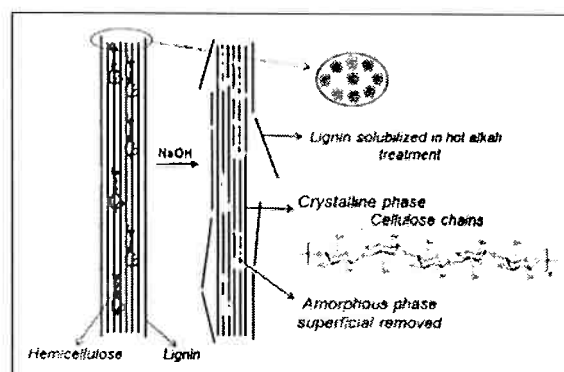


Figura 5: Modificação da fibra manifestada por tratamento alcalino[18].

Deve ser levado em consideração de que no tratamento de alcalinização existe para cada tipo de fibras vegetais escolhas mais pertinentes no que se refere a seguintes parâmetros envolvidos, tais como a concentração, o tempo de banho na solução e a condição da temperatura, que em conjunto afetam de modo decisivo sobre a eficiência do tratamento alcalino. Lembrando-se de que não devem ser tratados individualmente já que cada parâmetro interage constantemente com outros igualmente envolvidos. Por exemplo, a tabela a seguir se trata da influência de tratamento alcalino sobre as fibras de jutas em propriedades mecânicas, ressaltando que a concentração e o tempo de tratamento estão intrinsecamente conectados um ao outro à temperatura do ambiente.

Tabela 6: valores de propriedades mecânicas obtidas com variação dos parâmetros no tratamento alcalino [21].

NaOH (% wt)	Tensile strength* (MPa), elongation at break* (%) for treatment duration						
	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h	16 h	24 h
0.5	421 ± 152	436 ± 162	455 ± 128	536 ± 259	466 ± 140	434 ± 175	412 ± 147
	1.47 ± 0.48	1.50 ± 0.23	1.56 ± 0.27	1.63 ± 0.43	1.33 ± 0.62	1.80 ± 0.27	1.10 ± 0.23
1	527 ± 210	539 ± 155	520 ± 230	496 ± 180	473 ± 148	454 ± 191	335 ± 82
	1.34 ± 0.29	1.60 ± 0.92	1.80 ± 0.63	1.60 ± 0.43	1.60 ± 0.45	1.90 ± 0.3	1.40 ± 0.47
2	502 ± 181	516 ± 184	457 ± 101	438 ± 99	405 ± 161	402 ± 150	365 ± 172
	1.90 ± 0.66	1.80 ± 0.78	1.70 ± 0.3	1.60 ± 0.5	1.30 ± 0.14	1.90 ± 0.44	1.30 ± 0.19
4	554 ± 188	476 ± 81	416 ± 169	393 ± 157	334 ± 82	313 ± 126	312 ± 87
	2.00 ± 0.35	1.70 ± 0.32	1.40 ± 0.28	1.74 ± 0.36	1.82 ± 0.35	1.83 ± 0.31	1.20 ± 0.34
8	530 ± 223	350 ± 119	338 ± 112	316 ± 209	303 ± 213	258 ± 104	222 ± 73
	1.60 ± 0.22	1.30 ± 0.15	1.40 ± 0.32	1.91 ± 0.37	1.83 ± 0.33	1.70 ± 0.82	1.70 ± 0.44
18	312 ± 109	318 ± 135	331 ± 127	514 ± 210	386 ± 98	316 ± 211	202 ± 96
	1.81 ± 0.58	1.83 ± 0.67	1.24 ± 0.21	1.80 ± 0.64	1.10 ± 1.01	1.60 ± 0.78	1.49 ± 0.66

O desempenho do compósito, em geral, depende tanto das propriedades físico químicas individuais de cada um dos componentes selecionados quanto à compatibilidade que há entre estes. Por esta razão, o tratamento químico torna-se de importância fundamental antes da etapa da mistura dos componentes, visto que modificando as características químicas da superfície das cargas é observada uma compatibilidade mais eficiente, como resultado obtendo um material com melhor desempenho.

### 3.4 Óxido de grafeno

De acordo com a perspectiva do ganhador do Nobel de Química em 1996, Richard E. Smalley, o carbono é um elemento de alta genialidade por tornar diversas estruturas estáveis quimicamente, podendo existir tanto na forma

geométrica bidimensional quanto tridimensional. E, segundo o químico renomado, esta peculiaridade do material que consiste na versatilidade de formas geométricas, aliado a suas propriedades com alto desempenho tem um papel fundamental para inovação de novos materiais tecnológicos.

Ao lado da notoriedade do grafeno, o óxido de grafeno (OG) igualmente tem atraído interesse no desenvolvimento de materiais nanocompósitos devido às suas propriedades notáveis. Recentemente, tem descoberto que o óxido de grafeno sob certa perspectiva pode ser considerado mais apropriado que o próprio grafeno para ser utilizado como cargas em nanocompósito polimérico, a principal razão disso consiste na presença de grupos oxigenados vinculados na sua superfície, tais como hiroxila, epóxi, carbonila e carboxila e possível funcionalização química do OG na direção de proporcionar mais afinidade com a matriz, resultando deste modo um compósito com maior desempenho termomecânica.

### **3.4.1 Carbono e suas formas alotrópicas**

Por definição, alotropia é quando os átomos de um determinado elemento químico podem se ligar um ao outro de diferentes maneiras. O carbono, o qual pertence ao grupo IV da tabela periódica, é capaz de formar diversas organizações espaciais, em decorrência disso, apresentar propriedades diferenciados entre as formas variadas de um mesmo elemento. A específica hibridização entre os átomos de carbono determinará qual a forma alotrópica será estabelecida. Por exemplo, o carbono com hibridização de  $sp^3$  induz a formação de estrutura tetraédrica do diamante, enquanto que a hibridização de  $sp^2$  promove a formação de filme de grafite, forma esférica de fulereno, ou carbono nanotubos [19]. No ponto de vista prático da aplicação, o grafeno seria uma camada da estrutura do grafite, contudo, com propriedades muito mais avançadas. A figura que segue abaixo traz a tona algumas das estruturas alótropas do carbono atualmente conhecidas.



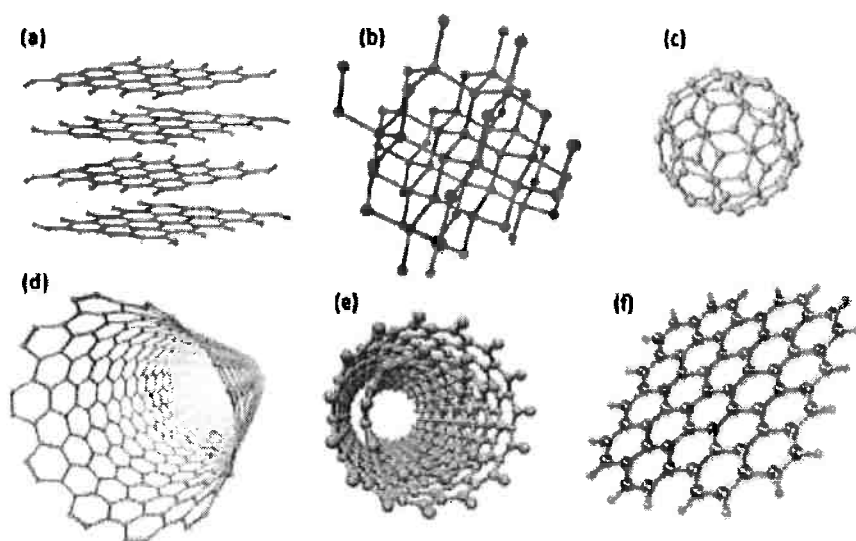


Figura 6: Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono [19]

### 3.4.2 Síntese do óxido de grafeno e do grafeno

No que diz respeito ao método de produção em massa de grafeno, está pendente no sentido de que ainda não foi desenvolvido um método eficiente de produção em massa com a qualidade estrutural, assim como, ter o controle sobre o número de camadas. Há de modo geral duas rotas para se chegar ao grafeno, tem-se o método baseado em decomposição de precursores em altas temperaturas (CDV – Chemical Vapour Deposition), sobre um substratos metálicos, rendendo monocamadas com baixo número de defeitos, porém como não sendo uma técnica de produção é larga escala deixa de ser uma técnica completamente viável. Por outro lado, há outro viés que possibilita a preparação em grandes quantidades de amostra dada por esfoliação do grafite *bulk*. Através da oxidação de natureza química ou térmica sobre porções de grafite, obtêm-se o óxido de grafite, isto é, tornar o material de produto mais disperso em água em decorrência da presença de grupos oxigenados [22].

Quando esta mistura é submetido ao ultrassom de banho ou de sonda, a estrutura tridimensional do óxido de grafite é desfeita, gerando estruturas de nanofolhas individuais dispersas com coloração marrom o que constitui o próprio óxido de grafeno. Estas dispersões posteriormente são reduzidas via diversos

agentes redutores, podendo resultar grafeno quando a redução é completa ou óxido de grafeno quando se dá parcialmente. A presença destes grupos funcionalizantes é o que agrega ao OG características que são consideradas interessantes em relação à hidrofiliabilidade e dispersibilidade, que com tais características é possível alcançar uma maior compatibilidade com diversas matrizes poliméricas.

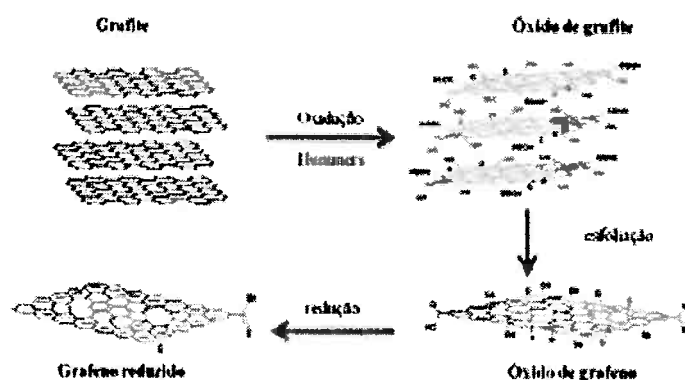


Figura 7: Esquemática do processo de síntese de óxido de grafeno [19].

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 Preparação dos corpos de prova

Dada a circunstância de que há envolvimento de uma série de parâmetros com os quais a resistência mecânica do compósito está diretamente relacionada, foi feita uma seleção premeditada de certos parâmetros de acordo com a viabilidade da realização deste trabalho. Para o fim de estudos do efeito proveniente em função dos parâmetros selecionados, inicialmente foram preparadas as amostras com fibras não tratadas cujas dimensões se adequam à norma ASTM D 638 (I). As fibras são postas contínuas e alinhadas na direção da solicitação do esforço à tração com uma variação em teor das fibras não tratadas para 5, 15, 20 em peso.

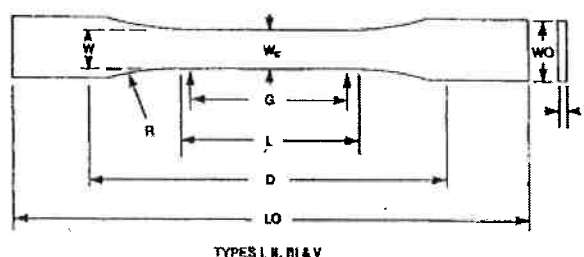


Figura 8: Aspecto dimensional do corpo de prova pela norma ASTM D 638 [23].

Tabela 7: Valores dimensionais do corpo de prova do tipo I e II [23].

Dimensions (see drawings)	7 (0.28) or under	
	Type I	Type II
<i>W</i> —Width of narrow section <sup>E,F</sup>	13 (0.50)	6 (0.25)
<i>L</i> —Length of narrow section	57 (2.25)	57 (2.25)
<i>WO</i> —Width overall, min <sup>G</sup>	19 (0.75)	19 (0.75)
<i>WO</i> —Width overall, min <sup>G</sup>	...	...
<i>LO</i> —Length overall, min <sup>H</sup>	185 (6.5)	183 (7.2)
<i>G</i> —Gage length <sup>I</sup>	50 (2.00)	50 (2.00)
<i>G</i> —Gage length <sup>I</sup>	...	...
<i>D</i> —Distance between grips	115 (4.5)	135 (5.3)
<i>R</i> —Radius of fillet	76 (3.00)	76 (3.00)
<i>RO</i> —Outer radius (Type IV)	...	...

Os corpos de prova com dimensões pré-estabelecidas pela norma ASTM D 638 foram fabricados sobre o molde feito com a borracha de silicone branco da empresa Dulatex. E a matriz polimérica utilizada para dar unidade as cargas de reforço e ao mesmo tempo estrutura corpórea para o compósito, também é adquirida pela empresa Dulatex, a resina de poliéster ortoftálica.



Figura 9: Molde de borracha de silicone da Dulatex.

As fibras tratadas com as concentrações de 5% e de 10% para diferentes tempo de banho na solução foram preparadas para 2, 4 e 8 horas. Após a sua retirada então é submetida ao processo de desecagem em estufa a 60°C por 24 horas e, em seguida, transferida a 90°C por 2 horas. Por fim, realizada a análise de difração de raios-X para poder analisar a variação no comportamento da curva de cada uma delas e em conjunto a análise de micrografias para conjecturar qual foi o

tratamento que produziu fibras mais favoráveis em relação à resistência mecânica à tração. O que será verificado com os resultados do ensaio mecânico de tração.

Em paralelo foram preparados corpos de prova constituídos por resina poliéster e óxido de grafeno, variando este último em 0,1%, 0,5% e 0,9% em massa para determinar qual foi a proporção mássica ideal para o ensaio de tração.

Tabela 8: Ordenamento das amostras para o ensaio de tração.

Ensaio de Tração	
Código de amostras	Descrição
TA	Resina Poliéster Pura
TC <sub>0</sub>	Resina com fibras não tratadas 1.4g
TC <sub>1</sub>	Resina com fibras tratadas 5% 2horas
TC <sub>2</sub>	Resina com fibras tratadas 5% 4horas
TC <sub>3</sub>	Resina com fibras tratadas 5% 8horas
TO <sub>1</sub>	Resina com óxido de grafeno 0.1%
TO <sub>2</sub>	Resina com óxido de grafeno 0.5%
TO <sub>3</sub>	Resina com óxido de grafeno 0.9%
TC <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	Resina + OG 0.1% + Curauá 5%4hrs

## 4.2 Método Experimental

### 4.2.1 Ensaio Mecânico

O ensaio mecânico de tração e de flexão foi realizado mediante o equipamento de KRATOS® 5002. O ensaio mecânico de tração aconteceu sob seguintes condições iniciais: uma célula de carga inicial de 2000kgf com uma velocidade de afastamento 10,00 mm/min. Enquanto o ensaio de flexão transcorreu sob uma carga inicial de 2500kgf com uma velocidade de afastamento 3,00 mm/min.

Os parâmetros da força e da velocidade de afastamento foram registrados mediante a transmissão ao computador via sistema de dados LYNX® ADS 2000.

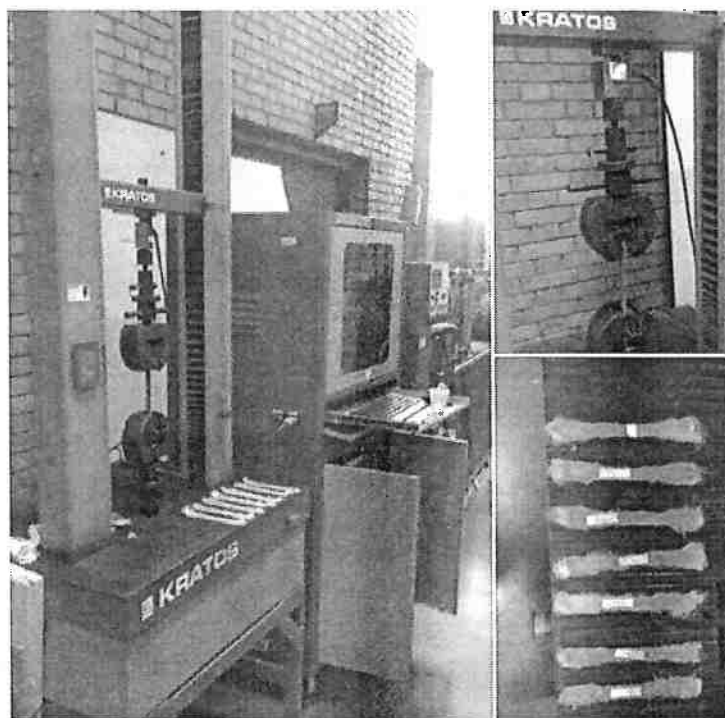


Figura 10: Equipamento de Kratos para os ensaios mecânicos.

#### 4.2.2 Análise de MEV

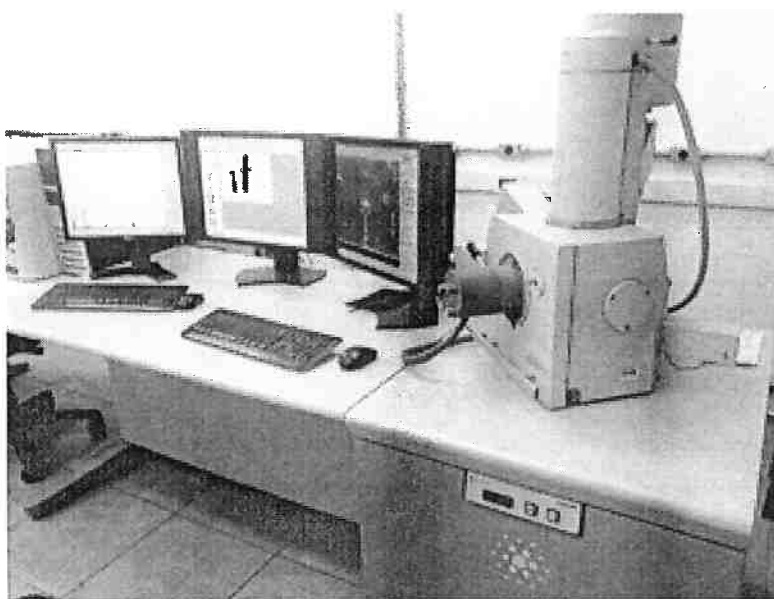


Figura 11: Equipamento de MEV Philips XL-30.

A utilização da microscopia eletrônica de varredura foi executada a fim de observar a magnitude do efeito do tratamento alcalino realizado sobre as fibras naturais para diferentes concentração e tempo de banho à temperatura ambiente. Para isso, foi utilizado equipamento microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 com detector de elétrons secundários e retroespelhados disponibilizado no laboratório localizado no prédio do departamento de engenharia metalúrgica e de materiais.

#### **4.2.3 Análise Qualitativa com difração de raios-x**

O objetivo da análise qualitativa com difração de raios X é a determinação das fases presentes nas amostras de fibras de curauá tratadas com diferentes condições de tratamento. As análises foram feitas em um difratômetro marca Rigaku disponível no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ . As condições de difração foram de passo igual a  $0,04^\circ$ , tempo por passo 4 segundos para o intervalo de  $2\theta$  entre 0 a  $40^\circ$ .

Foram preparadas no total sete amostras em que as fibras sem tratamento, com tratamento de 5% e de 10% com tempos respectivos a 2, 4 e 8 horas foram suficientemente moídas para se aportem adequadamente em porta amostras para a realização de difração de raios-X.

## **5. Resultado e Discussão**

### **5.1 Micrografias de MEV**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter micrografias das fibras não tratada e das quais foram tratadas com diferentes concentrações de hidróxido de sódio para cada uma dela com o tempo de dissolução de 2, 4 e 8 horas. A partir das micrografias obtidas nota-se que houve uma série de modificações

visivelmente evidente. Com a extração de hemicelulose e lignina por meio das soluções alcalinas tem-se modificações na composição química das fibras, inclusive seu aspecto morfológico no qual assumindo que uma parede celular é mais estratificada, pode-se observar claramente diversas camadas da celulose. As mudanças estruturais começam a ser mais expressiva na mesma proporção em que o tempo de tratamento é prolongado.

E, estas mudanças são de importância fundamental sobretudo em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, pois exercem influência sobre o desempenho mecânico o que será estudado mais adiante nos ensaios mecânicos realizados. Tais alterações estruturais são vantajosas no sentido de facilitar o interpenetramento da matriz polimérica em entranhas internas dos feixes de fibras, melhorando assim, a adesão por mecanismo de ancoramento e, por esta razão, dizer que o aumento do diâmetro é visto como uma vantagem.

Pode resultar disso, então, um aumento de resistência mecânica, contudo depende da intensidade do tratamento dado, porque na condição de alta agressividade do agente químico pode levar a uma desfibrilação tão intensa que passa a diminuir a resistência mecânica no compósito. Daí a necessidade evitar o excesso de deslignificação e encontrar medidas ótimas para cada um dos parâmetros considerados de modo que permita a predominância da estrutura cristalina celulósica do tipo I, ao invés do tipo II, visto que o rendimento mecânico do primeiro é superior ao segundo como discutido no capítulo da revisão bibliográfica sobre a estrutura celulósica.

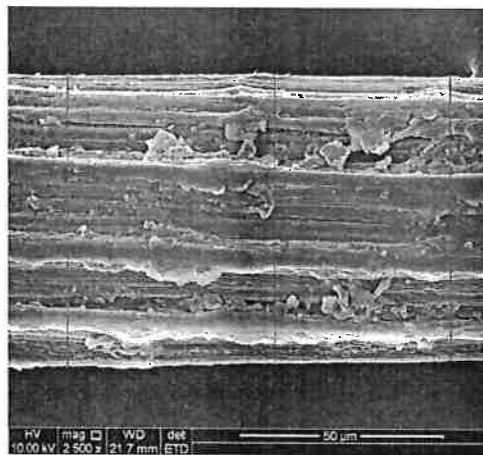


Figura 12: Micrografia referente à fibra não tratada.

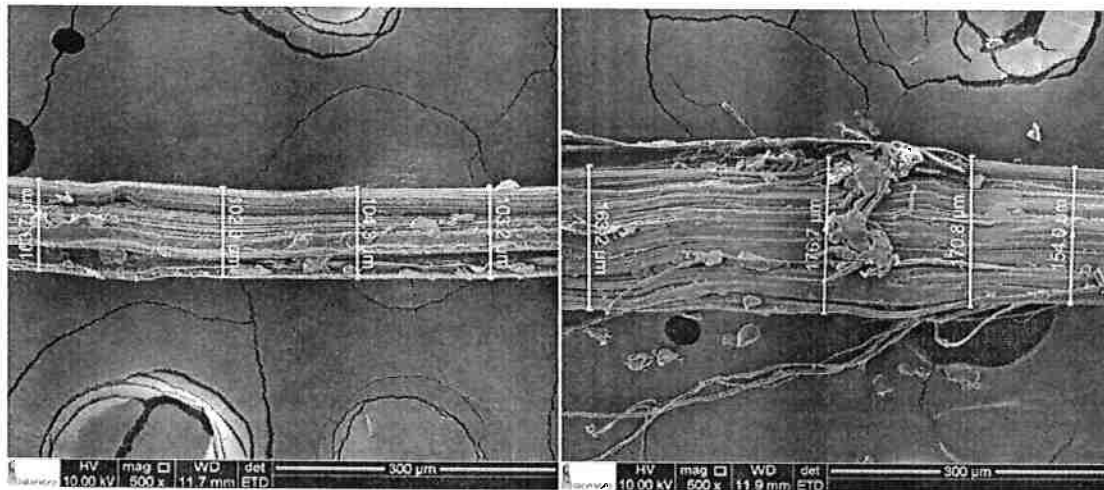


Figura 13: Micrografias das fibras tratadas respectivamente com 5% e 10% para o tempo de 2h de imersão.

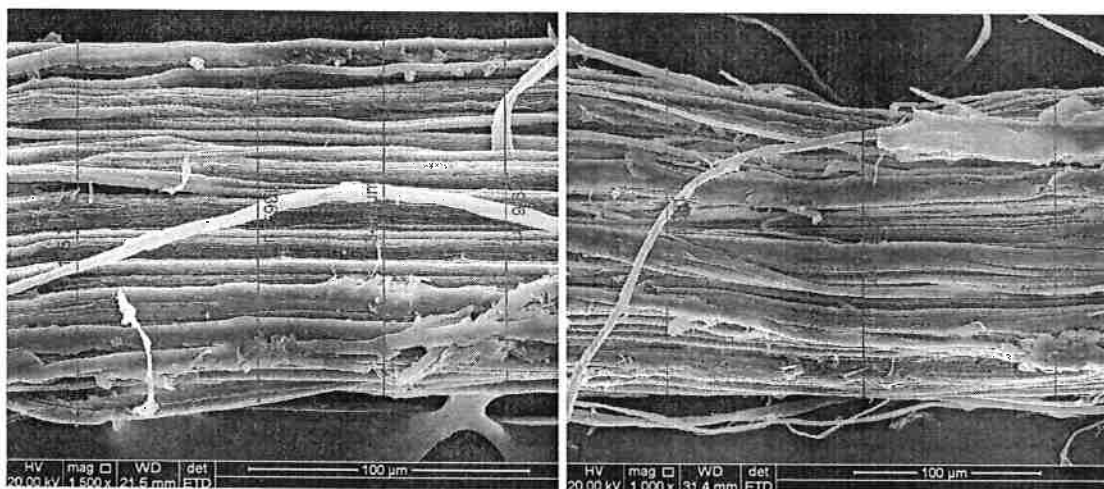


Figura 14: Micrografias das fibras tratadas respectivamente com 5% e 10% para o tempo de 4h de imersão.



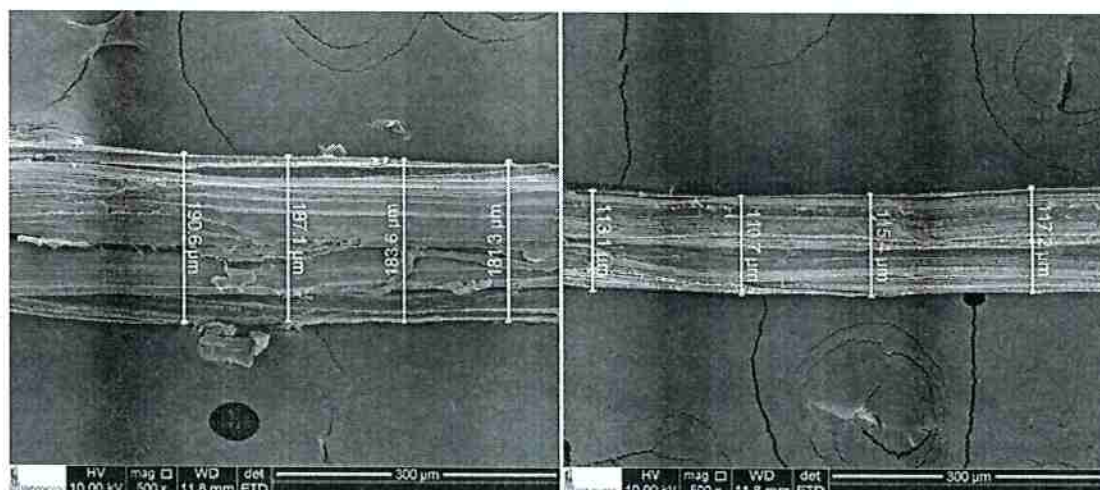


Figura 15: Micrografias das fibras tratadas respectivamente com 5% e 10% para o tempo de 8h de imersão.

Conclui-se deste modo que o tratamento alcalino com 5% de concentração com o tempo de imersão à solução por 4 horas foi o que apresentou o melhor estado morfológico da fibra, pois evidentemente observa-se que o espaçamento entre as fibrilas aumentou o que irá possibilitar, como consequência, uma penetração mais eficiente por parte do material polimérico. Para concentração alcalina de 5%, com o progresso do tempo de experimento se observa uma maior rugosidade na superfície das fibras em consequência da remoção dos componentes amorfos, assim tem-se uma maior exposição das microfibrilas a qual é mais facilmente percebida no tratamento de 5% para 4 horas. Isto faz com que a área superficial de contato seja aumentada elevando a possibilidade de uma melhor adesão com a matriz polimérica, contudo não se depende unicamente deste fator para obter uma boa compatibilidade.

Segundo os autores, junto ao fenômeno de desfibrilação das fibras o tratamento alcalino mais intenso acaba por resultando no aumento de ligações OH disponíveis na superfície e portanto reordenamento da parte celulósica havendo uma transformação de polimorfismo, do tipo I para II. Além disso, o excesso de deslignificação promove destruição à parte da estrutura cristalina celulósica e, assim, representa uma perda de uma parte do material da própria fibra vegetal.

## 5.2 Difratomogramas de DRX

A análise de difração de raios-X foi realizada com o intuito de obter o espectro de difração e com isto estudar como a concentração alcalina e o tempo em que as fibras ficaram imersas na solução afetam no comportamento de curvas características de difração em materiais lignocelulósicas. A seguir estão expostos os difratogramas das amostras que correspondem às quais foram tratadas com 5% e 10% de concentração alcalina, cada uma tendo seus respectivos tempos de permanência na solução de 2h, 4h e 8 horas.

Estudos com os materiais lignocelulósicos dentro do qual faz parte a própria fibra de curauá unanimemente apontam para uma reflexão no plano cristalográfico (002) com maior intensidade que corresponde aos planos de rede dos anéis glicosídeos que são a estrutura mais densa da celulose do tipo I. Junto a ela também são observados outros dois picos de menor intensidade em 16° e 35° os quais tem por seus respectivos planos (101) e (040) [24].

Com os resultados obtidos no difratômetro foi calculado os índices de cristalinidade das fibras de curauá para não apenas ficar com a análise qualitativa das curvas de difração, recorrendo-se assim ao método empírico de Segal desenvolvido em 1959 que fornece um valor aproximado de cristalinidade [26].

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100$$

Onde,

$I_c$ : índice de cristalinidade em porcentagem

$I_{002}$ : máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de  $2\theta = 22^\circ$ .

$I_{am}$ : mínima intensidade do pico de difração a qual corresponde o material amorfo e se situa na região próxima de  $2\theta = 18^\circ$ .

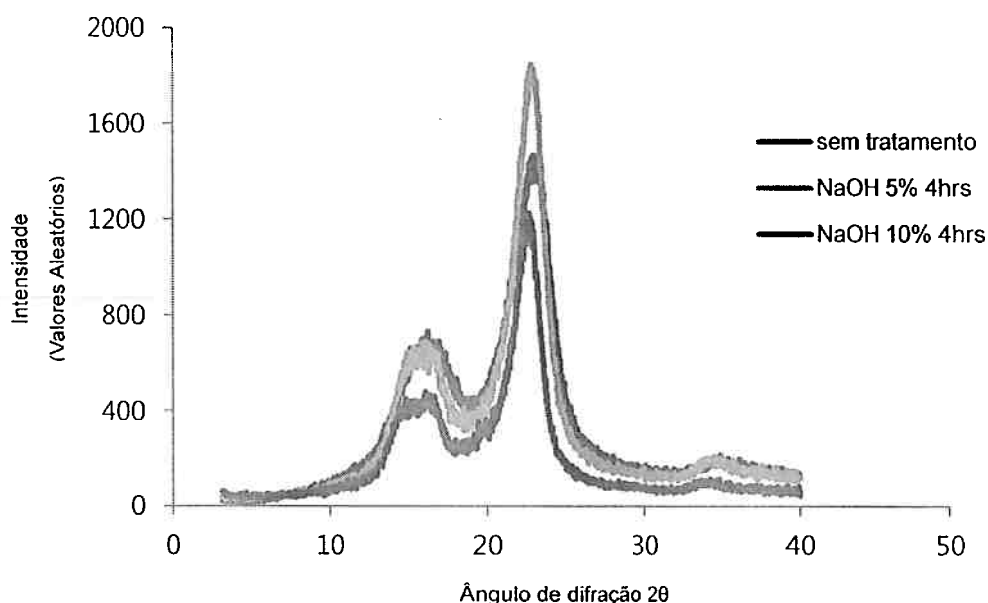


Gráfico 2: Difratograma das fibras sem tratamento e com tratamento de 5% e 10% a 4 horas.

Sobre o difratograma exposto, somente pela análise qualitativa das curvas verifica-se a eficiência do tratamento de 5% frente a fibras sem tratamento e inclusive a de 10%. Pelo comportamento da curva observa-se claramente que o segundo pico da curva correspondente a concentração de 5% é muito mais intenso do que as outras curvas anunciando que há maior concentração de fase celulósica do tipo I que as outras amostras. Nota-se um detalhe interessante que se refere ao primeiro pico no tratamento de 10%, observa-se que há um abaixamento de nível com o surgimento de dois picos, segundo a literatura, isto é consequência da transformação da fase celulósica do tipo I para II o que torna menos interessante em relação a resistência mecânica dos materiais.

Amostras <sup>a</sup>	Ic (%) <sup>b</sup>
Fibras sem tratamento <sup>c</sup>	0.73 <sup>c</sup>
Fibras 5% 4horas <sup>c</sup>	0.83 <sup>c</sup>
Fibras 10% 4horas <sup>c</sup>	0.82 <sup>c</sup>

Ao calcular o índice de cristalinidade da fibra não tratada e tratada observou-se que houve um aumento no índice de cristalinidade do material. Porém entre as

fibras tratadas não se verificou uma diferença tão significativa em termo do índice de cristalinidade.

Na realidade maior índice de cristalinidade é alcançada quando há uma maior concentração da fase cristalina da estrutura de fibra o que pode ser feito pela remoção da lignina. No entanto, quando se tem uma ação mais intensa por parte do reagente alcalino, este penetra na região cristalina quebrando as ligações intermoleculares o que leva a um rearranjo da estrutura interna da fibra resultando num tipo de cristalinidade diferente, a celulose II. Esta transformação cristalina causa alteração no aspecto do primeiro pico da curva de difração servindo como um indicador de que houve tal mudança estrutural. Trata-se do primeiro pico no qual surge o pico característico da celulose do tipo II situado entre os ângulos  $13^{\circ} < 2\theta < 15^{\circ}$  e  $18^{\circ} < 2\theta < 22^{\circ}$  para os tratamentos que houve interação mais intensa entre a celulose do tipo I com o hidróxido de sódio [27]. Portanto, o excesso de deslignificação pode danificar a própria fibra o que não somente retira a lignina, mas passa a destruir uma parte da estrutura cristalina, em consequência tendo assim uma redução da capacidade de reforço à matriz.

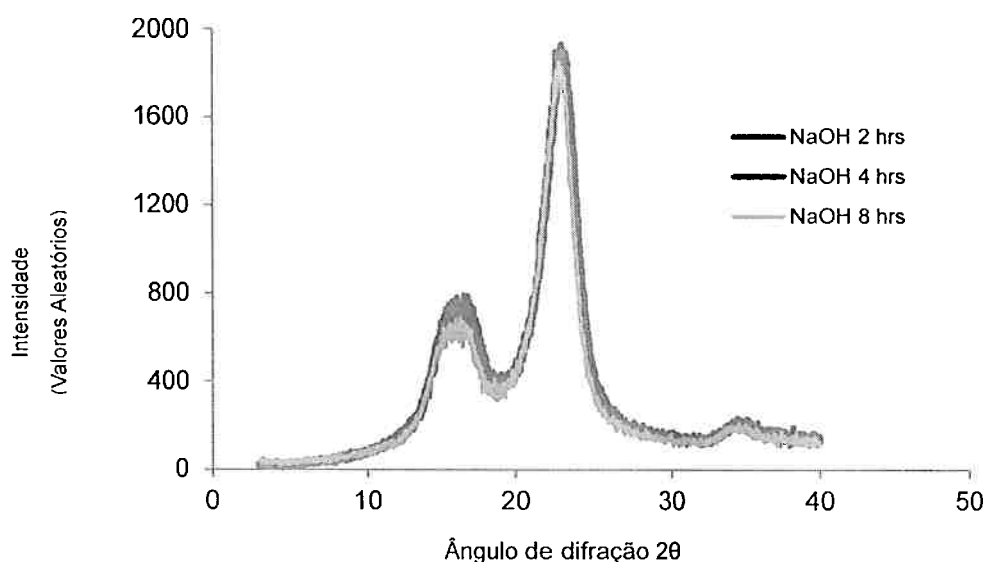


Gráfico 3: Curvas de difração das fibras tratadas com 5% de solução alcalina.

Neste gráfico tem a disposição das curvas de difração das fibras tratadas numa mesma concentração alcalina de 5% com o tempo de tratamento diferente. Pode ser inferido que à medida com o avanço do tempo de tratamento a parte

amorfa que se refere a lignina e hemicelulose é diminuída pelo abaixamento do ponto de reflexão entre os dois picos. Então, pode ser dito que em relação a remoção da parte amorfa o tratamento com 8 horas é o mais eficiente. Contudo, pode ser verificado que o pico de maior intensidade perde a força devido à ocorrência da conversão do tipo I para II da celulose o que é desvantajoso se o que se busca é a maior resistência mecânica.

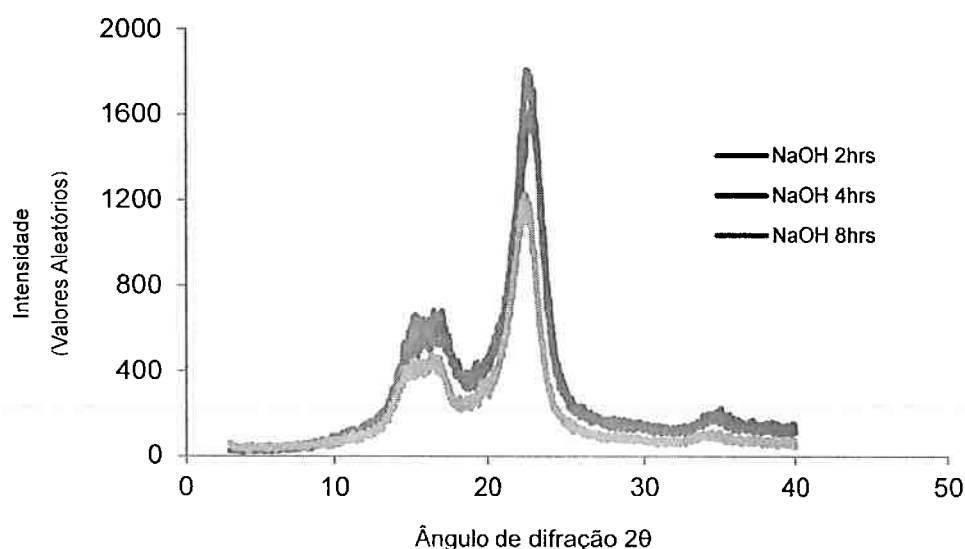


Gráfico 4: Curvas de difração das fibras tratadas com 10% de solução alcalina.

Em comparação com o tratamento dado com 5% de solução alcalina, em concentração de 10% apresenta-se uma queda gradativa da quantidade de celulose do tipo I à medida que aumenta-se o tempo de tratamento, evidentemente assim mostrando que a agressividade do reagente nesta situação é muito mais intensa o que é totalmente coerente já que a concentração do hidróxido é exatamente o dobro. Da mesma forma que a transformação polimórfica é intensificada, tem-se também a remoção mais eficiente da parte amorfa do material lignocelulósica.

## 5.3 Resultados do ensaio mecânico

Três amostras idênticas foram preparadas para cada composição de corpo de prova ao longo de todos os ensaios mecânicos realizados.

### 5.3.1 Resultado de Tração em Resina Pura

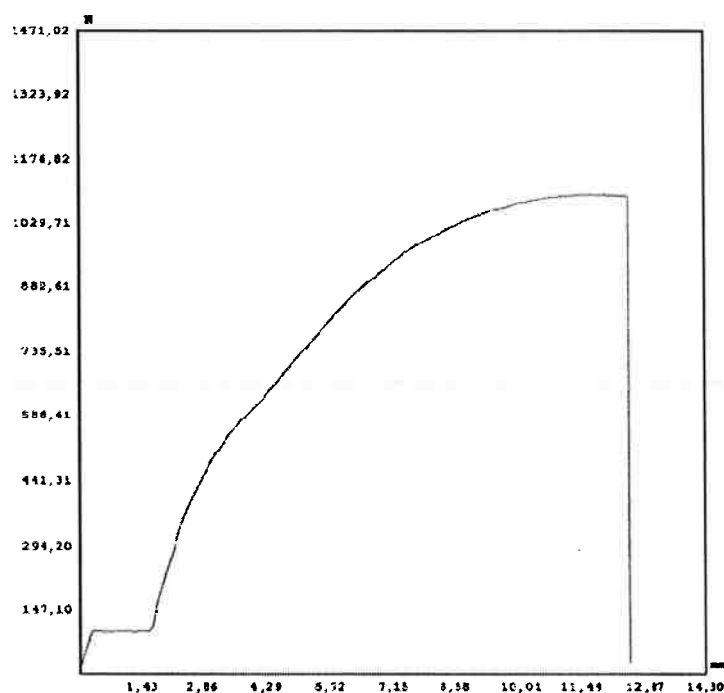


Gráfico 5: Tensão versus deformação do ensaio de tração de poliéster pura.

Id. Amostras	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa	ALONGAMENTO %	ALONG. LINEAR CARGA MÁXIMA mm	MÓDULO DE ELASTICIDADE MPa
PUR00	1036,47	25,95	20,90	11,67	343,78

De acordo com o gráfico é importante notar-se que o comportamento da curva de deformação à solicitação de tensão de tração é típico ao de uma resina polimérica em que no momento inicial sob a tensão há um platô que corresponde ao estado de reorientação das cadeias poliméricas em direção a solicitação de esforço à tração cujo estado natural é o novelo randômico. Após esta fase então a deformação é acompanhada de uma elevação abrupta de força aplicada.

### 5.3.2 Teor Ótimo das fibras contínuas em resina

Tabela 9: Valores de propriedades mecânicas à tração com a variação do teor.

Identidade da amostra <sup>a</sup>	Lim. Resistência (MPa) <sup>a</sup>	Alongamento (%) <sup>a</sup>	Mód. de Young (MPa) <sup>a</sup>
T <sub>A</sub> (Puro) <sup>a</sup>	21.50 ± 3.23 <sup>a</sup>	18.96 ± 1.39 <sup>a</sup>	322.49 ± 23.14 <sup>a</sup>
Fibra 5% wt <sup>a</sup>	32.53 ± 13.8 <sup>a</sup>	13.8 ± 1.04 <sup>a</sup>	333.0.3 ± 89.13 <sup>a</sup>
T <sub>CO</sub> (Fibra 15% wt) <sup>a</sup>	31.27 ± 2.43 <sup>a</sup>	6.24 ± 0.75 <sup>a</sup>	1117.12 ± 43.98 <sup>a</sup>
Fibra 25% wt <sup>a</sup>	23.50 ± 0.75 <sup>a</sup>	9.64 ± 1.79 <sup>a</sup>	530 ± 43.39 <sup>a</sup>

Através do ensaio de tração das amostras preparadas, pode ser encontrado o teor crítico das mesmas conforme os valores presentes na tabela acima. Os resultados da tabela mostram evidentemente que a resistência dos compósitos para carregamento de 5% em peso de fibras se apresenta maior que a da matriz. O gradual aumento da capacidade de resistência mecânica com o acréscimo das fibras em peso é observado até que é interrompida esta tendência a partir de um certo ponto de inflexão correspondente a 15%, havendo um decaimento da propriedade.

Com o aumento do teor das fibras lignocelulósicas evidentemente tem-se o aumento da resistência devido a maior interação entre a matriz e fibra, havendo assim, uma distribuição mais uniforme ao longo do corpo da amostra de tensões o que faz resistir mais o compósito. No entanto a partir de um certo ponto ocorre a inversão no comportamento do compósito, não se verificando mais o contínuo crescimento da resistência apesar do montante das fibras adicionadas. A este fenômeno pode ser atribuída a seguinte razão, com o aumento das fibras no compósito a interação entre as fibras passa a ser muito mais expressiva e significativa do que a interação propriamente que se deseja obter, entre a fibra e matriz. Elevando, desde modo, o diâmetro efetivo das fibras, reduz a razão de aspecto das fibras, logo, da mesma forma ocorre a redução do desempenho mecânico.

### 5.3.3 Resultado de tração do compósito com fibras tratadas

Com o propósito de estudar o efeito do tratamento alcalino sobre as fibras e, portanto consequentemente sobre a propriedade mecânica do compósito final, foram preparadas nove amostras, três de cada código TC<sub>1</sub>, TC<sub>2</sub> e TC<sub>3</sub>.

Tabela 10: Medidas obtidas a partir do ensaio mecânico de tração.

Amostras	Lim. Resistência (kgf/mm <sup>2</sup> )	Alongamento (%)	Mód. Elasticidade (kgf/mm <sup>2</sup> )
TC0	3.13 ± 0.24	6.24 ± 0.75	111.71 ± 4.40
TC1	4.23 ± 0.06	7.82 ± 1.07	89.06 ± 15.66
TC2	6.25 ± 0.47	5.52 ± 0.51	141.67 ± 31.85
TC3	4.89 ± 0.02	7.72 ± 1.52	103.24 ± 22.13

#### Tratamento Alcalino 5%

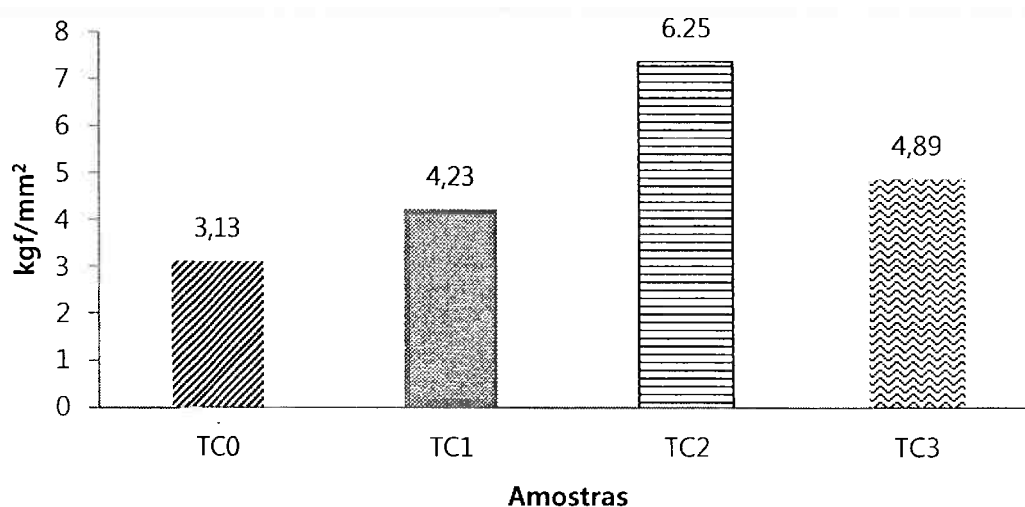


Gráfico 6: Limite de resistência dos corpos com fibras tratadas e não tratada.

De acordo com o gráfico, percebe-se que as fibras tratadas por 5% de solução alcalina para um tempo de tratamento igual a 4 horas respondeu de modo mais eficiente a solicitação de tração. E, em contraste, aquele corpo de prova constituído por fibras não tratadas apresentou-se pior desempenho, evidenciando assim que a mercerização é altamente aconselhável às fibras vegetais.

### 5.3.4 Resultado de tração em nanocompósito com óxido de grafeno



Para estudar o efeito da adição de carga de óxido de grafeno em resina poliéster foi adicionado em quantidades diferentes, tendo assim produzido nanocompósito de 0,1%, 0,5% e 0,9% em massa de óxido de grafeno em um volume de 10 mL de resina.

Tabela 11: Medidas obtidas a partir do ensaio mecânico de tração.

Amostras	Lim. Resistência (kgf/mm <sup>2</sup> )	Alongamento (%)	Mód. Elasticidade (kgf/mm <sup>2</sup> )
TA	2.15	18.96 ± 1.39	32.2 ± 2.31
TO1	2.98	6.90 ± 0.76	66.46 ± 5.85
TO2	2.51	6.71 ± 0.34	64.40 ± 4.28
TO3	1.8	5.74 ± 0.34	52.93 ± 12.67

### Carga de Óxido de Grafeno

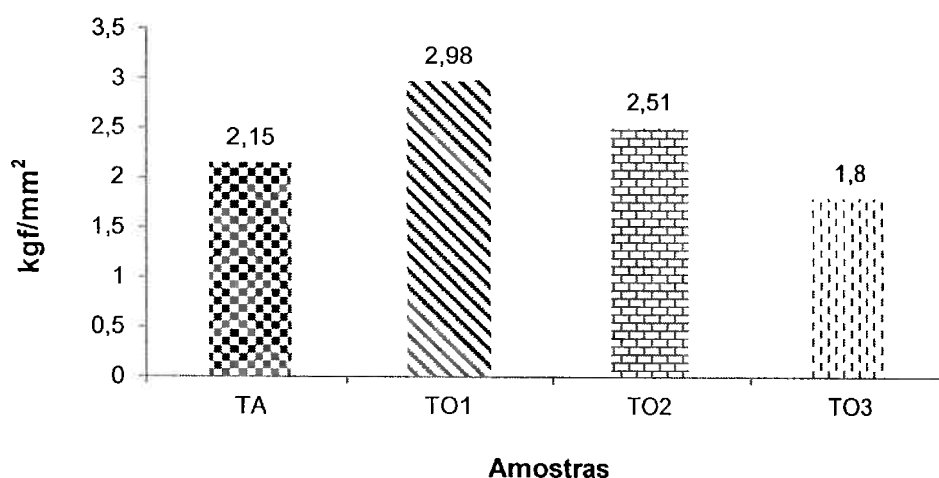


Gráfico 7: Limite de resistência dos corpos de prova variando em quantidade de OG.

Através do gráfico constata-se facilmente de que a concentração da carga sintética mais adequada no experimento foi de 0,1% em massa e acima deste montante do material representa perda do desempenho mecânico o que pode ser justificado pela aglutinação entre as cargas passando a prejudicar uma boa homogeneização, bem como servindo como pontos fragilizantes. Para tanto, quando a adição da carga é de 0,9% apresentou um rendimento pior do que a resina pura.

Tendo assim obtidos resultados do ensaio mecânico a tração para cada tipo de carga, fibras de curauá e óxido de grafeno, fez a combinação das cargas de natureza completamente diferente em relação a sua origem para determinar a possibilidade de efeito sinérgico pela mistura destes componentes.

Então, na sequência foram preparados três corpos de prova com a seguinte composição: resina poliéster, fibras de curauá tratadas com 5% de solução alcalina durante 4 horas em massa de 15% e óxido de grafeno com 0,1% de massa em relação ao volume de 10 mL da resina poliéster.

### 5.3.5 Resultado de tração em nanocompósito híbrido

Compósito Híbrido	Lim. Resistência (kgf/mm <sup>2</sup> )	Alongamento (%)	Mód. Elasticidade (kgf/mm <sup>2</sup> )
TC <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	8.53 ± 0.77	6.87 ± 0.49	219.50 ± 14.16

### Evolução do Limite de Resistência

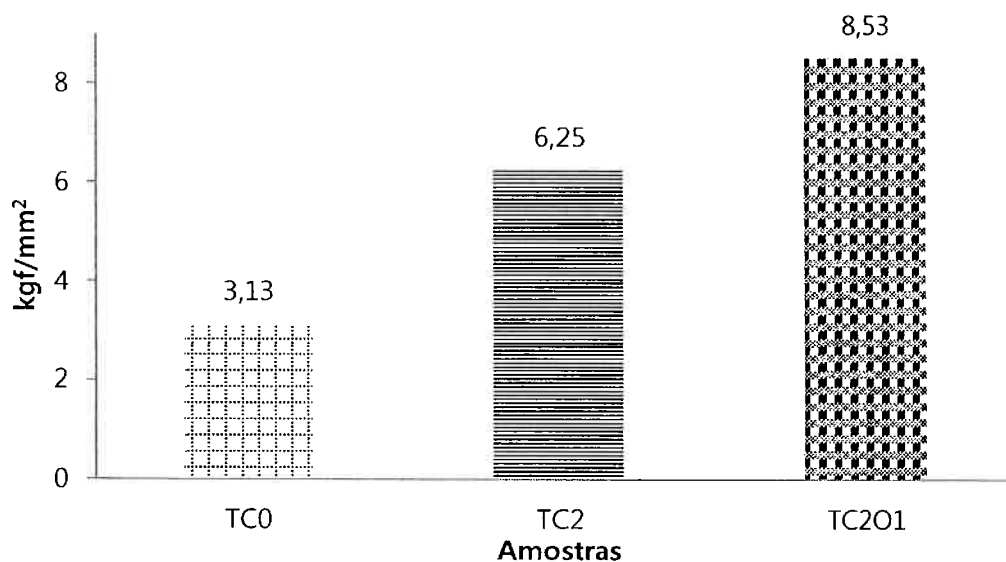


Gráfico 8: Evolução do limite de resistência com adição de cargas na resina.

É evidenciado no gráfico o fato de que o envolvimento de dois tipos de reforço numa mesma matriz polimérica resultou num limite de resistência ainda mais

elevado. Uma razão para isto ocorrer seria que como o óxido de grafeno possui dimensão nanométrica facilmente foi capaz de alocar-se no espaço entre as fibrilas e fibras contribuindo deste modo em um estado de tensão quando sujeito à tração mais bem distribuído. E, adicionalmente foi observado que houve também um aumento significativo do módulo de elasticidade. Não menos importante, comparando-se o alongamento das amostras TC<sub>2</sub> e TC<sub>2</sub>O<sub>1</sub>, não foi observado uma diferença significativa, podendo assim, esse fenômeno um indício do ganho de propriedade da tenacidade, pois o esperado era que alongasse menos devido aumento de rigidez.

## 6. Conclusão

Através dos resultados obtidos foi possível verificar o efeito positivo do tratamento alcalino na fibra lignocelulósica sem perder à vista de que existe uma condição ótima do tratamento para se obter melhor desempenho mecânico. Além disto, a adição do óxido de grafeno mostrou-se positivamente, uma vez que este contribuiu com o aumento do limite de resistência. Da mesma forma, conjectura-se que tenha ocorrido um aumento na tenacidade também devido ao valor pouco alterado do alongamento. Para confirmação da hipótese então seria desejável que aplicasse o ensaio de impacto.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 92–99, 2008.
- [2] MATERIAIS, N. II Dr para toda obra. 2004.

- [3] CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Materials science and engineering: an introduction**. [s.l: s.n.]. v. 94
- [4] ABOT, J. L. et al. Novel carbon nanotube array-reinforced laminated composite materials with higher interlaminar elastic properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 13, p. 2755–2760, 2008.
- [5] JAJAM, K. C.; TIPPUR, H. V. Quasi-static and dynamic fracture behavior of particulate polymer composites: A study of nano- vs. micro-size filler and loading-rate effects. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 8, p. 3467–3481, 2012.
- [6] SANCHEZ, E. M. S. et al. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 194–200, 2010.
- [7] JOHN, M. J.; THOMAS, S. **Biofibres and biocomposites** **Carbohydrate Polymers**, 2008.
- [8] CHEN, H. Chemical composition and structure of natural lignocellulose. In: **Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice**. [s.l: s.n.]. p. 1–511.
- [9] SMOOK, G, A. **Handbook for Pulp and Paper Technologists**. [s.l: s.n.].
- [10] KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J.; NORTHOLT, M. G. Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibers. **Polymer communications**, v. 27, n. 10, p. 290–292, 1986.
- [11] ZUBER, M. et al. Modification of cellulosic fibers by UV-irradiation. Part II: After treatments effects. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, n. 5, p. 743–748, 2012.
- [12] RAMOS, L. D. A.; TONELLI, E. C.; LIMA, A. Influência do estágio CCE na estrutura cristalina de celulose. p. 1–9, [s.d.].
- [13] SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694–1709, 2007.
- [14] BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 24, n. 2, p. 221–274, 1999.
- [15] SPINACÉ, M. A. S. et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47–53, 2009.

- [16] DE OLIVEIRA, F. H.; HELFER, A. L.; AMICO, S. C. **Mechanical behavior of unidirectional curaua fiber and glass fiber composites**. Macromolecular Symposia. **Anais...**2012.
- [17] DE OLIVEIRA, F. H.; HELFER, A. L.; AMICO, S. C. **Mechanical behavior of unidirectional curaua fiber and glass fiber composites**. Macromolecular Symposia. **Anais...**2012.
- [18] OLIVEIRA, P. F. D.; MARQUES, M. D. F. V. Comparison between coconut and curaua, 2013.
- [19] OLIVEIRA, M. M. Quim. Nova,. v. 35, n. 9, p. 1724–1727, 2012.
- [20] HASHIM, M. Y. et al. Mercerization Treatment Parameter Effect on Natural Fiber Reinforced Polymer Matrix Composite: A Brief Review. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 6, n. 8, p. 1638–1644, 2012.
- [21] SAHA, P. et al. Enhancement of tensile strength of lignocellulosic jute fibers by alkali-steam treatment. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3182–3187, 2010.
- [22] MEHL, H. et al. Efeito Da Variação De Parâmetros Reacionais Na Preparação De Grafeno Via Oxidação E Redução Do Grafite the Effect of Variation of Reactional Parameters in the Preparation of Graphene By Oxidation and Reduction of. **Quim. Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.
- [23] ASTM. ASTM D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. **ASTM Standards**, n. January, p. 1–15, 2004.
- [24] TAIPINA, M. D. O. Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície. p. 1–89, 2012.
- [25] LIGNO-CELULÓSICAS, F. Revisão Bibliográfica. [s.d.].
- [26] BENINE K. C. Benine, K.C Voorwald, H. J C Cioffi, M. O H. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibra lignocelulósica: HIPS/ fibra da casca do coco verde e bagaco de cana de açúcar**, p. 125pg, 2011.
- [27] LENGOWSKI, E. C. et al. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 41, n. 98, p. 185–194, 2013.