Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais.

Rosana Vilarim da Silva

Tese apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dirceu Spinelli

São Carlos – 2003

Aos meus pais, Manoel e Severina, irmãos e amigos pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Meu maior agradecimento aos professores Dr. Dirceu Spinelli e Dr. Waldek Wladimir Bose Filho pela orientação, amizade e confiança durante os anos de convívio.

Ao Prof. Dr. Gilberto Oriovaldo Chierice, ao pesquisador Dr. Salvador Claro Neto e ao Toninho, ambos do GQATP-IQSC, pelo fornecimento da resina, por permitir a utilização dos equipamentos do seu laboratório e pelas indispensáveis sugestões na utilização da resina.

Ao Prof. Dr. Elias Hage Jr. por permitir a utilização dos equipamentos de DMTA e de ensaios mecânicos e ao amigo Nelson pela ajuda na realização dos ensaios de DMTA.

Às indústrias LWARCEL - Celulose e papel Ltda e Diniz S/A - Fábrica de vassouras e capachos, que doaram as fibras de sisal e coco, respectivamente.

Aos amigos Neilor, Geraldo e Volnei do Departamento de Engenharia Mecânica pela amizade e grande ajuda no início da realização deste trabalho.

Ao amigo Douglas de Brito e ao Prof. Dr. Sergio Campana do IQSC pela realização de experimentos de análises térmicas.

À Sandra Patrícia pelas sugestões na realização do tratamento das fibras.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, Tico, Silvano, João, Pedro e Alberto pela ajuda na realização do trabalho experimental.

Às secretárias, Regina, Ana, Eliete e Lúcia pelos serviços prestados.

Às bibliotecárias Eleninha e Elenise pelos serviços prestados.

Aos amigos e companheiros de trabalho, Ricardo, Heloisa, Cassius, Marcelo, Falcão, Nei e Omar pela amizade e auxílio.

Aos alunos de iniciação científica Carlos, Leandro e Guilherme pela grande ajuda nas últimas etapas do trabalho.

Ao amigo André Paschoal pela ajuda na fotografia dos corpos de prova e equipamentos.

Ao amigo Marcelo Ueki do Dema-UFSCar pela amizade e sugestões no trabalho.

Aos amigos Helaine, Ingrid, Lucineide e André Itman pela paciência e grande amizade.

À FAPESP, processo 98/13405-7, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

PUBLICAÇÕES	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Materiais Compósitos	3
2.1.1 Definição e Classificação	3
2.1.2 Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras	4
2.1.3 Moldagem por Compressão	5
2.1.4 Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliméricos e Ensaios Normalizados.	6
2.2 Fratura em Polímeros e Compósitos	9
2.2.1 Introdução	9
2.2.2 Mecânica da Fratura Aplicada aos Polímeros	10
2.2.3 Fratura em Compósitos	14
2.2.3.1 Tenacidade à Fratura de Compósitos	16
2.3 Resinas Poliuretano	20
2.3.1 Histórico e Aplicações	20
2.3.2 Reação de Polimerização	21
2.4 Fibras Vegetais	22
2.4.1 A Fibra de Sisal	27
2.4.2 A Fibra de Coco	29
2.4.3 Métodos de Modificação Superficial das Fibras Vegetais	31
2.4.4. Efeito do Tratamento Alcalino nas Fibras Vegetais	34
2.5 Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Vegetais	36
2.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	41
3. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
3.1 Materiais	45
3.1.1 Resina Poliuretano	45
3.1.2 Fibras de Sisal e Coco	45
3.1.3 Reagentes	47
3.2 Procedimento Experimental	48
3.2.1 Tratamento Alcalino das Fibras de Sisal e Coco	48
3.2.2 Moldagem dos Corpos de Prova de Resina Poliuretano	48
3.2.3 Moldagem dos Compósitos	49
3.2.4 Ensaios de Tração e Flexão	52
3.2.5 Tenacidade à Fratura	53
3.2.5.1 Confecção dos Corpos de Prova	53
3.2.5.2 Ensaio de Tenacidade à Fratura da Resina Poliuretano	54
3.2.5.3 Ensaio de Tenacidade à Fratura dos Compósitos	56
3.2.6 Ensaio de Impacto Charpy	56
3.2.7 Ensaio de Absorção d'água	57
3.2.8 Análise Térmica Dinâmico Mecânica	57

3.2.9 <i>Análise da Superfície de Fratura dos Corpos de Prova</i>	57
3.2.10 <i>Determinação da Fração Volumétrica</i>	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 <i>Tratamento Alcalino das Fibras de Sisal e Coco</i>	59
4.2 <i>Propriedades Mecânicas em Tração</i>	64
4.3 <i>Propriedades Mecânicas em Flexão</i>	79
4.4 <i>Tenacidade à Fratura</i>	85
4.4.1 <i>Tenacidade à Fratura da Resina Poliuretano</i>	85
4.4.1.1 <i>Morfologia da Superfície de Fratura</i>	88
4.4.2 <i>Tenacidade à Fratura dos Compósitos</i>	91
4.5 <i>Resistência ao Impacto</i>	107
4.6 <i>Absorção d'água</i>	114
4.7 <i>Análise Térmica Dinâmico Mecânica</i>	119
5. CONCLUSÕES	126
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	129
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

PUBLICAÇÕES

SILVA, R. V.; BOSE FILHO, W. W.; SPINELLI, D. Análise Térmica Dinâmica Mecânica de um Compósito Derivado da Biomassa. IN: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Natal -RN, 2002.

SILVA, R. V.; BOSE FILHO, W. W.; SPINELLI, D. Composites based on Polyurethane Resin Derived from Castor Oil and Sisal Weave and Short Fiber. IN: EIGHTEENTH ANNUAL MEETING OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY (PPS-18), Guimarães, Portugal, 2002.

SILVA, R. V.; BOSE FILHO, W. W.; SPINELLI, D. Sisal Weave-Polyurethane Composite: Mechanical and Dynamical Properties. In: FOURTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, São Pedro – SP, 2002.

SILVA, R. V.; BOSE FILHO, W. W.; SPINELLI, D. Influência do Tratamento Alcalino na Resistência ao Impacto do Compósito Sisal/Poliuretano. In: V SIMPÓSIO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, São Carlos – SP, 2002.

SILVA, R. V. et al. Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona – Tenacidade à Fratura e Morfologia da Superfície de Fratura. In: IV SIMPÓSIO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, São Carlos – SP, 2001.

SILVA, R. V. et al. Comportamento Mecânico do Compósito Sisal/Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona. In: IV XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, São Pedro - SP, 2000.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismos de falha em materiais compósitos (Anderson, 1995).	15
Figura 2 – Constituição estrutural de uma fibra vegetal (Rong et al., 2001).	25
Figura 3 – Estrutura da celobiose, unidade repetitiva da celulose (Fengel; Wegener, 1989).	26
Figura 4 – Foto de uma plantação de sisal (EMBRAPA – CNPA, 1997).	27
Figura 5 – Seção transversal do fruto do coqueiro (Cempre - Compromisso Empresarial para Reciclagem, 1998).	30
Figura 6 – Foto de um Mercedes classe E com os componentes interiores que utilizam fibras naturais (Suddell, 2002).	38
Figura 7 - Relação entre os vários parâmetros utilizados para expressar os resultados de uma medida dinâmico mecânica (Murayama, 1978).	42
Figura 8 - Fibras de sisal e coco nas suas diferentes formas. (a) bobina de fios de sisal, (b) fibras curtas de sisal, (c) tecido de sisal, (d) fibras curtas de coco, (e) fibras de coco penteadas.	46
Figura 9 – Prensa, estufa e bomba de vácuo utilizadas na fabricação dos compósitos.	50
Figura 10 – (a) aspecto geral e (b) desenho esquemático do molde utilizado na fabricação dos compósitos.	50
Figura 11 – Canaleta e alinhadores utilizados na moldagem dos compósitos com fios de sisal unidirecionais.	51
Figura 12 - Dimensões e geometria dos corpos de prova para o ensaio de tração (a) e flexão (b). Obs: Dimensões em milímetros.	52
Figura 13 – (a) Dimensões do corpo de prova do tipo compacto (CT). (b) Detalhe do entalhe e da pré-trinca, feita com uma lâmina de aço, em um corpo de prova de resina poliuretano.	54
Figura 14 – Montagem do extensômetro no corpo de prova do tipo CT.	55
Figura 15 – Superfície de uma fibra de sisal sem tratamento. Em (a), as marcas transversais decorrem das células de parênquema que envolvem a fibra. Em (b), imperfeições e resíduos da folha são observados.	60
Figura 16 – Superfície de uma fibra de sisal tratada em solução de NaOH (10%) por 1h. Em (a) algumas marcas das células de parênquema são ainda visíveis. Em (b) é possível visualizar as fibrilas que formam a fibra.	60
Figura 17 – (a) Superfície de uma fibra de coco sem tratamento. (b) Superfície de uma fibra de coco tratada em solução de NaOH (10%) por 1h.	61
Figura 18 – (a) Superfície de uma fibra de coco tratada em solução de NaOH (10%) por 24h. (b) Seção transversal de uma fibra de coco tratada em solução de NaOH (10%) por 24h (imagem obtida da superfície de fratura do compósito coco/PU ensaiado em tração). A seta indica o lumen.	62

Figura 19 – Curvas da força em função do deslocamento obtidas nos ensaios de tração, para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco não tratadas (NT), e tratadas (T), em solução de NaOH (10%). V_{ff} refere-se a fração volumétrica de fibras..... 64

Figura 20 - Curvas da força em função do deslocamento obtidas nos ensaios de tração, para o poliuretano e compósitos com reforço de sisal de diferentes geometrias. NT- Não tratado, T - tratado em solução de NaOH (10%). V_{ff} refere-se a fração volumétrica de fibras. 65

Figura 21 – Gráficos da resistência à tração (a), módulo de elasticidade (b), e alongamento total (c), do poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco não tratadas e tratadas em solução de NaOH (10%). 66

Figura 22 - Gráficos da resistência à tração (a), módulo de elasticidade (b), e alongamento total (c), do poliuretano e compósitos com reforço de sisal de diferentes geometrias. 68

Figura 23 - Morfologia de fratura dos corpos de prova de tração de compósitos com fibras curtas de sisal não tratadas, (a), e tratadas em solução de NaOH (10%), (b). Em (a) as setas pretas indicam o mecanismo de extração de fibras, em (b) mostram fibras fraturadas sem a ocorrência de extração. A seta branca indica uma bolha. 71

Figura 24 - Morfologia de fratura dos corpos de prova de tração de compósitos com fibras curtas de coco tratadas em solução de NaOH (10%). Em (a) vê-se várias fibras com boa aderência na interface e sem a ocorrência de extração, em (b) têm-se a indicação de extração de fibras e fraca adesão na interface..... 72

Figura 25 - Morfologia de fratura dos corpos de prova de tração dos compósitos com tecido. (a) Compósito com tecido tratado. (b) Compósito com tecido não tratado. 75

Figura 26 - Gráficos da resistência à flexão (a), e do módulo de elasticidade em flexão (b), do poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco não tratadas e tratadas em solução de NaOH (10%). 80

Figura 27 - Gráficos da resistência à flexão (a), e do módulo de elasticidade em flexão (b), do poliuretano e compósitos com reforço de sisal de diferentes geometrias. 81

Figura 28 - Curvas da força em função do deslocamento obtidas no ensaio de tenacidade à fratura, para as duas velocidades de carregamento utilizadas. 85

Figura 29 - Curvas J-R para a resina poliuretano nas duas velocidades de carregamento utilizadas. 86

Figura 30 – Foto das superfícies de fratura de corpos de prova de resina poliuretano, ensaiados com velocidades de carregamento de 0,5mm/min (a e b) e 1mm/min (c). As regiões I, II e III correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca e propagação estável da trinca (Δa), respectivamente..... 88

Figura 31 – (a) Superfície de fratura de um corpo de prova ensaiado com velocidade de carregamento de 0,5mm/min. (b) Ampliação da área de início de propagação da trinca. A direção de propagação da trinca é indicada pela seta. I, II e III indicam as regiões de pré-trinca, propagação estável e fratura final em nitrogênio líquido..... 90

Figura 32 – (a) Superfície de fratura de um corpo de prova ensaiado com velocidade de carregamento de 1mm/min. (b) Ampliação da área de início de propagação da trinca. A direção de propagação da trinca é indicada pela seta. I e II indicam as regiões de pré-trinca e propagação estável da trinca. 90

Figura 33 – Corpos de prova do tipo CT, após o ensaio de tenacidade. (a) compósito com fibras curtas de sisal não tratadas, (b) compósito com fibras curtas de coco não tratadas, (c) compósito com tecido de sisal não tratado. 92

Figura 34 – Superfície de fratura dos corpos de prova do tipo CT fraturados em nitrogênio líquido. As fotos (a), (b) e (c) são de compósitos com fibras curtas de sisal, fibras curtas de coco e tecido de sisal não tratados, respectivamente. As fotos (d), (e) e (f) são dos mesmos tipos de compósitos com fibras tratadas em solução de NaOH (10%). A seta indica a direção de crescimento da trinca e a linha pontilhada delimita a região da pré-trinca. 93

Figura 35 – Curvas da força em função do deslocamento obtidas dos ensaios de tenacidade, com velocidade de carregamento de 0,5mm/min, para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco. NT - Não tratadas, T - Tratadas em solução de NaOH (10%). 94

Figura 36 - Curvas da força em função do deslocamento obtidas dos ensaios de tenacidade, com velocidades de carregamento de 0,5 e 1,0 mm/min, para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco não tratadas (NT). 94

Figura 37 – Curvas da força em função do deslocamento obtidas dos ensaios de tenacidade com velocidade de carregamento de 0,5mm/min, para os compósitos com tecido de sisal não tratados, (NT) e tratados, (T), em solução de NaOH (10%). O número de camadas de tecido utilizados na moldagem dos compósitos é indicado na legenda. 95

Figura 38 – Influência do tratamento alcalino na *Rigidez* (a), e na tenacidade, *G-Pmáx* (b), para os compósitos ensaiados com velocidade de carregamento de 0,5mm/min. A fração volumétrica de reforço dos compósitos com tecido é indicada nas colunas do gráfico correspondente. 97

Figura 39 - Superfície de fratura mostrando a região de propagação estável da trinca em compósitos com fibras curtas de sisal não tratadas, (a), e tratadas, (b), em solução de NaOH (10%). 100

Figura 40 - Superfície de fratura mostrando a região de propagação estável da trinca em compósitos com tecido de sisal não tratado (a) e tratado em solução de NaOH (10%). 101

Figura 41 - Superfície de fratura mostrando a região de propagação estável da trinca em compósitos com fibras de coco não tratadas. (a) Visão geral da fratura. (b) detalhe da interface entre fibra e matriz. 102

Figura 42 - Superfície de fratura mostrando a região de propagação estável da trinca em compósitos com fibras de coco tratadas em solução de NaOH (10%) por 24h. (a) Visão geral da fratura. (b) detalhe da interface entre fibra e matriz com a indicação de desfibrilação (setas). 103

Figura 43 – Influência da velocidade de carregamento na *Rigidez* (a) e na taxa de liberação de energia na carga máxima, *G-Pmáx* (b), para os compósitos com fibras não tratadas. Os números entre parênteses no gráfico dos compósitos com tecido correspondem ao número de camadas utilizadas na moldagem dos compósitos. 105

Figura 44 – Resistência ao Impacto do poliuretano e compósitos. A linha horizontal que cruza os gráficos corresponde ao resultado da resina poliuretano sem reforçamento. 108

Figura 45 – Corpos de prova Charpy após os ensaios de impacto. (a) compósitos com fibras curtas de sisal, (b) compósitos com fibras curtas de coco e (c) compósitos com tecido de sisal. NT – Fibras não tratadas, T – Fibras tratadas. 110

Figura 46 - Superfície de fratura de corpos de prova Charpy com fibras curtas de sisal não tratadas, (a) e tratadas, (b), em solução de NaOH (10%). 111

Figura 47 - Percentual de água absorvida em função do tempo de imersão para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal. Os percentuais de fração volumétrica e condição da fibra, não tratada ou tratada em solução de NaOH (10%), são indicados na legenda.	114
Figura 48 - Percentual de água absorvida em função do tempo de imersão para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de coco. Os percentuais de fração volumétrica e condição da fibra, não tratada ou tratada em solução de NaOH (10%), são indicados na legenda.	115
Figura 49 - Percentual de água absorvida em função do tempo de imersão para o poliuretano e compósitos com fibras de sisal de diferentes geometrias. Os percentuais de fração volumétrica e condição da fibra, não tratada ou tratada em solução de NaOH (10%), são indicados na legenda.	115
Figura 50 – (a) Módulo de armazenamento, (b) Módulo de perda e (c) $\tan\delta$, em função da temperatura, para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco. Os compósitos são identificados pela fração volumétrica e condição da fibra, não tratada (NT) ou tratada (T).	120
Figura 51 - (a) Módulo de armazenamento, (b) Módulo de perda e (c) $\tan\delta$, em função da temperatura, para o poliuretano e compósitos com reforço de sisal de diferentes geometrias. Os compósitos são identificados pela fração volumétrica e condição da fibra, não tratada (NT) ou tratada (T).	121

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Propriedades mecânicas e características de fibras vegetais e fibras convencionais de reforçamento (Mohanty et al., 2000), (Bledzki; Gassan, 1999), (Baley et al., 1997).....	24
Tabela II – Composição química provável de algumas fibras vegetais (% em peso) (Bledzki; Gassan, 1999), (Bisanda; Ansell, 1992).	24
Tabela III – Resultados do ensaio de tração das fibras de sisal e coco tratadas e não tratadas.	63
Tabela IV – Resultados do ensaio de tração dos fios tratados e não tratados.....	75
Tabela V - Resumo das propriedades mecânicas dos compósitos em estudo e de alguns compósitos poliméricos com fibras naturais encontrados na literatura.....	78
Tabela VI – Temperatura de transição vítrea, T_g , pico de $\tan \delta$ e módulo de armazenamento, E' , à temperatura ambiente, para o poliuretano e compósitos. Os compósitos são identificados pela fração volumétrica e condição da fibra, não tratada (NT) ou tratada (T).	119

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ABS – Estireno butadieno acrilonitrila
ASTM - American Society for Testing Materials
CT – Compact tension
CTDIC – Uretano derivado do cardanol
DCB - Double Cantilever Beam
DMTA – Análise Térmica Dinâmico Mecânica
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
EWF - Trabalho Essencial de Fratura.
GQATP – Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros
 L_0 – Comprimento inicial para a medida do alongamento total no ensaio de tração
LDPE – Polietileno de baixa densidade
MAN – Anidrido maleico
MDI - difenilmetano diisocianato
MFEL - Mecânica da Fratura Elástica Linear
MFEP - Mecânica da Fratura Elasto-Plástica
NaOH – Hidróxido de sódio
NT – Fibras não tratadas
OH – Grupo hidroxila
PEEK – Polietereeter cetona
PU - Poliuretano
PVC – Poli (Cloro de vinila)
T – Fibras tratadas em solução de NaOH
TDI – Tolueno di-isocianato
 T_g – Temperatura de transição vítrea
UD – Unidirecional
VFE - Variação da Flexibilidade Elástica
J-R - Curva de resistência ao trincamento dúctil tendo como parâmetro de tenacidade a Integral-J da MFEP
N - Número de ciclos de carregamento aplicado a um componente
P – Carga genérica aplicada a um corpo
 $P_{m\acute{a}x}$ - Carga máxima atingida durante ensaios mecânicos de tração e tenacidade
S – Tensão cíclica aplicada a um componente
U - Área (energia) sob a curva da Força em função do Deslocamento
V – Deslocamento da abertura da trinca medido por um extensômetro

LISTA DE SÍMBOLOS

- ν - Coeficiente de Poisson
- Δ - Deslocamento
- δ - Deslocamento medido na abertura da trinca
- ϕ - Função de a/W
- $\Delta a_{\text{máx}}$ - Propagação máxima da trinca
- σ_y - Valor médio entre o limite de escoamento e o limite de resistência
- a - Comprimento de trinca
- a_i - Comprimento inicial da trinca
- a_c - Comprimento crítico de trinca
- a_o - Comprimento inicial da trinca
- B - Espessura do corpo de prova
- b_o - Ligamento original do corpo de prova
- E - Módulo de elasticidade em tração monotônica
- E'' - Módulo de perda
- E' - Módulo de armazenamento
- $f(a/W)$ - Função flexibilidade elástica
- G - Taxa de liberação de energia ou taxa de alívio de energia
- G_{IC} - Taxa de liberação de energia crítica no modo I de carregamento
- G_{IIc} - Taxa de liberação de energia crítica no modo II de carregamento
- $G-P_{\text{máx}}$ - Tenacidade á fratura medida na carga máxima
- J - Integral-J
- J_{IC} - Valor J de iniciação no modo I de carregamento em deformação plana
- $J_{\text{máx}}$ - Valor máximo de J em uma curva J-R
- K - Fator de intensidade de tensão
- K_{IC} - Tenacidade à fratura sob deformação plana
- $\tan \delta$ - fator de dissipação de energia ou tangente de perda
- V_f - Volume de fibras
- V_{ff} - Fração volumétrica de fibras
- V_{fm} - Fração volumétrica da matriz
- V_m - Volume da matriz
- W - Largura do corpo de prova

RESUMO

O novo paradigma de se preservar o meio ambiente e de se utilizar produtos naturais vem contribuindo para um maior interesse na utilização de materiais derivados da biomassa. Neste sentido, os compósitos poliméricos com fibras vegetais surgem como uma boa alternativa no campo dos materiais para aplicações de engenharia. Os principais objetivos deste trabalho foram o processamento e a caracterização do compósito formado por uma resina poliuretano derivada do óleo de mamona e fibras de sisal e coco. O processamento foi realizado utilizando-se a técnica de moldagem por compressão. As fibras foram utilizadas em diferentes formas como fibras curtas, fibras longas, tecido e fios contínuos. A caracterização foi realizada através dos seguintes ensaios: tração, flexão, impacto, tenacidade à fratura, absorção d'água e DMTA. Foi também avaliado o efeito do tratamento com hidróxido de sódio (10%), nas fibras de sisal e coco, nas análises realizadas. O resultados mostraram que o desempenho dos compósitos com fibras de coco foi inferior aos compósitos com fibras de sisal, e mesmo ao poliuretano. Nos ensaios de tração e flexão, as fibras longas de sisal apresentaram o melhor efeito de reforçamento, seguido dos fios contínuos, fibras curtas e tecido. Nos ensaios de impacto e tenacidade à fratura, o melhor desempenho foi dos compósitos com tecido de sisal. O efeito do tratamento alcalino variou em função do tipo de ensaio e da geometria do reforço. Nos ensaios de tração e flexão, o seu efeito foi positivo para os compósitos com fibras longas e curtas, e negativo para os compósitos com tecido e fios, devido à deterioração da estrutura dos fios. Nos ensaios de tenacidade e impacto foi prejudicial, pois ao melhorar a aderência na interface, reduziu os principais mecanismos de absorção de energia, que são, a extração de fibras e o descolamento na interface. Com relação às medidas de absorção d'água,

foi observado aumento no nível de absorção dos compósitos com o aumento da fração volumétrica de fibras. O máximo percentual de absorção foi de 17%, para os compósitos com fibras curtas de coco não tratadas. Este percentual diminuiu com o tratamento alcalino das fibras. Na análise térmica dinâmico mecânica, de uma forma geral, os compósitos mostraram acréscimo do módulo de armazenamento e decréscimo do amortecimento e da temperatura de transição vítrea, T_g , em relação ao poliuretano. Este comportamento foi proporcional ao aumento da fração volumétrica de fibras.

ABSTRACT

The new paradigm in preserving the environment and the use of natural products has contributed to increase the interest in the development and use of derived biomass materials. In this sense, the polymeric composites with natural fibers appear to be a good alternative for engineering applications. The main targets of this work were the processing and characterization of composites obtained by a polyurethane resin derived from castor oil and sisal and coir fibers. The compression moulding technique was used to process the composite. The fibers were employed in different forms such as: short fibers, long fibers, biaxial weave and continuous yarns. Tension, bend, impact, fracture toughness, water absorption and DMTA tests were used to characterize the composites. The sodium hydroxide (10%) treatment effect on the sisal and coir fibers was also evaluated. The results showed, in general, that the coir fibers composites performance were inferior to the sisal fibers composites, and even to the polyurethane matrix. Under tension and bending conditions, the long sisal fibers presented the best reinforcement effect, followed by the continuous yarns, short fibers, and the biaxial weave. Under impact and fracture toughness tests, the best performance was enhanced by sisal weave composites. The alkaline treatment effect varied in accordance with test type and reinforcement geometry. In tension and bending tests, its effect was positive for composites with short and long fibers and negative for composites with weave and yarns. This was due to deterioration of the yarn structure. In the impact and toughness tests, the alkaline treatment effect was harmful, because when adherence is improved at the interface, the main energy absorption mechanisms are reduced, that mean, the fibers are pulled out and interface is debonded. Water absorption measurements showed an increase in the absorption level for the composites with higher volumetric fraction of fibers. The maximum water absorption was 17% for composites with non-treated coir short fibers. This percentage decreased for composites with treated

fibers. In the dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) the composites showed an increased storage modulus and a decreased glass transition temperature, T_g , when compared to polyurethane matrix. This behaviour was proportional to the increase of the fibers volumetric fraction.

1. INTRODUÇÃO

Compósitos formados por matrizes poliméricas e fibras vegetais constituem, na atualidade, uma das maiores áreas de interesse na pesquisa de materiais compósitos. Este interesse surgiu com mais intensidade no início da década de 90 devido às exigências das autoridades legislativas quanto ao uso e destino final de fibras sintéticas e resinas derivadas do petróleo e a maior conscientização dos consumidores, da necessidade de preservação do ambiente e de fontes naturais.

Quando fibras vegetais são associadas com resinas derivadas de óleos vegetais forma-se uma classe especial de materiais chamada de “oko-composite”, isto é, um compósito formado por materiais derivados de fontes renováveis. Se o polímero utilizado for biodegradável tem-se o chamado “bio-composite” ou compósito biodegradável. Neste caso, além de biodegradável, o polímero é também, geralmente, derivado da biomassa (Schuh; Gayer¹, 1997).

A fibra de sisal mostra-se promissora no desenvolvimento de materiais compósitos devido ao seu baixo custo, boas propriedades mecânicas e disponibilidade no mercado. O incentivo ao seu uso é fundamental para o desenvolvimento das regiões de onde estas fibras são originárias, geralmente regiões subdesenvolvidas, como ocorre no Brasil que é o maior produtor mundial das fibras de sisal (FAO², 2002).

1 Schuh, T.; Gayer, U. Automotive Applications of Natural Fiber Composites. In: LEÃO, A.; CARVALHO F.X., FROLLINI, E., eds. Lignocellulosics-Plastics Composites. São Paulo, USP/UNESP, 1997.

2 FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). Agriculture statistical database. <http://apps.fao.org> (acesso em 09/2002).

A inerente natureza rica em hidroxilas das fibras vegetais sugere que elas são particularmente úteis em sistemas termorrígidos, tal como o poliuretano, onde o grupo hidroxila das fibras pode reagir com o grupo isocianato do poliuretano. Poliuretanos são polímeros muito versáteis que, pela escolha adequada dos seus elementos, podem ser preparados como um termoplástico, termorrígido, elastômero, espuma rígida ou adesivo. Pode ser derivado tanto do petróleo como de óleos vegetais, o que o torna um grande atrativo no ramo dos chamados “oko-composites”.

Com a crescente preocupação mundial com o meio ambiente, a utilização de recursos materiais renováveis, os quais não agredem o meio ambiente e representam uma fonte alternativa de grande potencial econômico, tornou-se vital para a sobrevivência das indústrias em um mercado globalizado e competitivo. O presente estudo se encaixa muito bem dentro desta tendência, pois faz uso de recursos renováveis como matérias-primas para a formação do compósito, isto é, o óleo de mamona na síntese da resina poliuretano e as fibras vegetais de sisal e coco. No intuito de desenvolver um material de fácil processamento e baixo custo foram utilizadas além das fibras, denominadas de fibras técnicas, tecido e fios de sisal. O desenvolvimento do processo de fabricação e a caracterização deste compósito são fundamentais para a sua introdução como material de engenharia, com grande potencial de aplicação na indústria automotiva.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um compósito formado por uma resina poliuretano derivada do óleo de mamona e fibras de sisal e coco. Foram avaliadas as propriedades mecânicas de tração, flexão, impacto e tenacidade à fratura, propriedades térmicas (Análise Térmica Dinâmico Mecânica) e níveis de absorção d'água. Também foram avaliadas a influência da geometria do reforço e do tratamento alcalino, aplicado às fibras de sisal e coco.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Materiais Compósitos*

2.1.1 *Definição e Classificação*

Segundo a norma ASTM D3878-95, compósito é uma substância consistindo de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material de engenharia útil com certas propriedades que não se encontram nos materiais isoladamente. A denominação destes materiais é bastante diversificada, podendo ser tratados na literatura como: compostos, conjugados ou compósitos (Mano, 1991).

Os compósitos podem surgir de combinações entre metais, cerâmicas e polímeros. As possíveis combinações são condicionadas às condições de processamento e às prováveis incompatibilidades entre os componentes. Compósitos para aplicações estruturais geralmente utilizam fibras, sintéticas ou naturais, como agentes de reforçamento. As fibras podem ser contínuas ou descontínuas, alinhadas ou com distribuição aleatória, podendo ser obtidas em uma variedade de formas, como mantas e preformas têxteis de diferentes arquiteturas. Como componente matricial, os polímeros são os materiais mais utilizados devido à sua leveza e fácil moldagem. Em relação ao peso, os materiais compósitos poliméricos apresentam propriedades mecânicas específicas que podem exceder consideravelmente às dos metais.

2.1.2 Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras

Os compósitos poliméricos reforçados por fibras contínuas constituem os de melhor performance mecânica. Diferente dos compósitos reforçados por fibras descontínuas, que apresentam um comportamento isotrópico em uma escala macroscópica, apresentam propriedades mecânicas ortotrópicas que conduzem a mecanismos de falha específicos. Apresentam alta resistência e rigidez na direção das fibras, porém, um baixo desempenho na direção transversal às mesmas, e neste caso a resistência e a rigidez são controladas pelas propriedades da matriz. Para carregamentos biaxiais são geralmente utilizados compósitos laminados, formados pela união de várias lâminas com diferentes orientações. O desempenho destes materiais depende do tipo de fibra e matriz, volume de fibra e sequência de empilhamento das lâminas. Os fundamentos da teoria de laminados já estão bem compreendidos e estabelecidos (Hyer, 1989).

Embora possuam propriedades mecânicas inferiores quando comparados aos compósitos com fibras contínuas, os compósitos com fibras descontínuas oferecem maior facilidade de processamento a um menor custo. Nos compósitos com fibras descontínuas o carregamento na fibra é função de seu comprimento e geralmente segue a distribuição de Weibull. Os extremos das fibras são geralmente pontos concentradores de tensões, que induzem tensões cisalhantes na interface. Assim como o comprimento das fibras, a sua orientação é de igual importância e depende essencialmente do processo de fabricação. As propriedades mecânicas variam consideravelmente de acordo com a mudança na distribuição de orientação das fibras.

A interface fibra/matriz é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço e suas propriedades são específicas

para cada sistema fibra/matriz. Existem métodos experimentais, não normatizados, para se determinar a resistência interfacial (Silva; Al-Qureshi, 1999), (Hsueh, 1995).

2.1.3 Moldagem por Compressão

A escolha do processo de fabricação está fortemente ligada às características da matriz, principalmente à temperatura de trabalho. A técnica de moldagem por compressão aplica-se a polímeros termoplásticos ou termorrígidos. No entanto, a maioria das aplicações atuais destina-se a polímeros termorrígidos. De fato, a moldagem por compressão é o método mais comum de processamento de polímeros termorrígidos. Neste método, o material (fibras e resina) é colocado dentro do molde que é subsequenteiramente fechado e mantido a alta pressão. Geralmente o molde é aquecido para iniciar a reação de cura da resina.

A técnica de moldagem por compressão garante alto volume de produção e compósitos com alta qualidade superficial, além de permitir o uso de reforços com diferentes geometrias. Os fatores básicos que influenciam no método são: a taxa de aquecimento do molde, a taxa de compressão, o tempo de gel da resina e o tempo para a desmoldagem. Algumas resinas emitem gases durante a cura, o que pode implicar em vazios no produto final. Um outro problema diz respeito ao fluxo da resina dentro do molde, que depende da viscosidade da resina e pode influenciar na orientação das fibras.

Na moldagem de compósitos de alto desempenho utiliza-se um sistema pré-formulado, denominado de SMC (*sheet molding compound*) composto de fibras, resina e aditivos, que podem ser moldados sem preparação adicional (El-Sheikh et al., 1997).

2.1.4 Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliméricos e Ensaios Normalizados.

Até o presente, quase todo o desenvolvimento de materiais compósitos teve como objetivo as aplicações estruturais. Devido à sua complexa microestrutura, estes materiais são de difícil caracterização. Na avaliação das propriedades mecânicas, deve-se levar em conta a complexidade da interação mecânica entre o reforço e a matriz. As propriedades mecânicas de maior interesse são: resistência à tração, compressão, flexão, impacto, fadiga, e abrasão, além do módulo de elasticidade em tração e flexão, dureza e tenacidade à fratura.

No ensaio de tração são determinadas as propriedades de resistência à tração uniaxial, módulo de elasticidade, alongamento e coeficiente de Poisson. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento de ruptura. O alongamento representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento de ruptura. O módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do regime elástico, onde a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. O coeficiente de Poisson é definido como a razão negativa entre a deformação transversal e a correspondente deformação longitudinal de um corpo de prova sob tensão uniaxial, abaixo do limite de proporcionalidade do material. As normas ASTM D638 e D3039 descrevem o ensaio de tração. A norma ASTM D638 é mais abrangente enquanto que a norma ASTM D3039 é indicada para compósitos laminados reforçados com fibras de alto módulo.

No ensaio de flexão as propriedades de interesse são a resistência à flexão e o módulo de elasticidade em flexão. As configurações de carregamento podem ser flexão em três pontos e flexão em quatro pontos. A resistência à flexão representa a tensão máxima desenvolvida nas fibras externas de uma barra sujeita a dobramento, no momento da quebra. O módulo de elasticidade em flexão é

determinado tal como em um ensaio de tração: a razão, dentro do regime elástico, entre a tensão e a deformação. O ensaio de flexão aplica-se a materiais rígidos e é descrito pela norma ASTM D790.

A resistência à compressão, pode ser obtida segundo a norma ASTM D695 e é expressa pela tensão máxima que um material rígido suporta sob compressão longitudinal, antes do colapso.

A resistência à fadiga representa a resistência do material em suportar solicitações cíclicas. O comportamento em fadiga é importante, pois a fratura do material sob carregamento cíclico pode ocorrer em níveis de carga muito menores do que sob carregamento monotônico. Há dois métodos distintos para a medida da resistência à fadiga dos materiais. O primeiro, é a tradicional determinação das curvas S-N, número de ciclos para falhar (N) em função da tensão cíclica (S). O limite de resistência à fadiga é a tensão abaixo da qual o material resiste a um número muito grande de ciclos sem falhar. As normas ASTM D3479 e D6115 descrevem este ensaio. O segundo, é direcionado ao crescimento de trinca por fadiga. A taxa de crescimento de trinca por fadiga (da/dN) é relacionada ao fator de intensidade de tensão (ΔK), através da conhecida equação de Paris, $da/dN=c\Delta K^m$, onde c e m são constantes determinadas experimentalmente. Esta equação é utilizada para estimar o número de ciclos necessários para a propagação de uma trinca com um comprimento inicial, a_i , até um comprimento crítico a_c . Muitos pesquisadores têm aplicado a equação de Paris para compósitos de fibras curtas, que na prática é considerado como material isotrópico (Atodaria et al., 1997).

A resistência ao impacto representa a energia para fraturar um corpo de prova sob impacto. Oferece valores comparativos, mas de grande utilidade no desenvolvimento de materiais. A norma ASTM D256 descreve este ensaio. Em compósitos, a resistência ao impacto depende fortemente da resistência interfacial. A energia absorvida pode ser dividida em energia para iniciação da fratura e

energia para propagação da fratura. Agarwal e Broutman (1990), em experimentos com laminados de fibras de vidro/epóxi e vidro/poliéster, observaram que a energia para a iniciação da fratura aumenta com o aumento da resistência interfacial. No entanto, a resistência ao impacto total (iniciação e propagação) pode ser maximizada com a redução da resistência interfacial. O corpo de prova suporta menos carga durante a propagação, mas absorve mais energia devido à maior deflexão que o corpo de prova pode sustentar e aos mecanismos de falha atuantes, como a delaminação.

A dureza mede a resistência à penetração. A norma ASTM D785 descreve este ensaio para materiais poliméricos. A resistência à abrasão representa a capacidade do material de resistir ao desgaste produzido por fricção. A norma ASTM D1242 descreve a determinação desta propriedade. Os poliuretanos são os materiais poliméricos de maior resistência à abrasão.

Das normas acima citadas, algumas são exclusivas para materiais compósitos, outras são destinadas aos materiais poliméricos, podendo ser adaptadas aos materiais compósitos. As normas exclusivas aos materiais compósitos foram elaboradas, em sua maioria, visando os compósitos tradicionalmente utilizados, com fibras de vidro e carbono. No caso dos compósitos com fibras naturais, estas normas, nem sempre, podem ser diretamente aplicadas.

2.2 Fratura em Polímeros e Compósitos

2.2.1 Introdução

Polímeros e compósitos poliméricos são amplamente utilizados na engenharia, e em todas as aplicações, a ocorrência de fratura é a maior preocupação. Objetivando simplificar e racionalizar os estudos relativos aos fenômenos de fratura, alguns pesquisadores desenvolveram um campo de pesquisa denominado de Mecânica da Fratura. O precursor da idéia foi Griffith em 1920, que estudou a ocorrência de falhas em vidros. No entanto, o maior desenvolvimento nessa área ocorreu com os estudos realizados por Irwin em 1948 e Orowan em 1950, em trabalhos independentes. Desde então muita pesquisa tem sido realizada, e embora a grande maioria seja relativa aos materiais metálicos, muito tem sido feito na área dos materiais cerâmicos e poliméricos.

A mecânica da fratura está dividida em duas grandes áreas: A clássica Mecânica da Fratura Elástica Linear (MFEL) e a Mecânica da Fratura Elasto-plástica (MFEP). Para a MFEL, o parâmetro de medida da tenacidade à fratura é dado pelo fator de intensidade de tensão, K , expresso como uma função da geometria do corpo de prova utilizado e do carregamento aplicado, ou ainda pela taxa de liberação de energia, G . Este conceito é válido para uma classe limitada de problemas, onde corpos de prova trincados apresentam deformação plástica reduzida na ponta da trinca, podendo ser utilizado para caracterizar a fratura frágil nos materiais. Para uma grande faixa de materiais que apresentam alta ductilidade, como a maioria dos polímeros, a ocorrência de intensa deformação plástica nas regiões ao redor da ponta da trinca inviabiliza o uso da análise elástica. Para estes materiais, a análise é feita por meio da MFEP, sendo a Integral-J, neste caso, o parâmetro de medida da tenacidade à fratura. A Integral-J, proposta inicialmente

por Rice em 1968, é uma Integral de contorno utilizada para caracterizar os campos de tensão e deformação na ponta de uma trinca sob condições elasto-plásticas.

2.2.2 Mecânica da Fratura Aplicada aos Polímeros

Se comparado aos metais, o estudo da mecânica da fratura aplicada aos polímeros está ainda no princípio. Devido ao seu comportamento viscoelástico, a metodologia desenvolvida para os metais não poderia ser diretamente aplicada aos polímeros. As análises teóricas que incorporam o comportamento viscoelástico dos polímeros são relativamente recentes e raras são as aplicações práticas destes conceitos (Anderson, 1995). Apesar de algumas controvérsias, os ensaios para a determinação da tenacidade à fratura sob deformação plana, K_{IC} , e da Integral-J têm sido aplicados aos polímeros com notável sucesso (Williams, 1984), (Han et al., 1999). Os procedimentos utilizados nos ensaios são geralmente similares aos aplicados aos metais.

Quando um polímero contendo uma trinca é submetido a algum tipo de carregamento, uma zona plástica é formada na ponta da trinca. Para os polímeros termorrígidos esta zona assemelha-se à zona plástica formada nos metais, sendo a deformação por cisalhamento o mecanismo de escoamento dominante. Para os termoplásticos, o predominante escoamento por “*crazing*” (bandas concentradas de microvazios), produz uma zona de escoamento de tira do tipo Dugdale, na frente da ponta da trinca (Kausch, 1987).

As resinas termorrígidas são tradicionalmente consideradas frágeis, pois assume-se que a alta densidade de ligações cruzadas impedem o fluxo viscoso. No entanto, foi constatado que estes materiais são capazes de considerável deformação plástica altamente localizada na ponta da trinca. Em ensaios de tenacidade à fratura, podem ocorrer mecanismos de embotamento da ponta da

trinca, (*blunting*), e freamento ou mesmo a parada da trinca devido à alta plasticidade. Ambas as propagações estável e instável da trinca podem ser observadas. As resinas epóxi e os poliésteres insaturados são os polímeros termorrígidos mais estudados com relação a tenacidade à fratura (Kausch, 1987).

Os modos de propagação de trinca têm, obviamente, repercussão na morfologia da superfície de fratura. A aparência da superfície de fratura do polímero depende da sua estrutura e das condições de ensaio. Quando a propagação da trinca é estável e contínua, a superfície de fratura é lisa. Típicas linhas de freamento podem ser observadas seguidas por uma região de estrias paralelas à direção do crescimento da trinca. Estas estrias são características da propagação lenta após o freamento da trinca e têm sido observadas em resinas epóxi, poliamidas e fenol-formaldeído (Kausch, 1987). Em termoplásticos que apresentam crescimento de trinca por “*crazing*”, a superfície de fratura é similar àquela observada nos metais que apresentam crescimento estável de trinca pelo coalescimento de microvazios (Anderson, 1995).

Tendo em mente o objetivo do presente trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica referente a utilização da Integral-J na determinação da tenacidade à fratura dos polímeros. Os trabalhos pesquisados são sucintamente descritos a seguir, focando os principais problemas encontrados e avaliando a aplicabilidade da Integral-J para os polímeros.

Um dos principais pontos de controvérsia na aplicação da Integral-J aos polímeros é relativo ao uso da linha de embotamento (*blunting line*), para determinação do valor crítico da Integral-J, J_{IC} . Alguns pesquisadores argumentam que o método pode não ser apropriado para alguns polímeros dúcteis (Chung; Williams, 1991). Porém, não há um consenso quanto ao tema.

Narisawa e Takemori (1989) estudaram o processo de iniciação de trinca em polímeros tenacificados e concluíram que a construção da linha de

embotamento e, desta forma a determinação de J_{IC} , não eram adequados para estabelecer as condições de iniciação da trinca para polímeros dúcteis. Para eles, não havia justificativa teórica para a equação da linha de embotamento, pois a ponta da trinca observada em seus ensaios era aguda e não arredondada. Huang e Williams (1990), discutindo o trabalho de Narisawa e Takemori (1989), comentam que o principal problema diz respeito às técnicas normalmente empregadas para a medida do crescimento da trinca. Estas, não são suficientemente sensíveis para detectar e distinguir os mecanismos de crescimento aparente resultante do embotamento e do crescimento estável da ponta da trinca. Além disto, quando o corpo de prova é descarregado, as faces da trinca podem tocar-se, induzindo o seu fechamento e mascarando qualquer evidência do seu embotamento.

Um outro aspecto importante do ensaio de J diz respeito a se garantir a condição de deformação plana na frente da trinca, ou seja, garantir um valor de J independente da espessura da amostra. Este problema foi abordado por Hashemi e Williams (1986), Huang (1991) e Pascaud et al. (1997). De um modo geral, houve um consenso de que muito dos detalhes experimentais aplicados aos materiais metálicos, parecem prover resultados satisfatórios, como o uso de entalhes laterais nos corpos de prova, por exemplo, para aproximar a condição de deformação plana. No entanto, as recomendações das normas devem ser reexaminadas para serem aplicadas aos polímeros. Em particular, as exigências de espessura mínima para a condição de um estado de deformação plana, que é por demais conservativa, e o crescimento de trinca máximo permissível.

Constata-se que, experimentalmente, pode ser difícil determinar o ponto preciso da iniciação da trinca. Além disto, para a maioria dos materiais, pode ocorrer significativo crescimento estável de trinca após a iniciação e, neste caso, a identificação de um valor de tenacidade crítico seria arbitrário (Huang, 1996). Para estes casos, o uso da curva de resistência, ou curva R, parece ser mais apropriado.

A curva J-R descreve a energia exigida para o crescimento adicional de trinca após a sua iniciação mas, diferentemente de K_{IC} ou J_{IC} , depende da geometria do corpo de prova.

A ASTM (American Society for Testing and Materials) publicou em 1996 uma norma exclusiva que estabelece as regras para a determinação da curva J-R para os materiais poliméricos, a ASTM D6068-96, que já foi atualizada em 2002. No trabalho de Liu et al. (2002), esta norma foi aplicada com sucesso na avaliação da tenacidade à fratura de blendas de um copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno e plásticos de engenharia semicristalinos.

As técnicas tradicionalmente empregadas nos ensaios de Integral-J para os polímeros são a dos múltiplos corpos de prova; com menor frequência a de um único corpo de prova (método da variação da flexibilidade elástica); e mais recentemente as técnicas da normalização.

De acordo com Chan e Williams (1983) a técnica da Variação da Flexibilidade Elástica (VFE) pode ser inadequada para os polímeros pois os repetidos carregamentos/descarregamentos, embora pequenos, podem alterar a taxa de deformação do material e consequentemente, a medida da tenacidade à fratura.

O método da normalização também utiliza um único corpo de prova e a curva J-R é obtida através de técnicas analíticas/experimentais. Nos trabalhos de Landes e Zhou (1993), Zhou et al. (1994), Bernal et al. (1996a), Bernal et al. (1996b) e Brosa et al. (1999), o método foi utilizado para a determinação da tenacidade à fratura de polímeros com relativo sucesso.

Apesar dos problemas encontrados, a metodologia da Integral-J tem sido aplicada com sucesso a uma série de polímeros dos mais diferentes tipos e aplicações. A norma ASTM D6068 mostra-se como uma boa opção de metodologia para os polímeros de maior resistência.

Um método relativamente novo de avaliação da tenacidade à fratura de polímeros, que tem despertado o interesse da comunidade científica é o método do Trabalho Essencial de Fratura (EWF). Este método surge como uma alternativa para os casos onde há dificuldade de aplicar a Integral-J. Do ponto de vista experimental o método é simples, não havendo necessidade de medir o crescimento da trinca, o que é uma grande vantagem no caso dos materiais compósitos. Um valor crítico do Trabalho Essencial de Fratura, parâmetro similar ao J_{IC} em um ensaio de Integral-J é determinado no ensaio. Detalhes do método podem ser encontrados nos trabalhos de Alvares et al. (2002) e Wu e Mai (1996).

2.2.3 Fratura em Compósitos

A caracterização das propriedades mecânicas dos materiais compósitos não é uma tarefa simples. A primeira questão que surge é como aplicar os métodos padrões, desenvolvidos para materiais homogêneos, aos materiais compósitos. Este é especialmente o caso das propriedades locais, como os parâmetros de resistência ao impacto e tenacidade à fratura (Burzic et al., 2001).

A Figura 1 mostra os vários mecanismos de falha que podem ocorrer em compósitos reforçados por fibras. A fratura raramente ocorre de modo catastrófico, mas tende a ser progressiva, com falhas subcríticas dispersas através do material, o que constitui uma vantagem.

Figura 1 – Mecanismos de falha em materiais compósitos (Anderson, 1995).

Os mecanismos de falha local que podem ocorrer durante a fratura de um compósito fibrado são: a ruptura das fibras, a deformação e o trincamento da matriz, o descolamento das fibras, o deslizamento interfacial seguido da ruptura das fibras (*pull out*) e ainda o efeito denominado de ponte de fibras (*fiber bridging*), onde as superfícies de uma trinca são interligadas por fibras. Vários destes mecanismos podem atuar simultaneamente durante o processo de fratura de um compósito. Obviamente, a importância de cada mecanismo no processo de fratura dependerá do tipo de compósito em estudo, do tipo de carregamento aplicado e da orientação das fibras. Segundo Harmia (1996) quando as fibras estão orientadas paralelamente à direção de propagação da trinca observa-se principalmente descolamento das fibras, e quando elas estão orientadas perpendicularmente, deslizamento e fratura das fibras são observados.

O processo de fratura por delaminação, Figura 1b, é bastante comum nos compósitos com fibras contínuas e ocorre devido às propriedades mecânicas ortotrópicas destes compósitos. Neste tipo de fratura, a propagação da trinca pode ocorrer entre as camadas do laminado e neste caso são denominadas de trincas interlaminares, ou entre as fibras, sendo denominadas de trincas intralaminas. As tensões que conduzem à delaminação podem surgir da própria estrutura

geométrica do compósito, de tensões externas aplicadas, ou ainda devido à diferença nos módulos de elasticidade da matriz e das fibras. Sendo o mecanismo de fratura mais comum nos compósitos laminados de alto desempenho, a fratura por delaminação tem sido amplamente estudada (Schön et al., 2000), (Dvorak, 2000), (Truss et al., 1997).

Já os compósitos com fibras curtas (descontínuas), distribuídas de forma aleatória, podem ser considerados materiais isotrópicos. Nestes compósitos, o efeito das extremidades das fibras é de grande importância, pois estas extremidades atuam como pontos de concentração de tensão e são potenciais iniciadores de trincas. Trincas locais na matriz ou na interface podem colocar em risco a integridade do compósito, ainda que as fibras restantes permaneçam inalteradas. Os mecanismos de falha destes compósitos são semelhantes aos dos compósitos com fibras contínuas. Vale citar a importância da razão de aspecto das fibras (razão entre o comprimento e o diâmetro da fibra), de grande influência nas propriedades do compósito (Nielsen; Landel, 1994).

Pelo acima exposto, verifica-se que a condição interfacial é fator importante e governa o comportamento tensão-deformação dos compósitos. O comportamento da interface tem sido estudado através de ensaios de deslizamento de uma única fibra (Hsueh, 1995). Estes ensaios avaliam o processo de transferência de carga entre fibra e matriz.

2.2.3.1 Tenacidade à Fratura de Compósitos

A avaliação da tenacidade à fratura em compósitos apresenta algumas dificuldades normalmente não encontradas nos materiais homogêneos. Isto ocorre porque estes materiais apresentam propriedades mecânicas que variam com a orientação das fibras. Os compósitos reforçados com fibras curtas distribuídas de

forma aleatória são, na prática, considerados como materiais isotrópicos e desta forma seu comportamento é similar ao de um material homogêneo. Neste caso, as técnicas desenvolvidas para os materiais homogêneos podem ser aplicadas sem maiores dificuldades. Porém, os compósitos com fibras contínuas apresentam propriedades mecânicas ortotrópicas. A metodologia convencional da mecânica da fratura pode ser aplicada para estes materiais, mas deve-se ter em mente as suas limitações.

Nos compósitos laminados com fibras contínuas é geralmente realizada a avaliação da tenacidade à fratura interlaminar, sendo um dos poucos casos onde a mecânica da fratura é formalmente aplicada (Anderson, 1995), (Lee; Suh, 1995). Estes ensaios são largamente aplicados para os compósitos de alto desempenho, como por exemplo, carbono/epóxi e carbono/PEEK, utilizados principalmente na indústria aeronáutica. A literatura contém uma larga quantidade de dados de G_{IC} e G_{IIC} para materiais compósitos de alto desempenho (Anderson, 1995). A norma ASTM D5528-01 descreve o ensaio para a medida da tenacidade à fratura interlaminar em materiais compósitos com fibras unidirecionais no modo I de carregamento.

Para os compósitos reforçados com fibras curtas, a determinação da tenacidade à fratura é mais simples e sendo assim mais comumente utilizada (Wong; Mai, 1998), (Atodaria et al., 1997). Comparado aos compósitos com fibras longas, estes compósitos possuem menor tenacidade e resistência à fratura, devido, entre outros motivos, à concentração de tensão no final das fibras (Choi; Takahashi, 1996).

A grande maioria dos compósitos para aplicações estruturais é constituída de uma matriz frágil e fibras de alto módulo elástico. Para estes materiais, a avaliação da tenacidade à fratura é feita utilizando-se os conceitos da MFEL. A resistência à fratura é avaliada em termos dos parâmetros K (fator de intensidade

de tensão) e G (taxa de alívio de energia), tomando como base a tenacidade da matriz polimérica (Zhao; Botsis, 1996), (Choi; Takahashi, 1996), (Gaffney; Botsis, 1999). Quando a matriz apresenta relativa ductilidade, o conceito da Integral J pode ser aplicado (Wong; Mai, 1998), porém, vale salientar que em se tratando de compósitos, há sempre bastante dificuldade na medida do crescimento da trinca durante o ensaio de tenacidade à fratura.

Em geral, com resinas termorrígidas frágeis, o compósito apresenta maior tenacidade do que a resina sem reforçamento, mas o efeito pode ser o inverso para os polímeros de alta tenacidade. Neste caso, apenas uma fração da tenacidade da matriz é transferida ao compósito.

Os mecanismos que contribuem para a tenacidade dos materiais compósitos são vários e atuam em conjunto, embora um mecanismo possa ser dominante (Matthews; Rawlings, 1994).

Pode ocorrer a deflexão da trinca, por um movimento de inclinação (*tilting*) ou torção (*twisting*) ao redor do reforçamento. Mais área superficial é criada, o que aparentemente resulta em maior energia de fratura, da mesma forma atua o mecanismo de descolamento e deslizamento entre fibra e matriz. As fibras podem ainda ser extraídas da matriz (*pull-out*) e dissipar energia por fricção mecânica. Um outro importante mecanismo de tenacificação é o de pontes de fibras. Neste, as fibras que sofreram deslizamento na interface mas não fraturaram, compõem uma ligação entre as superfícies da trinca. Parte da tensão aplicada ao compósito é transferida a estas fibras que ficam submetidas a uma tensão de ponte ao longo do comprimento descolado, retardando o avanço da trinca pela diminuição da força motriz aplicada na ponta da trinca. Quando a tensão de ponte atingir o seu valor crítico ocorrerá a fratura da fibra (Botsis; Beldica, 1995). O mecanismo de ponte de fibras geralmente resulta em curvas-R ascendentes devido a natureza cumulativa

de seus processos durante a extensão da trinca principal (Miyajima; Mototsugu, 1991).

Um dos requisitos para a aplicação dos conceitos da mecânica da fratura é que a zona de dano na ponta da trinca deve ser muito menor que o comprimento da trinca ou qualquer dimensão do corpo de prova. No caso dos compósitos, os mecanismos de dano ocorrem não apenas na “zona de processos frontal”, (fpz), à frente da ponta da trinca, mas também na esteira de propagação da trinca, denominada de zona de blindagem (*shielding zone*). Dependendo da extensão do dano na esteira de propagação da trinca, o comportamento do crescimento da trinca torna-se dependente do seu tamanho e o conceito de similitude fica comprometido. Este problema é particularmente importante quando se trata de pontes de fibras. Para contornar este problema, tem sido proposto o uso de uma “lei de pontes” (*bridging law*), em contrapartida ao uso da curva R (Sorensen; Jacobsen, 1998). Assim como a curva R a “lei de pontes” pode ser considerada uma propriedade do material (Lindhagen; Berglund, 2000).

Além da redução da resistência e da rigidez, trincas em materiais compósitos podem expor o material à ação do ambiente. Isto tem uma importância particular na absorção de umidade; matrizes poliméricas podem absorver umidade que causa mudanças volumétricas e tensões residuais, além da degradação das fibras e da matriz (Dvorak, 2000). O problema de absorção de umidade é ainda mais significativo nos compósitos reforçados por fibras naturais, uma vez que estas fibras são de natureza hidrofílica.

2.3 Resinas Poliuretano

2.3.1 Histórico e Aplicações

Os poliuretanos (PU) foram desenvolvidos por Otto Bayer et al. em 1937. A sua comercialização teve início ainda na década de 30, com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas. Na década de 40, na Alemanha e Inglaterra, foram originados os elastômeros de PU. A década de 50 registrou o grande desenvolvimento comercial dos PU(s), como espumas flexíveis. Na atualidade, o maior destaque é a moldagem por injeção e reação, RIM, que deu ímpeto aos estudos relacionando estrutura molecular e propriedades dos poliuretanos (Vilar, 1993).

As resinas poliuretano mostram grande versatilidade de aplicação, podendo ser utilizadas em diferentes segmentos industriais. Estas resinas podem ser obtidas com densidades que variam de 6 a 1220kg/m³, podendo se apresentar como um elastômero de alta flexibilidade ou de maior dureza, ou como um plástico de engenharia (Woods, 1990).

Os poliuretanos são consumidos principalmente sob a forma de espumas flexíveis ou rígidas e elastômeros. Suas aplicações são variadas e incluem volantes, painéis, assentos e pára-choques na indústria automotiva, colchões e assentos na indústria de móveis, sola de sapatos, núcleo de esquis e pranchas de “windsurfing”, na indústria de esporte e lazer, adesivos, refrigeradores, aquecedores, etc (Bouvier, 1997).

As resinas poliuretano podem ser derivadas tanto do petróleo como de fontes naturais, e neste caso tem-se os chamados “biomonômeros” que podem ser obtidos de fontes renováveis, como os óleos vegetais. Estes óleos derivam de um

número de vegetais, tais como, soja, milho, açafrão, girassol, canola, amendoim, oliva e mamona, entre outros (Petrovic, 1999).

O desenvolvimento dos poliuretanos derivados de óleo de mamona teve origem nos primeiros trabalhos propostos na década de 40 (Vilar, 1993). O óleo de mamona é obtido da semente da planta "*Ricinus Communis*", que é encontrada em regiões tropicais e subtropicais, sendo muito abundante no Brasil. É um líquido viscoso, obtido pela compressão das sementes ou por extração com solvente (Vilar, 1993).

2.3.2 Reação de Polimerização

Denomina-se de uretano (ou uretana) o produto da reação química entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila (Wultz apud Claro Neto³). A polimerização dos poliuretanos ocorre quando um composto com dois ou mais isocianatos em sua estrutura reage com um poliol.

³ WULTZ, A. Justus Liebigs Ann. Chem. v. 71, n.326, 1849. apud CLARO NETO, S. C. *Caracterização Físico-Química de um Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona Utilizado para Implantes Ósseos*. São Carlos, 1997. 127p. Tese (Doutorado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

As principais matérias-primas empregadas na fabricação dos poliuretanos são os di ou poli-isocianatos e os polímeros hidroxilados de baixo peso molecular (polióis). Como os compostos que contém grupos isocianatos são altamente reativos, geralmente é feita uma pré-polimerização que consiste da reação de um di ou poli-isocianato com um poliol, nas proporções previamente determinadas, para a obtenção do teor de isocianato livre desejado. A reação de polimerização ocorre pela mistura a frio do pré-polímero com o poliol final, que conduz à policondensação uretana, gerando o PU de alto peso molecular.

Além da reação principal podem também ocorrer reações paralelas. A mais comum é a reação do isocianato com a água que libera dióxido de carbono (CO_2), que pode promover a expansão do polímero.

2.4 Fibras Vegetais

As fibras vegetais são classificadas de acordo com a sua origem e podem ser agrupadas em fibras de semente (algodão), fibras de caule (juta, linho, cânhamo), fibras de folhas (bananeira, sisal, piaçava, curauá, abacá, henequém), fibras de fruto (coco) e fibras de raiz (zacatão) (Morassi, 1994). As fibras oriundas do caule ou das folhas são as chamadas fibras duras e são as mais utilizadas como reforço em compósitos poliméricos.

Comparativamente às fibras sintéticas, as fibras vegetais oferecem as seguintes vantagens: fonte abundante e de rápida renovação, baixo custo, baixa densidade, altas propriedades específicas, são menos abrasivas se comparadas às fibras de vidro, não-tóxicas e biodegradáveis (Bledzki; Gassan, 1999). Como desvantagens pode-se citar a baixa temperatura de processamento, limitada a aproximadamente 200°C . Para os compósitos com resinas termorrígidas essa característica não é limitante, uma vez que a cura das resinas ocorre, geralmente,

em temperaturas inferiores a 200°C. Outras desvantagens são a falta de uniformidade de propriedades, que dependem da origem das fibras, da região do plantio e da habilidade manual durante a colheita e a alta absorção de umidade, que pode causar o inchaço das fibras. A absorção de umidade pode ser drasticamente reduzida pela modificação química das fibras e pela boa adesão na interface fibra/matriz. Na Tabela I são apresentados dados comparativos das propriedades mecânicas e características de fibras vegetais e fibras de reforçamento convencionais.

Os principais componentes químicos das fibras vegetais são substâncias polares, tais como a celulose, a hemicelulose (ou polioses) e a lignina, com menores percentuais de outros componentes como pectina, cera e substâncias solúveis em água. A composição química varia ligeiramente de acordo com a região de cultivo, tipo de solo e condições climáticas. A composição de algumas fibras é apresentada na Tabela II.

Cada fibra vegetal, denominada de fibra técnica, é constituída de várias fibras elementares fortemente ligadas entre si por um material de cementação, constituído principalmente de lignina. A constituição estrutural de uma fibra elementar é mostrada na Figura 2. Esta possui uma parede espessa formada por várias microfibrilas que formam espirais ao longo do eixo da fibra, tendo um lumen no centro. Cada fibra elementar é, em essência, um compósito no qual as rígidas microfibrilas de celulose estão envolvidas por uma matriz de lignina e hemicelulose. A lignina atua como o material de cementação, unindo as microfibrilas e a hemicelulose como interface entre a microfibrila de celulose e a lignina.

Tabela I – Propriedades mecânicas e características de fibras vegetais e fibras convencionais de reforçamento (Mohanty et al., 2000), (Bledzki; Gassan, 1999), (Baley et al., 1997).

Fibra	Diâmetro (µm)	Densidade (g/cm ³)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Alongamento (%)
Algodão	16 – 21	1,5 – 1,6	287 – 597	5,5 – 12,6	7 – 8
Juta	200	1,3	393 – 773	26,5	1,5 – 1,8
Linho	---	1,5	345 – 1035	27,6	2,7 – 3,2
Cânhamo	---	---	690	---	1,6
Rami	---	1,5	400 – 938	61,4 – 128	3,6 – 3,8
Sisal	50 - 300	1,45	511 – 635	9,4 – 22	3 - 7
Coco	100 - 450	1,15 – 1,45	131 - 175	4 – 13	15 - 40
Vidro – E	8 - 14	2,5	2000 - 3500	70	1,8 – 3,2
Vidro – S	10	2,5	4590	86	5,7
Kevlar-49	12	1,48	2800 – 3792	131	2,2 – 2,8
Carbono	7 - 10	1,6 – 1,9	4000	230 – 240	1,4 – 1,8

Tabela II – Composição química provável de algumas fibras vegetais (% em peso) (Bledzki; Gassan, 1999), (Bisanda; Ansell, 1992).

	Sisal	Coco	Algodão	Juta	Linho	Rami	Kenaf
Celulose	67-78	36-43	82,7	61-71,5	64,1	68,6	31-39
Hemicelulose	10-14,2	0,15-0,25	5,7	13,6-20,4	16,7	13,1	21,5
Lignina	8-11	41-45	---	12-13	2,0	0,6	15-19
Pectina	10	3-4	5,7	0,2	0,2	1,9	---
Solúveis em água	16,2		1,0	1,1	3,9	5,5	---
Ceras	2		0,6	0,5	0,5	0,3	---
Ângulo espiral	20	41-45		8,0	10,0	7,5	
Teor de umidade	11,0		10,0	12,6	10,0	8,0	---

Figura 2 – Constituição estrutural de uma fibra vegetal (Rong et al., 2001).

As fibras diferem em sua composição e na orientação das fibrilas (ângulo espiral). Tais características dependem da origem da fibra e são determinantes nas suas propriedades mecânicas (Mohanty et al., 2000). Na Tabela I, a fibra de coco mostra a menor resistência à tração, o que é atribuído ao seu baixo teor de celulose, como pode ser visto na Tabela II, e alto ângulo espiral.

As hemiceluloses são constituídas por diferentes unidades de açúcares sendo solúveis em álcalis. Os principais açúcares são as pentoses, hexoses, 6-desoxi-hexoses e os ácidos urônicos. O seu grau de polimerização é de 10 a 100 vezes menor que o da celulose e as cadeias possuem um considerável grau de ramificação em relação à celulose (Joseph et al., 2000), (Fengel; Wegener, 1989).

A lignina possui uma estrutura complexa com constituintes alifáticos e aromáticos. É um material amorfo encontrado nas paredes celulares das plantas, cuja função é conferir rigidez à parede celular.

A celulose é o componente principal de todas as fibras vegetais e principal responsável pela sua resistência mecânica. É constituída de unidades de anidro-D-glicose ($C_6H_{10}O_5$), que unidas formam uma cadeia molecular. Sua estrutura é mostrada na Figura 3. A celulose pode ser descrita como um polímero linear com uma estrutura de cadeia uniforme (Fengel; Wegener, 1984). Cada unidade de

anidro-D-glicose contém três grupos hidroxila (-OH). Estas hidroxilas formam ligações de hidrogênio dentro da molécula (intramolecular) e entre moléculas de celulose (intermolecular). A cristalinidade da celulose deve-se principalmente às ligações de hidrogênio intermoleculares.

Devido às ligações de hidrogênio, as fibras vegetais são de natureza hidrófila. Este é o maior problema das fibras vegetais, se usadas como reforçamento em compósitos poliméricos, pois são incompatíveis com a maioria dos polímeros, que são hidrofóbicos. Sua natureza hidrófila influencia todas as propriedades mecânicas e físicas, tanto das fibras como dos compósitos. Por outro lado, sua natureza rica em hidroxilas sugere que elas são particularmente úteis em sistemas termorrígidos, tal como o poliuretano.

Figura 3 – Estrutura da celobiose, unidade repetitiva da celulose (Fengel; Wegener, 1989).

Fibras vegetais são tradicionalmente utilizadas para a produção de fios, cordas, sacarias, mantas, tapetes, artefatos de decoração, etc (Cruz-Ramos, 1986). Existe um crescente interesse em encontrar novas aplicações para este abundante e renovável recurso natural. Os materiais compósitos estruturais aparecem como um importante campo para a utilização destas fibras, como reforço em matrizes poliméricas termorrígidas ou termoplásticas, em substituição às fibras sintéticas (Young, 1997).

2.4.1 A Fibra de Sisal

As primeiras plantações de sisal, foto na Figura 4, classificado como Agave Sisalana Perrine, foram desenvolvidas pelos Maias, no México, antes da chegada dos Europeus. Atualmente são conhecidas 57 espécies (Chavami et al., 1999). A cultura sisaleira começou a ser difundida no Brasil a partir de 1920, no estado da Paraíba. O Brasil é o maior produtor de fibras de sisal, respondendo por cerca de 183.000 Mt por ano (FAO, 2002). A cultura do sisal, uma das fibras mais utilizadas mundialmente, é de extrema importância sócio-econômica para o Brasil, por ser a única economicamente viável na região semi-árida do Nordeste, com cerca de 1 milhão de pessoas que dela dependem para sua subsistência (Mattoso et al., 1997).

Figura 4 – Foto de uma plantação de sisal (EMBRAPA – CNPA, 1997).

O crescimento da planta depende, entre outros fatores, da disponibilidade de água; a planta estoca água na estação chuvosa e consome na estação seca (Medina apud Paula⁴). O trabalho no campo se concentra basicamente no corte das folhas, desfibramento, lavagem/secagem e batimento das fibras. A produção destina-se, em geral, à exportação como matéria prima.

O principal e mais conhecido produto do sisal é o fio biodegradável utilizado para empacotamentos em geral. Atualmente, com o uso de fibras sintéticas para tal fim, cresce a necessidade de novos usos.

As fibras de sisal classificam-se no grupo de fibras chamadas “estruturais”, cuja função é a de dar sustentação e rigidez às folhas. São extraídas das folhas por um processo que utiliza uma desfibradeira. Cada folha de sisal contém em média 4% em peso de fibras. Dos 96% restantes, 81% é líquido (suco) e 15% são os resíduos de desfibragem e podem ser utilizados como adubo orgânico e ração animal (Mattoso et al., 1997).

Cada fibra de sisal (fibra técnica) é constituída por uma centena de fibras elementares ligadas entre si. Possuem um alto teor de celulose, excelentes propriedades de resistência à ruptura e alongamento e boa resistência à ação da água salgada.

A planta de sisal produz aproximadamente 200 a 250 folhas antes de florescer e cada folha contém entre 700 e 1400 fibras (Mattoso et al., 1997). As fibras de sisal dispõem-se longitudinalmente ao longo do comprimento da folha e de forma praticamente regular, com comprimentos que variam de 45 a 120 cm. Compreendem três tipos: fibras mecânicas, fibras de fita e fibras de xilemas. As fibras mecânicas estão presentes em maior número e dificilmente se dividem

⁴ MEDINA, J. C. O sisal. Secretaria da Educação do Estado de São Paulo, São Paulo, 1954. apud PAULA, C. M. S. S. *Estudo da influência do tratamento químico de fibras de sisal na resistência mecânica de compósitos sisal/epoxy*. Campinas, 1996. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

durante os processos de manufatura, o que lhes confere maior importância comercial.

2.4.2 A Fibra de Coco

As fibras de coco são extraídas do fruto do coqueiro comum, Cocos Nucifera. Os coqueiros são palmeiras tropicais com até 35m de altura que florescem durante todo o ano e de forma mais abundante no verão, em regiões tropicais e subtropicais. No Brasil, o coco chegou em 1553, a bordo das embarcações portuguesas, proveniente das ilhas de Cabo Verde, para onde, por sua vez, também havia sido levado pelos portugueses (A Biblioteca Virtual do Estudante Brasileiro, 1999).

Na atualidade, os maiores produtores mundiais de coco são as Filipinas, a Indonésia e a Índia. No Brasil, a área cultivada ocupa cerca de 300.000 hectares e os principais produtores são os estados de Alagoas, Sergipe e Bahia. Segundo a FAO (2002) a produção nacional de fibras de coco em 1999 foi superior a 7000 ton/ano. Uma grande quantidade da casca do coco é ainda negociada como resíduo quando, de fato, constitui uma fonte de matéria prima para uso em aplicações industriais (Salazar; Leão, 2000). As fibras de coco têm ampla utilização na fabricação de capachos, sacos, escovas, redes, colchões, esteiras, pincéis, etc. Além das fibras e da madeira, o coqueiro fornece alimentos como a polpa e a água-de-coco, óleos, produtos cosméticos, ração animal, etc (A Biblioteca Virtual do Estudante Brasileiro, 1999). Existem pesquisas em andamento que estudam a utilização destes resíduos na construção civil, como uma opção para construções de baixo custo (Savastano, 1997). As partes principais de um coco podem ser vistas na Figura 5. As fibras são obtidas do mesocarpo, a parte espessa fibrosa.

Figura 5 – Seção transversal do fruto do coqueiro (Cempre - Compromisso Empresarial para Reciclagem, 1998).

O processo de desfibração do mesocarpo para a obtenção da fibra de coco pode ser feita por maceração em água ou por processo mecânico. O comprimento das fibras varia de 10 a 200mm. Comparada a outras fibras vegetais, a fibra de coco apresenta baixo teor de celulose, alto teor de lignina e polioses e alto ângulo espiral, ver Tabela II.

A superfície da fibra é revestida por uma camada de cera, de origem alifática e não polar, denominada de cutícula (Satyanarayana et al., 1990). São também observadas protrusões globulares identificadas como marcas silicificadas (Geethamma et al., 1998).

Segundo Morassi (1994) o uso da fibra de coco na indústria automobilística data de meados da década de 40 quando era utilizada, em complementação com uma manta de algodão, como enchimento de estofamentos de veículos. No Brasil, o primeiro veículo a usar estofamentos em fibra de coco foi o VW - 1957. A partir do final da década de 60, a espuma de poliuretano começou gradualmente a substituir a fibra de coco, visando aumento da produtividade e redução de custos. No entanto, na década de 90 foram iniciados estudos para se reverter ao uso da fibra de coco, devido à constatação de que estas fibras ofereciam melhor conforto e maior durabilidade, quando comparadas à espuma de poliuretano. Além disto, havia

a preocupação em produzir veículos com o máximo de matéria prima renovável. O incentivo à utilização de fibras de coco na indústria automobilística, seja em estofamentos ou em outras aplicações é um incentivo ao desenvolvimento das regiões onde estas fibras são produzidas.

2.4.3 Métodos de Modificação Superficial das Fibras Vegetais

A região interfacial é de fundamental importância na determinação das propriedades dos compósitos, pois é através da interface que os esforços atuantes na matriz são transmitidos ao reforço. Métodos químicos e físicos podem ser usados para modificar a fibra e otimizar a interface.

Como visto anteriormente, as fibras vegetais são constituídas basicamente de celulose e de uma quantidade relativamente alta de lignina e hemicelulose, que influi diretamente em suas propriedades adesivas. Nos compósitos, a celulose é responsável pela ligação das fibras ao polímero enquanto a lignina atua impedindo a difusão da matriz na celulose, dificultando a aderência da fibra ao polímero (Dotan et al., 1989).

Um dos mais antigos métodos de modificação das fibras vegetais é o tratamento alcalino, que visa limpar a superfície da fibra de ceras e graxas, provenientes possivelmente do manuseio e manufatura das fibras, além de remover parcialmente a hemicelulose e a lignina, principalmente a hemicelulose, que é solúvel em baixíssimas concentrações de álcali (Fengel; Wegener, 1989).

Com o tratamento alcalino, aumenta-se a rugosidade da superfície da fibra e melhora-se a aderência mecânica entre fibra e matriz. Paula (1996) obteve acréscimo de 28% nas resistências à tração e flexão do compósito sisal/epóxi, tratando as fibras de sisal com NaOH 5% a 100°C. Joseph et al. (1996a) obtiveram

acréscimo de 10% nas propriedades mecânicas do compósito sisal/LDPE, tratando as fibras de sisal com NaOH 10% a 100°C.

A efetividade do tratamento depende das condições do tratamento alcalino, (concentração, tempo e temperatura) e do sistema fibra/matriz. Condições ótimas de tratamento asseguram melhores propriedades de tração dos compósitos (Joseph et al., 1996a).

Tratamentos superficiais com ionização de gases são também utilizados para mudança das propriedades estruturais e superficiais das fibras. Descargas elétricas por corona e plasma a frio, são formas de tratamento físico que induzem uma variedade de modificações superficiais. O tratamento por corona ativa a oxidação superficial das fibras celulósicas mudando sua energia superficial. O mesmo efeito é alcançado pelo tratamento de plasma a frio (Belgacem et al., 1994).

A utilização de materiais de interfaceamento é um método de modificação química bastante utilizado. Dentre os mecanismos de interfaceamento pode-se citar o de camadas restritas, molhabilidade, ligação química e efeito ácido-base (Bledzki et al., 1996). Alguns conceitos, tais como morfologia da interface, reações ácido-base, energia superficial e o fenômeno de molhabilidade precisam ser considerados e bem compreendidos, para a utilização eficaz dos materiais de interfaceamento.

Os métodos químicos geralmente empregados para modificar a superfície das fibras vegetais são a mudança da energia superficial, a impregnação das fibras e o uso de agentes compatibilizantes. As fibras vegetais podem ser impregnadas com polímeros compatíveis com as matrizes poliméricas. Neste caso, soluções poliméricas ou dispersões de baixa viscosidade são utilizadas. Para um grande número de polímeros, a falta de solventes adequados limita o uso do método de impregnação (Carvalho, 1997). No método da compatibilização química, a fibra é tratada com um composto que forma uma ponte de ligação entre a fibra e a matriz. Dentre os métodos de compatibilização química, os mais conhecidos são a

grafitização e o tratamento com compostos compatibilizantes. Além da efetividade dos tratamentos, específico para cada sistema fibra/matriz, o custo e a facilidade de aplicação devem ser considerados (Carvalho, 1997).

Diversos estudos sobre compósitos reforçados com fibras vegetais evidenciam a importância da interação fibra/matriz e relatam vários tratamentos realizados nas fibras para torná-las mais compatíveis com as matrizes poliméricas, no sentido de melhorar as propriedades de adesão. Alguns destes estudos aplicados à compósitos com fibras de sisal e coco são relatados a seguir.

Rong et al. (2001) avaliaram o efeito de diversos tratamentos nas propriedades mecânicas dos compósitos sisal/epóxi. Os tratamentos incluíram: alcalinização, acetilização, cianoetilação, o uso de agentes silano e aquecimento. Alguns tratamentos foram conduzidos de modo a alterar a estrutura interna das fibras de modo que dois tipos de interface foram considerados: entre fibra e matriz e entre as fibras elementares que compõem a fibra de sisal. Concluíram, que no carregamento em tração, a resistência é controlada primariamente pelas ligações entre as fibras elementares. No carregamento em flexão, a interface fibra/matriz é mais influente.

Bisanda (2000) examinou o efeito do tratamento alcalino na molhabilidade de fibras de sisal em compósitos sisal/epóxi. O tratamento melhorou as características de adesão fibra/matriz devido ao acréscimo da energia e rugosidade superficial.

Geethamma et al. (1998) analisaram o efeito de diferentes tratamentos químicos nas propriedades mecânicas do compósito borracha natural/fibra de coco. Os compósitos com fibras inicialmente tratadas com NaOH (5% por 48h) e sujeitas a um tratamento com borracha natural líquida despolimerizada exibiu melhor resistência ao rasgamento, ainda que a resistência à tração foi marginalmente

menor que a dos compósitos com fibras tratadas com borracha natural e TDI (tolueno di-isocianato).

Varma apud Satyanarayana⁵ et al. realizou tratamento químico em fibras de coco com NaOH (5% por 72h). Pelas análises, foi observado lixiviamento da camada de cutícula e aumentos de 40% e 90% na resistência à tração e na tensão de extração (*pull-out*) da fibra, do compósito poliéster/fibra de coco, respectivamente, o que indica melhora significativa na interface entre a fibra e a resina.

2.4.4. Efeito do Tratamento Alcalino nas Fibras Vegetais

De um modo geral, o tratamento alcalino causa o inchaço das fibras e remoção parcial da hemicelulose e da lignina, o que promove um melhor empacotamento das cadeias de celulose, que são responsáveis pela cristalinidade da fibra (Bledzik; Gassan, 1999). Desta forma, o tratamento alcalino causa aumento da cristalinidade e redução do diâmetro e da densidade das fibras.

Com relação às propriedades mecânicas, verifica-se aumento da resistência à tração e do módulo de elasticidade e redução do alongamento, estando este comportamento geralmente associado ao aumento da cristalinidade. Obviamente, o comportamento da fibra depende primariamente das condições do tratamento (concentração, tempo e temperatura). Tratamentos mais severos podem propiciar uma maior desfibrilação, comprometendo a eficiência das fibras no reforçamento dos compósitos como verificado por Ray et al. (2002) e Sydenstricker et al. (2002).

No trabalho de Ray et al. (2002) fibras de juta foram tratadas com NaOH 5% (30°C por 4 e 8h). Após o tratamento ocorreu desfibrilação e redução da densidade

⁵ VARMA, M. Coir fibers – Modification, characterization and Application in fibrous composites. Tese doutorado, Indian Institute of Technology, New Delhi, 1985. apud SATYANARAYANA, K. G. et al. Natural fibre – Polymer composites. *Cement & Concrete composites*, v.12, p.117-136, 1990.

das fibras. A cristalinidade aumentou apenas após 8h de tratamento, resultando em aumento na resistência à tração e módulo de elasticidade, e diminuição do alongamento. Embora as fibras tratadas por 8h tenham mostrado propriedades mecânicas superiores, sua maior desfibrilação tornaram-na de menor eficiência no aumento das propriedades mecânicas do compósito.

Sydenstricker et al. (2002) trataram fibras de sisal com NaOH (1h e 25°C), variando a concentração da solução de 0,25 a 10%. Apesar dos altos desvios nos resultados, o tratamento com 2% de NaOH pareceu ser a melhor opção, considerando apenas a resistência à tração. Foi também verificado redução da densidade e aumento da cristalinidade das fibras com o aumento da concentração do tratamento alcalino. Com relação à absorção de umidade, nenhuma mudança foi observada.

Rong et al. (2001) trataram fibras de sisal com 2% de NaOH (60°C por 4h) e verificaram diminuição da densidade e aumento da resistência à tração, porém houve diminuição do módulo de elasticidade e aumento do alongamento. Isto sugere que a fibra de sisal torna-se relativamente dúctil após a remoção parcial de hemicelulose e lignina. Verificaram ainda um pequeno decréscimo da cristalinidade da celulose.

Sreenivasan et al. (1996) observaram aumento da resistência à tração e diminuição do alongamento de fibras de coco submetidas a diferentes condições de tratamento alcalino. Este comportamento foi creditado ao aumento da cristalinidade da celulose.

2.5 Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Vegetais

A utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais não é recente e as primeiras patentes datam da década de 60. Durante os anos 70 e 80, as fibras sintéticas substituíram as fibras vegetais, devido ao seu melhor desempenho e aos aspectos econômicos. A partir da década de 90, uma visão mais realística ou “ecológica” do processo industrial fez ressurgir o interesse em materiais renováveis, tais como as fibras e os óleos vegetais, principalmente na indústria automotiva. Associado aos aspectos ecológicos, há também os aspectos tecnológicos e as vantagens econômicas no uso destes materiais. A questão social é também um forte argumento para o incentivo da produção destes compósitos, uma vez que estes materiais são geralmente oriundos de regiões economicamente pobres.

As fibras vegetais mais utilizadas como material de reforço em compósitos poliméricos são as fibras de sisal, coco, juta e banana, além de fibras de madeira, bagaço e bambu (Rowell et al., 1997).

As propriedades mecânicas destes compósitos dependem de alguns fatores, tais como fração volumétrica, razão de aspecto, distribuição e orientação das fibras, adesão matriz-fibra e composição química da matriz polimérica e das fibras. As resinas termorrígidas mais utilizadas nestes compósitos são as fenólicas, poliésteres, epóxis e poliamidas. Dentre as resinas termoplásticas, o destaque é para o polietileno de baixa densidade e o polipropileno.

As matrizes termorrígidas apresentam um enorme potencial para a utilização das fibras vegetais, pois, neste caso, pode-se utilizar métodos de processamento bastante simples e de baixo custo, além de utilizar com vantagem fibras contínuas, sem a necessidade de se promover alterações nos procedimentos e/ou equipamentos de processamento. Estima-se que mais de três quartos de todas as

matrizes de compósitos poliméricos sejam constituídas por polímeros termorrígidos (Matthews; Rawlings, 1994).

Entre outras inúmeras aplicações, os compósitos com fibras vegetais possuem um enorme potencial de aplicação estrutural e não-estrutural na indústria automotiva. A indústria automotiva europeia se destaca neste ramo, principalmente a Alemanha, que trabalha no intuito de produzir veículos com todos os componentes recicláveis ou biodegradáveis (Hill apud Suddell⁶). Além dos aspectos “ecológicos”, o principal incentivo para a utilização destes compósitos é a redução de custo e peso dos veículos. Uma importante característica destes materiais é a capacidade de fraturar sob impacto sem soltar lascas. Outras vantagens são a estabilidade dimensional e a resistência às intempéries ambientais (Suddell, 2002).

Segundo um estudo conduzido pelo Ministério da Agricultura da Inglaterra, até 20 kg de fibras naturais poderiam ser utilizadas em cada veículo. Na atualidade, de 5 a 13 kg de fibras naturais por veículo são utilizados (Sudell, 2002).

As aplicações de compósitos com fibras naturais na indústria automotiva incluem: painel (console), revestimento das portas, cintos, partes alcochoadas, painel traseiro e painéis solares (Schuh; Gayer, 1997). A Figura 6 mostra um Mercedes classe E e todos os seus componentes interiores que utilizam fibras naturais.

A seguir, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os compósitos que utilizam resina poliuretano, fibras de sisal e fibras coco. Obviamente, esta revisão representa apenas um pequeno percentual do grande número de trabalhos encontrado nas bases de dados pesquisadas. Li et al. (2000) pesquisaram os artigos publicados sobre fibras de sisal e seus compósitos entre 1987 e 1998 e

⁶ HILL, S. Cars that grow on trees, New Scientist. p.36-39, 1997. apud SUDELL, B. C. et al. A survey into the application of natural fibre composites in the automotive industry. In: FOURTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES. São Pedro - SP, 2002.

constatarem que o interesse destas pesquisas mudou da fibra de sisal em si, para as propriedades dos compósitos.

Figura 6 – Foto de um Mercedes classe E com os componentes interiores que utilizam fibras naturais (Suddell, 2002).

Joseph et al. (1993) avaliaram a influência do processamento e da orientação das fibras de sisal nas propriedades mecânicas do compósito sisal/LDPE. Os compósitos preparados pela técnica de mistura de soluções, na qual se evita a quebra das fibras durante o processamento, mostraram um acréscimo uniforme nas propriedades de tração com o aumento do teor de fibras. As propriedades de tração dos compósitos com fibras orientadas foram duas vezes superiores às apresentadas pelos compósitos com fibras aleatórias.

As propriedades mecânicas e a resistência interfacial dos compósitos com fibras de sisal e matrizes termorrígidas e termoplásticas foram avaliadas por Joseph et al. (1996b). A resistência interfacial, determinada a partir dos ensaios de extração de fibras, apresentou a seguinte ordem das matrizes, indo da maior à menor resistência: fenólica > epóxi > poliéster > polietileno. A melhor adesão entre o sisal

e a matriz fenólica foi creditada a uma possível reação entre o grupo metilol da resina fenólica e as hidroxilas da celulose. Apesar dos compósitos com matriz fenólica mostrarem o melhor desempenho, o efeito reforçante foi maior para os compósitos sisal/LDPE, devido à alta ductilidade do LDPE, quando comparado com as matrizes termorrígidas.

Segundo Li et al. (2000) a borracha é a segunda matriz mais utilizada em compósitos com fibras de sisal. A primeira é o polietileno. Varghese et al. (1994a, 1994b, 1993) publicaram trabalhos relativos a compósitos com fibras de sisal e borracha natural, avaliando a influência de diversas variáveis nas propriedades mecânicas, características reológicas, propriedades viscoelásticas e propriedades de envelhecimento. As variáveis estudadas incluíram: comprimento, orientação, fração em volume e tratamento das fibras com agentes de interfaceamento. As fibras de sisal mostraram-se como um bom agente de reforçamento e os tratamentos aplicados às fibras foram eficientes no sentido de aumentar a resistência mecânica e resistência ao envelhecimento.

Compósitos híbridos sisal/vidro/LDPE foram produzidos por Kalaprasad et al. (1997). A adição de uma pequena quantidade de fibras de vidro (3% de fibras de vidro e 14% de fibras de sisal, em volume) causou um significativo acréscimo nas propriedades mecânicas do compósito. Foi também observado decréscimo da absorção de umidade, com o processo de hibridização.

Com relação à resina poliuretano, grande parte dos trabalhos refere-se a compósitos com fibras sintéticas (Shonaike; Matsuo, 1997), (Wu et al., 1996a), (Wu et al., 1996b), (Chen; Ma, 1994). Apenas mais recentemente alguns trabalhos relativos à fibras vegetais e ao poliuretano derivado de óleos vegetais foram publicados.

Araújo et al. (2002) desenvolveram compósitos com elastômeros de poliuretano comercial e derivado de óleo de mamona, reforçados com fibras de

curauá. As propriedades térmicas foram estudadas e foi constatado que os compósitos com poliuretano derivado do óleo de mamona exibiram melhor estabilidade térmica.

Em um outro trabalho do mesmo grupo de pesquisa, Mothé et al. (2000) estudaram as propriedades térmicas de compósitos com elastômeros de poliuretano, comercial e derivado do óleo de mamona, e fibras de sisal e coco. Foi observado um ligeiro decréscimo da estabilidade térmica dos compósitos em relação à matriz.

Compósitos com fibras de sisal e poliuretano derivado de óleo de mamona foram desenvolvidos por Carvalho et al. (2002), sendo avaliadas as propriedades mecânicas de tração. Os compósitos com fibras contínuas e alinhadas mostraram o melhor desempenho, com acréscimo no módulo (88 vezes) e na resistência (6 vezes).

Em 1990 Satyanarayana et al. desenvolveram compósitos de resina poliéster e fibras de coco e fabricaram alguns poucos artigos como capacetes, coberturas e caixas de correio. Estes compósitos apresentaram três problemas principais: alta absorção de umidade, baixa molhabilidade e fraca adesão interfacial. De acordo com Geethamma et al. (1998) o desempenho das fibras de coco como reforçamento em compósitos poliméricos é insatisfatório e ainda não comparável com outras fibras naturais. Seu desempenho inferior deve-se ao baixo teor de celulose, alto teor de lignina e alto ângulo espiral.

Arumugan et al. (1989) elaboraram um compósito de borracha reforçada com fibras de coco e avaliaram as propriedades de resistência à tração, dureza e abrasão. Utilizaram fibras de coco tratadas com NaOH (10% por 3-4h a 100-150°C) e fibras não tratadas. Os compósitos com fibras tratadas mostraram melhores propriedades físicas, porém decréscimo nas propriedades mecânicas. A adição de

agentes de ligação, como o resorcinol-formaldeído, melhorou as propriedades adesivas da interface.

Salazar e Leão (2000) desenvolveram um compósito de látex e fibras de coco para produzir bancos de automóveis e compararam o seu desempenho e vida útil com a dos bancos de espuma de poliuretano, geralmente empregados. Foram elaborados testes que simulam o emprego do material, facilitando a avaliação do desgaste ao longo de sua vida útil. Os testes mostraram que a variação volumétrica do compósito foi o dobro da apresentada pela espuma. Mais estudos relativos ao comportamento de recuperação, de ambos os materiais, serão necessários para a obtenção de resultados conclusivos.

2.6 *Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)*

Vários métodos podem ser utilizados para a determinação das propriedades viscoelásticas dos materiais poliméricos, dentre eles: Pêndulo de torção, *Rheovibron*, Vibrações de Ressonância, Espectrômetro Mecânico, DMTA ("Dynamic Mechanical Thermal Analyser"), etc... Dos vários métodos, o DMTA é um dos mais utilizados e de reconhecida eficácia.

Considere um sólido linear (mola) submetido a uma deformação senoidal. A tensão resultante será também senoidal e em fase com a deformação. Para um material totalmente viscoso (amortecedor), porém, a tensão será proporcional à taxa de deformação e estará defasada com relação à deformação. Como esperado, os materiais viscoelásticos exibem uma resposta intermediária entre o comportamento puramente elástico ou puramente viscoso, este comportamento está representado na Figura 7.

Figura 7 - Relação entre os vários parâmetros utilizados para expressar os resultados de uma medida dinâmica mecânica (Murayama, 1978).

A tangente do ângulo de defasagem entre o sinal aplicado e a resposta do material corresponde à razão entre a energia viscosa, dissipada como calor em cada ciclo, denominada de módulo de perda, E'' , e a energia armazenada em cada ciclo, denominada de módulo de armazenamento, E' . Esta razão adimensional, $\tan \delta$, é chamada de fator de dissipação ou tangente de perda, ou ainda, amortecimento ou atrito interno.

O valor de $\tan \delta$ indica o quanto está longe o comportamento do polímero do comportamento elástico ideal. Materiais com alto valor de $\tan \delta$ dissipam muito da energia que foi utilizada para deformá-lo, na forma de calor. Para um material elástico ideal, o valor de $\tan \delta$ seria igual a zero, portanto, não haveria amortecimento. Por outro lado, para um líquido newtoniano, o valor de $\tan \delta \rightarrow \infty$, sendo um caso extremo de total dissipação da energia em calor, ou seja, amortecimento infinito. O comportamento viscoelástico dos polímeros apresenta valores intermediários de amortecimento, com os valores situados entre os dois extremos, $0 < \tan \delta < \infty$. Na prática, esses valores se situam entre 0,001 e 3 (Canevarolo, 1991).

O ensaio de DMTA pode ser conduzido sob cisalhamento, tração, flexão, torção ou compressão (Hatakeyama; Quinn, 1994). Permite a análise de materiais

puros, blendas poliméricas, copolímeros e compósitos. Os parâmetros do ensaio, amplitude, frequência, tipo de oscilação e taxa de aquecimento, são de extrema importância nesta análise. Normalmente influenciam nos resultados, exigindo que a apresentação e/ou comparação dos resultados obtidos sejam feitas nas mesmas condições experimentais que, portanto, poderiam ser consideradas condições padronizadas (Canevarolo, 1991).

Geralmente, as medidas dinâmicas são conduzidas em uma faixa de temperatura, a uma frequência constante. Os parâmetros dinâmicos têm sido utilizados para a determinação da região de transição vítrea, espectro de relaxação, grau de cristalinidade, orientação molecular, ligações cruzadas, separação de fase, mudanças estruturais ou morfológicas resultantes do processamento, e composição química em poliblandas, polímeros grafitizados e copolímeros. Estudos dinâmicos têm sido também aplicados a materiais compósitos e sistemas estruturais (Murayama, 1978). Do ponto de vista tecnológico esta análise é útil ao estudo de vibrações indesejáveis em diversas aplicações, de aeronaves a construções civis.

É sabido que as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros variam com a temperatura. As temperaturas onde ocorrem estas mudanças são chamadas de temperaturas de transição e são de extrema importância para a aplicação dos polímeros. Para os polímeros amorfos, a temperatura de transição vítrea (T_g) é a mais importante. Os polímeros amorfos são rígidos abaixo da temperatura de transição vítrea, na chamada região vítrea. Nesta região, os segmentos da cadeia estão congelados em posições fixas. Acima da temperatura de transição vítrea, T_g , o polímero amorfo é mole e flexível.

Muitas mudanças ocorrem nas vizinhanças de T_g . Nos ensaios de DMTA o módulo de armazenamento decresce rapidamente e o módulo de perda e $\tan \delta$ exibem um máximo. Alguns pesquisadores utilizam o máximo de $\tan \delta$ para a determinação da temperatura de transição vítrea, outros o máximo do módulo de

perda, não existindo um consenso. Neste trabalho, o máximo valor de $\tan \delta$ será adotado na determinação da temperatura de transição vítrea.

Com relação a aplicação do ensaio de DMTA no estudo dos compósitos, não existe uma regra clara de comportamento quanto ao efeito da adição do reforço nas propriedades dinâmico-mecânicas. Vários fatores podem influenciar o comportamento dinâmico mecânico dos compósitos, entre estes o percentual dos componentes, a morfologia do sistema e a natureza da interface, onde se destaca o grau de adesão. A análise dinâmico mecânica mostra ser uma ferramenta muito útil para avaliar o efeito das diversas variáveis no comportamento do compósito.

3. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 *Materiais*

3.1.1 *Resina Poliuretano*

A resina poliuretano utilizada foi fornecida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) do Instituto de Química de São Carlos – USP. Apresenta-se na forma bicomponente constando de um poliol e um pré-polímero identificados pelo fornecedor pelos números 442 e 253, respectivamente. O poliol foi sintetizado a partir do óleo de mamona obtendo-se um poliéster trifuncional com índice de hidroxila de 330mgKOH/g. O pré-polímero foi sintetizado a partir do difenilmetano diisocianato (MDI) e pré-polimerizado com um poliol também derivado do óleo de mamona, permanecendo com um percentual de isocianato livre para posterior reação. A densidade aproximada do pré-polímero e do polil foi de 1,17 e 0,98 g/cm³, respectivamente.

3.1.2 *Fibras de Sisal e Coco*

As fibras de sisal foram obtidas do comércio da cidade de São Paulo – SP e por doação pela empresa LWARCEL – Celulose e Papel Ltda, localizada na cidade de Lençóis Paulista - SP. Quatro tipos de geometrias foram utilizadas: (1) fibras curtas com aproximadamente 10mm de comprimento, (2) tecido de sisal

bidirecional com aproximadamente 2mm de espessura, composto por fios de sisal com aproximadamente 1mm de espessura, (3) fios contínuos de sisal, com aproximadamente 1mm de espessura e (4) fibras longas de sisal. As fibras de coco penteadas foram doadas pela empresa Diniz S/A (fábrica de vassouras e capachos), localizada em Aracajú-SE. Fotos das fibras de sisal e coco, em diferentes formas, são apresentadas na Figura 8. Para a obtenção das fibras curtas de sisal e de coco, os fios de sisal, Figura 8a, e as fibras penteadas de coco Figura 8e, foram cortadas manualmente no tamanho desejado.

Figura 8 - Fibras de sisal e coco nas suas diferentes formas. (a) bobina de fios de sisal, (b) fibras curtas de sisal, (c) tecido de sisal, (d) fibras curtas de coco, (e) fibras de coco penteadas.

As densidades das fibras de sisal e coco, utilizadas nos cálculos da fração volumétrica, foram assumidas como sendo 1,4 e 1,2 g/cm³, respectivamente. Estes são valores médios, obtidos da literatura (Mohanty et al., 2000), (Bledzki; Gassan, 1999). Estes valores são apenas uma aproximação, já que não consideram a variação da densidade das fibras em função da sua origem e também a influência do tratamento alcalino aplicado às mesmas.

3.1.3 Reagentes

Foi utilizada uma solução de NaOH 10% preparada com hidróxido de sódio em lentilhas e papel indicador de pH 0-14.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Tratamento Alcalino das Fibras de Sisal e Coco

Para a realização do tratamento alcalino, o seguinte procedimento foi utilizado: as fibras (fibras curtas, tecido, fios e fibras longas) foram inicialmente lavadas por 1 hora em água destilada a 100°C e em seguida imersas em uma solução de hidróxido de sódio (10%) à temperatura ambiente, por 1h, no caso das fibras de sisal e por 1 e 24h, no caso das fibras de coco. Decorrido este tempo, as fibras foram lavadas repetidamente com água destilada, até ser alcançado um pH neutro. Utilizou-se 1 litro de água destilada ou solução alcalina para cada 15g de fibras. Os compósitos com fibras sem tratamento foram designados por NT (Não tratado) e os com fibras submetidas ao tratamento alcalino, por T (Tratado).

3.2.2 Moldagem dos Corpos de Prova de Resina Poliuretano

O poliuretano foi preparado pela mistura dos dois componentes, poliol e pré-polímero, com relação de 1:1 em massa (definida pelo fornecedor da resina). Com esta relação tem-se um percentual de 28% de isocianato livre. Os componentes foram inicialmente resfriados em geladeira por cerca de 15min para aumentar o “tempo de gel”, sendo em seguida misturados e levados a uma estufa a vácuo por 8min, à temperatura ambiente, para eliminação de bolhas. Esta mistura foi ao final vazada em moldes.

No caso da moldagem dos corpos de prova de tração e flexão a mistura foi vazada em moldes com o formato final do corpo de prova e a desmoldagem foi feita após um mínimo de 8h. Os demais corpos de prova (para os ensaios de absorção de água, impacto, tenacidade à fratura e DMTA) foram usinados a partir de placas

retangulares moldadas na espessura desejada. As dimensões dos corpos de prova foram às mesmas utilizadas para os compósitos e são descritas na continuidade do texto.

3.2.3 Moldagem dos Compósitos

Os compósitos com fibras curtas e tecido foram preparados por moldagem por compressão. Antes da moldagem, as fibras e o tecido foram mantidos em uma estufa a vácuo à 70°C por um mínimo de 12h, para redução de umidade absorvida. Os componentes da resina foram resfriados e misturados como descrito no item 3.2.2. Na sequência, as fibras (ou tecido) e a resina foram depositadas alternadamente em um molde metálico que em seguida foi levado a uma estufa a vácuo (27 inHg), por cerca de 8min, para eliminação de bolhas. O molde foi posteriormente fechado e prensado com uma força entre 8 e 30ton, dependendo da fração volumétrica das fibras. Todo o processo foi realizado à temperatura ambiente e a desmoldagem do compósito foi feita após um mínimo de 8h. Como desmoldantes, foram utilizadas folhas plásticas e vaselina. Fotos da prensa e da estufa são apresentadas na Figura 9.

No caso dos compósitos com fibras longas, mechas de fibras foram alinhadas manualmente e suas extremidades aderidas com fita adesiva em uma folha plástica que serviu de desmoldante. Este material foi levado ao molde e o processo seguiu conforme descrito acima.

A Figura 10 mostra o molde utilizado na moldagem, que possui as seguintes dimensões: 184 mm de comprimento por 126 mm de largura. A espessura do compósito moldado depende da espessura do espaçador utilizado no molde. É possível moldar placas de compósitos com 1; 3,2 ; 6 ou 10mm de espessura. A escolha é função do tipo de corpo de prova a ser obtido.

Figura 9 – Prensa, estufa e bomba de vácuo utilizadas na fabricação dos compósitos.

(a)

(b)

Figura 10 – (a) aspecto geral e (b) desenho esquemático do molde utilizado na fabricação dos compósitos.

O seguinte procedimento foi utilizado na moldagem dos compósitos com fios unidirecionais. Para o alinhamento dos fios foram utilizados pares de placas de aço inoxidável perfuradas com furos de 2mm de diâmetro (a distância entre os furos foi de 1mm). Estas placas, denominadas de alinhadores, foram posicionadas em uma canaleta de alumínio, que serviu de molde, sendo então realizado manualmente o alinhamento dos fios evitando-se tensioná-los. Terminado o alinhamento o molde foi vedado lateralmente e a resina, após resfriamento e mistura, foi vazada no molde até a cobertura de todos os fios. Na sequência o molde foi levado a uma estufa a vácuo por cerca de 13min. Como não foi necessário fazer a prensagem do material foi possível permanecer um maior tempo no vácuo. Este tempo depende do tempo de gel da resina. Foto da canaleta utilizada como molde é apresentada na Figura 11. Foram moldados compósitos com uma camada de fios para a confecção de corpos de prova para os ensaios de tração, flexão, absorção d'água e DMTA.

Figura 11 – Canaleta e alinhadores utilizados na moldagem dos compósitos com fios de sisal unidirecionais.

Os corpos de prova para os diversos ensaios, descritos a seguir, foram usinados a partir das placas de compósitos moldadas conforme descrição acima.

3.2.4 Ensaios de Tração e Flexão

Os ensaios de tração e flexão dos compósitos e da resina poliuretano foram realizados conforme as normas ASTM D638-96 e ASTM D790-96, em uma máquina de ensaios Emic DL10000, utilizando o programa Mtest 3.00. As velocidades de ensaio foram de 5mm/min, para os ensaios de tração e 1mm/min para os ensaios de flexão. O valor de L_0 (comprimento inicial), para a colocação do extensômetro e medida do alongamento total do corpo de prova no ensaio de tração, foi 50mm. No ensaio de flexão a razão entre a distância entre os apoios e a espessura do corpo de prova foi 16. As dimensões e geometria dos corpos de prova utilizados, são apresentadas na Figura 12. Foram ensaiados um mínimo de 5 corpos de prova, para cada condição analisada. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ($\cong 25^\circ\text{C}$).

Para a determinação do coeficiente de Poisson da resina poliuretano (utilizado na determinação da Integral-J), foi utilizado o mesmo tipo de corpo de prova do ensaio de tração e a mesma velocidade de ensaio (5mm/min). Dois extensômetros, um para medir a deformação transversal e outro para medir a deformação longitudinal, foram utilizados simultaneamente. O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaios Instron 5569, utilizando o programa *Series IX*.

Figura 12 - Dimensões e geometria dos corpos de prova para o ensaio de tração (a) e flexão (b). Obs: Dimensões em milímetros.

Para o ensaio de tração das fibras de sisal e coco e dos fios de sisal, foram seguidas algumas recomendações da norma ASTM D3822-96, referente a ensaios de tração de fibras têxteis, e de alguns trabalhos da literatura (Rong et al., 2001), (Gowda et al., 1999). Para facilitar o alinhamento durante o ensaio, as extremidades das amostras (fios e fibras) foram coladas com cola rápida em papel cartão, mantendo-se um comprimento útil de 200mm. A velocidade de ensaio foi 2mm/min sendo medidos a carga máxima e o alongamento. O equipamento utilizado foi um sistema de ensaios universal Instron TTDM/L com célula de carga de 500N.

3.2.5 Tenacidade à Fratura

3.2.5.1 Confeção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova do tipo compacto (CT) foram usinados a partir das placas moldadas conforme descrito no item 3.2.2, para a resina, e 3.2.3 para os compósitos. Os entalhes foram feitos com uma serra circular com 0,5mm de espessura e ângulo de 60°, e a pré-trinca, com uma lâmina de aço com raio de 16 μ m. A razão entre o comprimento inicial da trinca e a largura do corpo de prova (a/W), foi mantida em 0,6. As dimensões do corpo de prova e a configuração do entalhe são apresentadas na Figura 13.

Figura 13 – (a) Dimensões do corpo de prova do tipo compacto (CT). (b) Detalhe do entalhe e da pré-trinca, feita com uma lâmina de aço, em um corpo de prova de resina poliuretano.

3.2.5.2 Ensaio de Tenacidade à Fratura da Resina Poliuretano

Os ensaios de tenacidade à fratura, Integral-J, foram realizados aplicando-se a técnica dos múltiplos corpos de prova, conforme a norma ASTM D6068-96. Os corpos de prova foram ensaiados em um sistema de ensaios universal Instron, com velocidade de deslocamento de 0,5 e 1mm/min.

Para a obtenção da curva J-R vários corpos de prova idênticos foram carregados em diferentes níveis de deslocamento e então descarregados. O ensaio foi conduzido sob controle de deslocamento registrando-se a carga aplicada e o deslocamento na boca do entalhe, medido por um extensômetro montado na face frontal do corpo de prova como mostra a Figura 14. A abertura inicial do extensômetro foi de 10mm. Para cada corpo de prova foi registrada a curva $P \times V$ (carga versus abertura do extensômetro). Os valores de V foram posteriormente

corrigidos através de uma relação matemática simples, para a linha de carregamento, obtendo-se as curvas $P \times \Delta$ (carga versus deslocamento da linha de carga). A área sob cada curva $P \times \Delta$ foi calculada, utilizando-se um programa gráfico, e o valor da Integral-J foi determinado pela expressão proposta pela norma ASTM D6068-96. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ($\cong 25^\circ\text{C}$).

Figura 14 – Montagem do extensômetro no corpo de prova do tipo CT.

Após os ensaios, os corpos de prova que não fraturaram durante os mesmos foram fraturados em nitrogênio líquido, deste modo é possível distinguir a região de propagação da trinca da fratura frágil devido ao nitrogênio líquido. A propagação estável da trinca foi medida em um microscópio estereoscópico, sendo o valor médio de propagação (Δa), obtido pela média de nove medidas igualmente espaçadas ao longo da espessura do corpo de prova. De posse dos valores de J e Δa , para cada corpo de prova ensaiado, a curva J-R foi construída. As superfícies de fratura de alguns corpos de prova selecionados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

3.2.5.3 Ensaio de Tenacidade à Fratura dos Compósitos

A tenacidade à fratura dos compósitos foi caracterizada em termos de energia por unidade de área, ou taxa de liberação de energia, G , determinada na carga máxima. As dimensões dos corpos de prova do tipo compacto e o procedimento para a confecção do entalhe e da pré-trinca foram os mesmos utilizados no ensaio da Integral-J da resina poliuretano. Os corpos de prova foram carregados, sob controle de deslocamento, até ser verificado um decréscimo de cerca de 50% da carga máxima, sendo registrada a curva $P \times \Delta$. A área sob cada curva, até o ponto de carga máxima, foi determinada e o valor de G calculado segundo equação da norma ASTM D5045-96. O valor de G da resina poliuretano foi determinado da mesma forma.

Os corpos de prova foram ensaiados em um sistema de ensaios universal Instron – TTDM/L, à temperatura ambiente, com velocidade de deslocamento de 0,5 e 1 mm/min. Foram ensaiados três corpos de prova para cada condição analisada (tipo e geometria do reforço, condição de tratamento e fração volumétrica).

3.2.6 Ensaio de Impacto Charpy

Para a determinação da resistência ao impacto pelo método Charpy foram utilizados corpos de prova com entalhe em V (2mm de profundidade, 45° e raio de 0,25mm). As dimensões dos corpos de prova foram: 55mm de comprimento, 10mm de largura e 10mm de espessura. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente em uma máquina de impacto modelo PSd 50/15 - Heckert, com energia incidente de 15J, sendo ensaiado um mínimo de 10 corpos de prova para cada condição analisada.

3.2.7 Ensaio de Absorção d'água

O percentual de absorção d'água foi determinado utilizando-se amostras circulares com 20mm de diâmetro e 3,2mm de espessura. Estas foram inicialmente pesadas e imersas em água. Após períodos de tempo pré-determinados foram retiradas da água, secas superficialmente com papel absorvente, novamente pesadas e imediatamente recolocadas na água. Este procedimento foi repetido até ser alcançada a saturação, ou seja, não ser verificado aumento da massa. O ensaio foi realizado em triplicata.

3.2.8 Análise Térmica Dinâmico Mecânica

Para os ensaios de DMTA foram confeccionados corpos de prova retangulares nas dimensões: 60x13x3,2 mm³. O equipamento utilizado para a análise foi um Rheometrics DMTA4, sendo o ensaio conduzido no modo de flexão, com frequência fixa de 1Hz e taxa de aquecimento de 1°C/min.

3.2.9 Análise da Superfície de Fratura dos Corpos de Prova

As superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (LEO 440, LEICA-ZEISS). Todas as amostras de compósitos foram previamente mantidas em uma estufa a 70°C por cerca de 24h, para redução da umidade e em seguida recobertas com ouro.

3.2.10 Determinação da Fração Volumétrica

A fração volumétrica de fibras e matriz foi determinada a partir do volume dos componentes e do compósito. As equações utilizadas são apresentadas a seguir:

$$V_{ff} = V_f / V_c \quad \text{sendo} \quad V_f = M_f / \rho_f \quad (3)$$

$$V_{fm} = V_m / V_c \quad \text{sendo} \quad V_m = M_m / \rho_m \quad (4)$$

Onde V_{ff} e V_{fm} são as frações volumétricas de fibras e matriz, respectivamente. M_f é a massa das fibras, M_m é a massa da matriz, ρ_f e ρ_m são as densidades de fibra e matriz, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Tratamento Alcalino das Fibras de Sisal e Coco

O tratamento alcalino visa melhorar a aderência entre a fibra e a matriz e, como consequência, melhorar as propriedades mecânicas do compósito formado. A Figura 15a apresenta a superfície de uma fibra de sisal sem qualquer tratamento, na condição de como recebida. Pequenas marcas são observadas nas fibras, decorrentes das células de parênquima. Estas células estão presentes em grande quantidade nas folhas e envolvem completamente as fibras de sisal (fibra técnica). Observa-se ainda a existência de imperfeições e resíduos na superfície das fibras, característica que é melhor visualizada na Figura 15b.

O tratamento alcalino retira da superfície da fibra os resíduos das folhas, deixados durante o processo de desfibragem, graxas e ceras inerentes às fibras e decorrentes de seu manuseio, além de retirar parcialmente a hemicelulose e lignina; a hemicelulose é solúvel em baixíssimas concentrações de álcali (Fengel; Wegener, 1989). A superfície de uma fibra de sisal tratada com NaOH 10% por 1h pode ser vista na Figura 16. Comparando a Figura 15a com a Figura 16a, observam-se nitidamente as mudanças ocorridas. As marcas das células de parênquima são parcialmente perdidas, deixando a fibra mais lisa. Observa-se com clareza as fibrilas que formam a fibra de sisal, comprovando-se a extração de material superficial. Os resíduos de desfibragem foram também retirados, como pode ser visualizado na Figura 16b.

Figura 15 – Superfície de uma fibra de sisal sem tratamento. Em (a), as marcas transversais decorrem das células de parênquema que envolvem a fibra. Em (b), imperfeições e resíduos da folha são observados.

Figura 16 – Superfície de uma fibra de sisal tratada em solução de NaOH (10%) por 1h. Em (a) algumas marcas das células de parênquema são ainda visíveis. Em (b) é possível visualizar as fibrilas que formam a fibra.

A Figura 17a mostra a superfície de uma fibra de coco sem qualquer tratamento, na condição de como recebida (fibras penteadas). É possível notar que as fibrilas que formam a fibra de coco estão encobertas por uma camada de material, denominado de cutícula, e já identificado por outros autores como sendo cera de origem alifática (Satyanarayana et al., 1990). Observam-se ainda pequenas protruções globulares identificadas como sendo marcas silicificadas (Geethamma et al., 1998).

A camada de cera que recobre a fibra é incompatível com a maioria dos polímeros (Satyanarayana et al., 1990). A superfície de uma fibra submetida ao tratamento alcalino (10%) por 1h é apresentada na Figura 17b. O tratamento retirou parcialmente a camada de cutícula, deixando mais visíveis as fibrilas e as marcas globulares. No entanto, é ainda observado a presença de resíduos de desfibramento e do material de enchimento das marcas globulares.

Figura 17 – (a) Superfície de uma fibra de coco sem tratamento. (b) Superfície de uma fibra de coco tratada em solução de NaOH (10%) por 1h.

A Figura 18a mostra a superfície de uma fibra de coco submetida ao tratamento alcalino por 24h. Comparando a Figura 18a com a Figura 17b vê-se que o tratamento foi mais efetivo no lixiviamento da camada de cutícula e remoção do material de enchimento das marcas globulares. Vazios são produzidos na superfície da fibra de coco como resultado da remoção destas protusões globulares deixando a superfície da fibra mais rugosa, o que provavelmente irá facilitar a aderência entre fibra e matriz no compósito a ser formado. Comportamento semelhante foi observado por Geethamma et al. em 1998.

A Figura 18b mostra a seção transversal de uma fibra de coco tratada por 24h. Esta imagem foi obtida da superfície de fratura do compósito coco/PU, ensaiado em tração. Observa-se que as inúmeras fibrilas que compõem a fibra de

coco estão distribuídas ao redor de um vazio no centro da fibra, denominado de lumen, indicado por uma seta. Além disto, cada fibrila individual possui também o seu próprio lumen.

Figura 18 – (a) Superfície de uma fibra de coco tratada em solução de NaOH (10%) por 24h. (b) Seção transversal de uma fibra de coco tratada em solução de NaOH (10%) por 24h (imagem obtida da superfície de fratura do compósito coco/PU ensaiado em tração). A seta indica o lumen.

O tratamento com hidróxido de sódio é efetivo na melhoria da interface fibra/matriz e, dentre outros tratamentos, é o mais simples e de baixo custo (Joseph et al., 1996a). Foram estes os fatores que influenciaram na escolha deste tratamento para o desenvolvimento deste trabalho. As condições de tratamento utilizadas foram definidas com base na literatura pesquisada, já citada na revisão bibliográfica deste trabalho.

A Tabela III mostra os resultados dos ensaios de tração para as fibras de sisal e coco, tratadas e não tratadas. Estes ensaios foram realizados objetivando avaliar o efeito do tratamento alcalino na resistência à tração das fibras.

Analisando os valores do diâmetro das fibras na Tabela III, observa-se que, ainda que os valores médios indiquem um ligeiro decréscimo do diâmetro com o tratamento alcalino, não é possível afirmar que este foi o comportamento padrão, devido a grande variação nos resultados.

O mesmo aconteceu com os resultados da resistência à tração e do alongamento. As fibras de sisal mostraram uma tendência de aumento da resistência à tração e do alongamento com o tratamento alcalino, enquanto que para as fibras de coco a tendência é de decréscimo da resistência e aumento do alongamento. Novamente, devido a grande variação nos resultados, principalmente para as fibras de coco, não foi possível estabelecer nenhum padrão de comportamento. Um maior número de ensaios associado a um tratamento estatístico mais elaborado é necessário para se obter resultados mais conclusivos.

Tabela III – Resultados do ensaio de tração das fibras de sisal e coco tratadas e não tratadas.

	Diâmetro (μm)		Resistência à tração (MPa)		Alongamento (%)	
	Média – Desvio (%)	Mín. – Máx.	Média – Desvio (%)	Mín. – Máx.	Média – Desvio (%)	Mín. – Máx.
Fibra de Sisal						
Não tratada	194 - 30	180-208	176 - 36	101-402	2,2 – 20	1,5 – 3,0
Tratada (1h)	187 - 35	179-193	234 – 28	104-328	3,0 – 28	1,5 - 4,5
Fibra de Coco						
Não tratada	245 - 28	190-367	150 – 51	65-250	16,5 – 25	12,7 – 23
Tratada (1h)	196 - 28	140-311	139 – 58	59-293	19,5 – 23	14,3 – 26
Tratada (24h)	200 - 30	100-300	95 – 36	64-138	23,0 – 18	17,5 – 27

4.2 Propriedades Mecânicas em Tração

As curvas da força em função do deslocamento do poliuretano e dos compósitos com fibras curtas de sisal e coco são apresentadas na Figura 19. Na Figura 20 são apresentadas as curvas dos compósitos com reforço de sisal de diferentes geometrias. Estas curvas são representativas do comportamento geral observado nos ensaios. As propriedades mecânicas de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento, determinadas nestes ensaios, são apresentados na forma de gráficos nas Figuras 21 e 22. As propriedades mecânicas de tração da matriz foram representadas por uma linha horizontal e servem como referência para as análises.

Figura 19 – Curvas da força em função do deslocamento obtidas nos ensaios de tração, para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco não tratadas (NT), e tratadas (T), em solução de NaOH (10%). V_{ff} refere-se a fração volumétrica de fibras.

Figura 20 - Curvas da força em função do deslocamento obtidas nos ensaios de tração, para o poliuretano e compósitos com reforço de sisal de diferentes geometrias. NT- Não tratado, T - tratado em solução de NaOH (10%). V_{ff} refere-se a fração volumétrica de fibras.

(a)

(b)

(c)

Figura 21 – Gráficos da resistência à tração (a), módulo de elasticidade (b), e alongamento total (c), do poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco não tratadas e tratadas em solução de NaOH (10%).

(a)

(b)

(c)

Figura 22 - Gráficos da resistência à tração (a), módulo de elasticidade (b), e alongamento total (c), do poliuretano e compósitos com reforço de sisal de diferentes geometrias.

Como observado nas Figuras 19 e 20, o poliuretano submetido à tração apresentou uma curva característica dos polímeros dúcteis que sofrem escoamento na tensão máxima, com estricção seguida de deformação plástica até a ruptura. Já os compósitos apresentaram uma redução significativa da ductilidade, em relação à do poliuretano, mas o seu comportamento foi ainda de um material dúctil, como pode ser observado pelo formato das curvas. No entanto, para o compósito de maior resistência com fibras longas de sisal unidirecionais, a curva, mostrada na Figura 20, já indica uma tendência de comportamento frágil.

Em uma análise global, os compósitos com tecido de sisal e com fibras curtas de coco apresentaram a menor resistência à tração em relação as demais composições. O melhor desempenho foi obtido para os compósitos com fibras

longas de sisal unidirecionais, que mostrou um aumento de aproximadamente 200% da resistência à tração e 650% do módulo de elasticidade, em relação ao poliuretano, ver Figura 22.

Analisando apenas os compósitos com fibras curtas de sisal, na Figura 21a foi observado que, de uma forma geral, ocorreu acréscimo da resistência à tração com o aumento da fração volumétrica de fibras. Com 10% de fibras tratadas já houve um pequeno aumento da resistência à tração em relação ao poliuretano, mas o melhor resultado foi para os compósitos com 30% de fibras tratadas. Existe um percentual mínimo de fração volumétrica para efeito de reforçamento da matriz. Este percentual mínimo varia para cada tipo de compósito e os parâmetros que o influenciam incluem a distribuição, razão de aspecto e comprimento das fibras, além da resistência interfacial, que depende do tipo de fibra e matriz empregados e da condição de tratamento da fibra. O comprimento da fibra é um dos mais importantes fatores. Vale citar que como não era objetivo do trabalho estudar a influência do comprimento da fibra nas propriedades mecânicas, foi adotado um comprimento padrão de 10mm para todos os compósitos com fibras curtas. Este valor foi escolhido com base em vários trabalhos publicados, (Rajulu et al., 1998), (Nair et al., 1996), (Poathan et al., 1997), considerando-se as características da matriz e da fibra.

Para os compósitos com fibras de sisal tratadas, a máxima resistência à tração foi obtida para o compósito com 30% de fibras (60MPa), havendo decréscimo deste valor para o compósito com 35% de fibras (54MPa), ver Figura 21a. Este pequeno decréscimo pode ser creditado às dificuldades de processamento com maiores teores de fibras que podem resultar em aprisionamento de bolhas em maior número. Vale salientar que mesmo com a aplicação de vácuo durante o processamento, todos os compósitos, incluindo os

compósitos com tecido, fios e fibras longas, continham bolhas em maior ou menor número.

Nas condições de fabricação em laboratório, o percentual máximo de fibras curtas utilizado foi de 35%. Acima deste percentual surgem dificuldades no molhamento das fibras pela resina, eliminação das bolhas com aplicação de vácuo e compressão do material na espessura desejada. Estas dificuldades devem-se principalmente ao pouco tempo disponível para o processamento do compósito, que depende principalmente do tempo de gel da resina. As possíveis soluções para estes problemas seriam aumentar o tempo de gel da resina, o que depende do fabricante, e utilizar equipamentos de maior capacidade.

O tratamento alcalino teve um efeito positivo no aumento da resistência interfacial entre fibra e matriz dos compósitos com fibras curtas de sisal, o que resultou em um aumento da resistência à tração. O seu efeito pode ser visualizado através das análises das superfícies de fratura dos corpos de prova, por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 23 mostra as morfologias das superfícies de fratura de corpos de prova de tração com fibras curtas de sisal não tratadas e tratadas.

Na Figura 23a, compósito com fibras não tratadas, vê-se claramente a presença de alguns vazios, indicados por setas, de onde as fibras foram destacadas durante o ensaio, o que indica a ocorrência do fenômeno de extração e evidencia a fraca adesão entre fibra e matriz. Ainda na Figura 23a é possível identificar algumas fibras fraturadas quase rentes à superfície do compósito, sem a ocorrência de extração. A área ao redor destas fibras, no entanto, indica fraca adesão na interface. Na Figura 23b, compósito com fibras tratadas, observa-se algumas fibras fraturadas sem a ocorrência de extração e com expressiva aderência na interface fibra/matriz. O vazio indicado pela seta branca deve-se a presença de uma bolha.

Figura 23 - Morfologia de fratura dos corpos de prova de tração de compósitos com fibras curtas de sisal não tratadas, (a), e tratadas em solução de NaOH (10%), (b). Em (a) as setas pretas indicam o mecanismo de extração de fibras, em (b) mostram fibras fraturadas sem a ocorrência de extração. A seta branca indica uma bolha.

Os compósitos com fibras curtas de coco, nos percentuais aqui estudados, apresentaram resistência à tração inferior à resina poliuretano e aos compósitos com fibras curtas de sisal, como pode ser visto no gráfico da Figura 21a. Já era esperado que o seu desempenho fosse inferior aos compósitos com fibras de sisal, pois, como já discutido na revisão bibliográfica deste trabalho, as fibras de coco possuem menor resistência mecânica do que as fibras de sisal, devido ao seu alto teor de lignina e baixo teor de celulose. Esperava-se, no entanto, que com o tratamento alcalino fossem alcançados valores de resistência à tração superiores à matriz, o que não ocorreu. Na Figura 21a, comparando-se os compósitos com fibras curtas de coco não tratadas e tratadas, observa-se que para o compósito com 10% de fibras a influência do tratamento alcalino na resistência à tração foi insignificante. No entanto, para o compósito com 20% de fibras houve aumento da resistência à tração. O tratamento alcalino promoveu uma aderência apenas moderada da interface fibra de coco/matriz, como observado nas análises por microscopia

eletrônica de varredura, cujas fotomicrografias são apresentadas na Figura 24. Em algumas regiões do compósito foi observado boa aderência na interface fibra/matriz, como pode ser observado na Figura 24a, já em outras, foi observado falta de aderência e ocorrência de extração, como na Figura 24b, sendo difícil qualificar ou quantificar qual foi o comportamento predominante.

Acredita-se que vários fatores associados contribuíram para o baixo desempenho destes compósitos, quais sejam, os baixos percentuais de fração volumétrica, a distribuição aleatória das fibras e as características inerentes das fibras de coco. Além disto pode também ter ocorrido alteração da estrutura interna da fibra devido às severas condições do tratamento alcalino (por 24h), comparado ao tratamento aplicado às fibras de sisal (por 1h).

Figura 24 - Morfologia de fratura dos corpos de prova de tração de compósitos com fibras curtas de coco tratadas em solução de NaOH (10%). Em (a) vê-se várias fibras com boa aderência na interface e sem a ocorrência de extração, em (b) têm-se a indicação de extração de fibras e fraca adesão na interface.

Nos compósitos com fibras curtas, a maior concentração de tensão ao longo da interface fibra/matriz ocorre nas extremidades das fibras e quanto menor o

comprimento das fibras, maior o número destas extremidades, o que acarreta depreciação das propriedades mecânicas de tração do compósito. A distribuição das fibras apresenta também forte influência. Nos compósitos com fibras com distribuição aleatória, as fibras posicionadas transversalmente à direção do carregamento atuam negativamente na resistência do compósito e neste caso, a resistência do compósito é dominada pela resistência da matriz. Todos estes fatores podem ter contribuído para o desempenho insatisfatório dos compósitos com fibras curtas de sisal ou coco, com relação a resistência à tração, frente à matriz de poliuretano.

Os gráficos da Figura 22 comparam o efeito das diferentes geometrias de reforço nos compósitos sisal/PU. Nesta análise estão incluídos os compósitos com tecido, fibras curtas de sisal, fios unidirecionais e fibras longas unidirecionais. Infelizmente, devido às limitações do processo de moldagem dos compósitos e características de cada tipo de reforço, não foi possível manter o mesmo percentual em volume de reforço para todos os compósitos, o que permitiria uma comparação mais direta entre os mesmos.

Observa-se que os compósitos com tecido de sisal apresentaram a menor resistência à tração, Figura 22a, inferior à matriz de poliuretano e aos demais compósitos. Os fatores que contribuíram para este comportamento incluem: os fios orientados transversalmente à direção do carregamento que, como anteriormente comentado reduzem a resistência do compósito, os pontos de entrelaçamento dos fios (ver foto do tecido na Figura 8), que podem dificultar tanto a transferência de carga entre fibra e matriz como a molhabilidade das fibras nesta região e o fato dos tecidos serem demasiadamente grosseiros. Provavelmente, a utilização de tecidos com fios mais finos garantiria um melhor resultado, devido ao aumento da razão de aspecto. A escolha deste tipo de tecido como uma alternativa de reforçamento foi

devido ao seu baixo custo e maior facilidade de processamento, em relação aos demais tipos de reforços utilizados.

Os compósitos com fibras longas unidirecionais tratadas apresentaram a maior resistência à tração, seguidos dos compósitos com fios unidirecionais não tratados. Sabe-se que as fibras (neste caso fibras ou fios), orientadas na direção do carregamento proporcionam uma efetiva transferência de carga entre fibra/matriz, garantindo um melhor desempenho mecânico, em relação aos compósitos com tecido ou fibras curtas aleatórias. O compósito com fibras longas, comparado ao compósito com fios, garante um melhor efeito de reforçamento devido à maior razão de aspecto das fibras. Entretanto, deve-se levar em conta que o comprimento máximo das fibras é de aproximadamente 1,5m, enquanto que não há limitação para o comprimento dos fios que poderiam ser utilizados no processo de filamentos contínuos (*filament winding*), por exemplo.

O tratamento alcalino teve um efeito negativo nos compósitos com tecido e fios unidirecionais, oposto ao verificado para os compósitos com fibras curtas e longas. Para os compósitos com tecido houve um pequeno decréscimo da resistência à tração e para os compósitos com fios, uma redução brusca. Para explicar tal comportamento foram realizadas análises das superfícies de fratura dos compósitos com tecido, cujas fotomicrografias são apresentadas na Figura 25, e ensaios de tração dos fios tratados e não tratados, cujos resultados são apresentados na Tabela IV.

Figura 25 - Morfologia de fratura dos corpos de prova de tração dos compósitos com tecido. (a) Compósito com tecido tratado. (b) Compósito com tecido não tratado.

Tabela IV – Resultados do ensaio de tração dos fios tratados e não tratados.

	Carga máxima (N)		Alongamento total (%)	
	Média	Mín. – Máx.	Média	Mín. – Máx.
Fio não tratado	211	167 - 255	3	2,4 - 4
Fio tratado	93	65,7 – 121,6	5,3	3 - 8

O tratamento alcalino efetivamente melhorou a aderência entre fibra e matriz. Como pode ser visto na Figura 25a, o compósito com tecido tratado mostrou uma fratura plana, quase sem deslizamento das fibras que compõem o fio. Na Figura 25b, compósito com tecido não tratado, vê-se um bloco de fios expostos caracterizando o efeito de extração de fibras e a fraca adesão interfacial. Observa-se ainda que os compósitos com tecido tratado, Figura 25a, mostraram melhor molhabilidade dentro do fio do que os compósitos com tecido não tratado, Figura 25b.

Sendo constatado que o tratamento alcalino melhorou a molhabilidade dentro dos fios e a aderência entre fibra e matriz, a perda de resistência dos compósitos foi atribuída à perda de resistência dos fios, tal como comprovado nos ensaios de tração, ver Tabela IV. A carga máxima suportada pelos fios tratados foi cerca de 126% menor do que a suportada pelos fios não tratados, havendo também aumento do alongamento total. A explicação para este comportamento é que durante o tratamento alcalino, os fios perderam parcialmente a sua compactação, natural do processo de fiação, ficando menos resistentes à tração. Esta perda de compactação permitiu uma melhor molhabilidade interna dos fios pela resina.

No caso do tecido de sisal ocorreu também contração do tecido durante o tratamento alcalino, o que promoveu aumento da fração volumétrica, (tecido não tratado $\rightarrow V_{ff}=22\%$, tecido tratado $\rightarrow V_{ff}=27\%$). Esta contração, no entanto, tornou a trama mais fechada e diminuiu a molhabilidade externa dos fios, tornando possível o contato fio/fio, o que também pode ter contribuído para a diminuição da resistência mecânica dos compósitos com tecido tratado.

Com relação ao módulo de elasticidade, foi observado que, com exceção dos compósitos com 10% de fibras curtas de coco, ver Figura 21b, todos os demais compósitos mostraram aumento desta propriedade em relação ao poliuretano, com acréscimos de até 650%. Como consequência, houve uma significativa redução do alongamento, ver Figuras 21c e 22c. Tal como verificado nos resultados da resistência à tração, houve, de um modo geral, aumento do módulo de elasticidade com o aumento da fração volumétrica de fibras e com o tratamento alcalino, em decorrência do aumento da resistência interfacial.

O aumento do módulo de elasticidade dos compósitos em relação à matriz deve-se ao efeito de reforçamento das fibras, em outras palavras, um material de maior módulo, as fibras, substitui o de menor módulo, a matriz.

Assim, pode-se dizer que com relação ao módulo de elasticidade, as fibras de sisal e coco, independente da geometria e da condição de tratamento, atuaram efetivamente como reforçamento para o compósito, uma vez que esta propriedade mostrou-se superior a da matriz de poliuretano (com exceção dos compósitos com 10% de fibras curtas de coco).

A Tabela V reúne dados de propriedades mecânicas, encontrados na literatura, de alguns compósitos de matrizes poliméricas e fibras vegetais e dos compósitos estudados neste trabalho. Estes compósitos foram preparados sob diferentes condições e com variados teores de fibras, de modo que não é possível uma comparação direta entre os mesmos. Estes dados foram inseridos neste trabalho para se ter uma idéia geral da resistência mecânica destes compósitos, avaliada por outros pesquisadores. Analisando a Tabela V, pode-se concluir que o compósito sisal/poliuretano em estudo apresentou um bom desempenho mecânico.

Tabela V - Resumo das propriedades mecânicas dos compósitos em estudo e de alguns compósitos poliméricos com fibras naturais encontrados na literatura.

	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Alongamento total (%)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo em Flexão (GPa)	Resistência ao Impacto (kJ/m ²)	Absorção d'água (%)
Sisal/PU (neste trabalho)	38,4-120,0	3,0-15,5	1,1-3,0	22,9-147,0	1,9-6,4	9,9-30,0	1,7-15,6
Coco/PU (neste trabalho)	21,0-32,0	2,0-2,6	1,1-2,3	42,5-51,0	1,6-2,19	5,0-11,0	5,6-16,9
Sisal/PS (Nair et al., 1996)	11,0-48,3	0,4-1,1	2,0-9,0				
Sisal/LDPE (Satyanarayana et al., 1990)	6,1-31,0	0,3-3,0	<1,0- 4,2				
Sisal/epóxi (Paula, 1996)	103,0-132,0	3,3-4,3	3,0-3,1	67,0-86,0	5,2-6,7		
Sisal/PU (Carvalho et al., 2002)	2,5-65,4	0,02-2,2	5,5-16,5				
Juta/PP (Joseph et al., 1999)	18,0-37,0	0,03-0,46	7,0-15,0				0,77-6,8
Juta/Poliéster (Gowda et al., 1999)	35,0-60,0	3,5-7,0					
Coco/PF (Owolabi, 1985)				30,5-98,0		7,1-19,1	
Coco/PVC (Owolabi, 1988)	12,5-22,0					3,6-67,0	
Coco/PP (Rozman, 2000)	8,0-23,5		3,4-6,0	11,3-36,7	0,95-3,9		5,0-6,7
Coco/poliéster (Satyanarayana et al., 1990)	18,6	0,004		38,5		3,8	1,4
Bagaço de cana/Fenólica (Paiva; Frollini, 1999)						5,7-8,6	
Banana/Poliéster (Poathan et al., 1999)	23,0-55,0	0,2-0,68		10,0-40,0	2,3-5,3	9,0-37,0	12,0-29,0

4.3 Propriedades Mecânicas em Flexão

As propriedades mecânicas de resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão dos compósitos estudados são apresentadas nas Figuras 26 e 27. As propriedades mecânicas em flexão da matriz foram representadas, nestas figuras, por uma linha horizontal e servem como referência para as análises dos resultados.

Como pode ser observado na Figura 26a, os valores da resistência à flexão dos compósitos com fibras curtas foram inferiores ao da matriz. Além disto, os compósitos com fibras curtas de sisal mostraram diminuição da resistência à flexão com o aumento da fração volumétrica de fibras. Este comportamento é discutido a seguir.

Sabe-se que nos compósitos com fibras curtas as extremidades das fibras atuam como pontos de concentração de tensão e assim funcionam como regiões de iniciação de trincas (Agarwal; Broutman, 1990). Além disto, no ensaio de flexão, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade são controlados pela resistência do material localizado na superfície do compósito. A trinca sempre se inicia na região trativa do corpo de prova e se propaga para o lado compressivo. Desta forma, as fibras que efetivamente atuam no reforçamento do compósito são às localizadas do lado trativo do corpo de prova e orientadas na direção da tensão aplicada. As fibras com orientação perpendicular a esta, atuam no sentido de diminuir a resistência mecânica do compósito e, neste caso, a resistência à flexão é dominada pela resistência à flexão da matriz. A diminuição da resistência à flexão dos compósitos com o aumento da fração volumétrica de fibras curtas ocorreu porque estas atuaram mais como defeito do que como reforço. Com o aumento da fração volumétrica de fibras, maior será o número de extremidades destas inseridas na matriz e, portanto um número maior de defeitos atuando na matriz.

(a)

(b)

Figura 26 - Gráficos da resistência à flexão (a), e do módulo de elasticidade em flexão (b), do poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco não tratadas e tratadas em solução de NaOH (10%).

(a)

(b)

Figura 27 - Gráficos da resistência à flexão (a), e do módulo de elasticidade em flexão (b), do poliuretano e compósitos com reforço de sisal de diferentes geometrias.

Para os compósitos com fibras curtas de coco não houve variação significativa da resistência à flexão com o aumento da fração volumétrica de fibras e tal como ocorreu para os compósitos com fibras curtas de sisal, a resistência à flexão foi inferior à da matriz.

O tratamento alcalino promoveu aumento da resistência à flexão dos compósitos com fibras curtas, seja de sisal ou coco. Para os compósitos com fibras curtas de sisal, o aumento da resistência à flexão foi maior para os compósitos com menor percentual de fração volumétrica. Com maiores percentuais de fibras, o dano promovido é maior do que o efeito benéfico do tratamento alcalino.

No caso dos compósitos com fibras curtas de coco o efeito do tratamento alcalino na resistência à flexão foi pequeno se comparado aos compósitos com fibras de sisal de mesmo percentual de fibras. Isto deve-se, provavelmente, às características inerentes das fibras de coco, ou seja, o benefício do tratamento alcalino varia para diferentes tipos de fibras (Tita, 2002). Pode também ter ocorrido alterações na estrutura interna da fibra devido às severas condições do tratamento. Neste caso, o aumento da resistência interfacial entre fibra e matriz, promovido pelo tratamento, seria compensado pela perda de resistência mecânica da fibra.

O efeito da geometria do reforço na resistência à flexão pode ser avaliado pelo gráfico da Figura 27a. Ainda que não seja possível uma comparação direta entre os compósitos, devido às diferenças nos percentuais de fração volumétrica, algumas considerações podem ser tiradas.

1) Como ocorreu nos ensaios de tração, o melhor desempenho foi dos compósitos com fibras longas que apresentou acréscimo de até 112% da resistência à flexão em relação à matriz. Esta é conhecidamente a melhor configuração de reforço pois, quando as fibras estão alinhadas na direção da tensão aplicada, o fenômeno de transferência de carga entre fibra e matriz é maximizado.

2) O segundo melhor desempenho foi dos compósitos com fios unidirecionais seguido dos compósitos com tecido e fibras curtas. A resistência à flexão dos compósitos com fios unidirecionais foi aproximadamente de mesmo valor da resistência da matriz. Como os fios foram posicionados nas proximidades da linha neutra de carregamento do corpo de prova, o seu efeito na resistência à flexão foi desprezível.

3) Os compósitos com tecido e fibras curtas mostraram o pior desempenho, com diminuição dos valores da resistência à flexão, comparados aos da matriz. O efeito das fibras curtas nesta propriedade já foi discutido acima. Nos compósitos com tecido, o mesmo está localizado nas proximidades da linha neutra de carregamento do corpo de prova, mas, devido a sua espessura, é verificada alguma influência nas propriedades mecânicas em flexão do compósito. Neste caso, os fios orientados transversalmente à direção da tensão aplicada e os pontos de entrecruzamento dos fios, dificultam a transferência de carga entre matriz e fibra.

4) O efeito do tratamento alcalino na resistência à flexão dos compósitos com fibras longas unidirecionais foi positivo. Para os compósitos com fios unidirecionais praticamente não houve alteração da resistência à flexão, uma vez que os fios foram posicionados nas proximidades da linha neutra de carregamento do corpo de prova e, portanto, não houve efeito de reforçamento. Para os compósitos com tecido houve um pequeno aumento da resistência à flexão com o tratamento alcalino que pode ser creditado ao aumento da resistência interfacial e da fração volumétrica de fibras. No entanto, considerando-se os desvios observados, este aumento da resistência à flexão não pode ser considerado como um padrão de comportamento.

Com relação ao módulo de elasticidade em flexão, analisando apenas os compósitos com fibras curtas de sisal (Figura 26b), foi observado aumento do módulo de elasticidade com o aumento da fração volumétrica de fibras. Apenas o compósito com 10% de fibras não tratadas apresentou valor do módulo de elasticidade inferior ao da matriz. Ocorreu aumento do módulo de elasticidade com o tratamento alcalino; este aumento foi maior para os compósitos com menor fração volumétrica de fibras. Isto indica que o aumento do percentual de fibras foi mais influente no módulo de elasticidade do que a resistência interfacial. Os compósitos com fibras curtas de coco apresentaram módulo de elasticidade inferior aos compósitos com fibras de sisal e, quase sempre, inferior ao da matriz.

Avaliando o efeito da geometria do reforço no módulo de elasticidade, (Figura 27b), foi observado que os compósitos com fibras longas unidirecionais apresentaram o maior valor do módulo de elasticidade, seguido dos compósitos com fibras curtas. O módulo de elasticidade destes compósitos foi superior ao da matriz enquanto que os compósitos com tecido e fios unidirecionais mostraram o mesmo módulo da matriz.

Nos compósitos com tecido e fios unidirecionais este comportamento deve-se ao posicionamento dos mesmos nas proximidades da linha neutra do corpo de prova. Na superfície do compósito há apenas resina e o módulo de elasticidade medido será o módulo da matriz.

4.4 Tenacidade à Fratura

4.4.1 Tenacidade à Fratura da Resina Poliuretano

Curvas da força em função do deslocamento, que representam o comportamento geral dos corpos de prova ensaiados, nas duas velocidades de carregamento utilizadas (0,5 e 1mm/min), são apresentadas na Figura 28.

Figura 28 - Curvas da força em função do deslocamento obtidas no ensaio de tenacidade à fratura, para as duas velocidades de carregamento utilizadas.

O formato das curvas é representativo de um material com comportamento dúctil ou elástico não linear e sugere que as metodologias da MFEP sejam utilizadas para a determinação da tenacidade à fratura do material. Desta forma, o conceito da integral-J pode ser aplicado sem maiores dificuldades. Devido às imprecisões na determinação de J_{IC} para os materiais poliméricos, como já discutido na revisão bibliográfica, optou-se por avaliar a tenacidade da resina por meio da curva de resistência, ou curva J-R, determinada pela técnica dos múltiplos corpos de prova. As curvas apresentadas na Figura 28 serviram de base para a

determinação dos níveis de carga nos quais os corpos de prova foram descarregados, durante a realização dos ensaios.

Para a velocidade de carregamento de 0,5mm/min a trinca se propagou de maneira estável sendo possível, se desejado, conduzir o ensaio até que o corpo de prova rompesse por rasgamento dúctil. Com 1,0mm/min a trinca se propagou de maneira estável até ser ultrapassado o ponto de carga máxima, quando então ocorreu fratura instável. As curvas J-R correspondentes são apresentadas na Figura 29.

Figura 29 - Curvas J-R para a resina poliuretano nas duas velocidades de carregamento utilizadas.

Foi verificado decréscimo da tenacidade com o aumento da velocidade de carregamento. Este comportamento não é regra para os materiais poliméricos. Che et al. (1997) e Bernal e Frontini (1992) obtiveram um comportamento diferente para um PVC e um ABS, respectivamente. Nestes trabalhos, a tenacidade não

apresentou variação significativa para as velocidades de carregamento utilizadas, incluindo as velocidades de 0,5 e 1mm/min.

Para que a curva J-R seja independente das dimensões do corpo de prova, alguns limites relativos ao crescimento máximo de trinca, $\Delta a_{\text{máx}}$, e ao valor $J_{\text{máx}}$ devem ser verificados. A norma ASTM D6068-96 estabelece um crescimento máximo de trinca para a construção da curva J-R, $\Delta a_{\text{máx}} = 0,1b_0$. Para as dimensões do corpo de prova utilizadas neste trabalho, este valor foi de 0,8mm. Na curva J-R apresentada, este limite foi um pouco excedido, mas isto não compromete a validade da curva pois este limite é por demais conservativo (Huang, 1991), (Pascaud et al., 1997). Com relação ao valor $J_{\text{máx}}$, a norma ASTM D6068-96 não faz nenhuma referência. Assim, optou-se por utilizar o limite especificado pela norma ASTM E1820-99a (para materiais metálicos):

$$J_{\text{máx}} = (b_0\sigma_y)/20 \quad \text{ou} \quad (5)$$

$$J_{\text{máx}} = (B\sigma_y)/20 \quad (6)$$

Onde b_0 e B são o ligamento inicial e a espessura do corpo de prova, respectivamente e σ_y a média entre o limite de escoamento e o limite de resistência do material. A norma recomenda usar a equação que fornecer o menor resultado. Para o poliuretano estudado a Equação 5 foi utilizada e o resultado foi de aproximadamente 16kJ/m^2 , valor este bem acima daqueles que constam na curva J-R obtida. Em suma, a curva J-R obtida está de acordo com as exigências normativas.

4.4.1.1 Morfologia da Superfície de Fratura

Na Figura 30 são apresentadas fotos das superfícies de fratura de três corpos de prova. As regiões I, II e III correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca e propagação estável da trinca, respectivamente. A seta indica a direção de propagação.

Figura 30 – Foto das superfícies de fratura de corpos de prova de resina poliuretano, ensaiados com velocidades de carregamento de 0,5mm/min (a e b) e 1mm/min (c). As regiões I, II e III correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca e propagação estável da trinca (Δa), respectivamente.

A Figura 30a é de um corpo de prova ensaiado com velocidade de 0,5mm/min, cujo ensaio foi conduzido até a separação do corpo de prova, que ocorreu por rasgamento dúctil, como pode ser inferido da Figura. O corpo de prova da Figura 30b, foi também ensaiado com velocidade de 0,5mm/min, porém, o ensaio foi interrompido a um nível de carga pré determinado e, ao final do ensaio o corpo de prova foi fraturado em nitrogênio líquido. No último caso, Figura 30c, o

corpo de prova foi ensaiado com velocidade de 1,0mm/min e após a propagação estável da trinca, a fratura ocorreu de forma frágil e instável, com total separação do corpo de prova.

Tanto na Figura 30b (0,5mm/min) como na Figura 30c (1,0mm/min), é possível distinguir claramente a região de propagação estável da trinca. Observa-se a quase ausência do efeito de tunelamento, o que indica que a espessura do corpo de prova (10mm), foi suficiente para garantir um estado de deformação plana durante o processo de propagação da trinca.

As Figuras 31 e 32 mostram com mais detalhe a região de propagação estável da trinca de alguns corpos de prova analisados por microscopia eletrônica de varredura. Na interface entre a pré-trinca e a propagação estável da trinca não há indício de estiramento da ponta da trinca, porém, não é possível afirmar se houve ou não ocorrência de estiramento, pois o descarregamento do corpo de prova, após o ensaio, pode ter mascarado esta região, fato este já observado e discutido por outros autores (Huang; Williams, 1990).

A região de propagação estável apresenta uma série de "degraus" de forma triangular que surgem em vários pontos na ponta da trinca e se unem progressivamente formando "degraus" maiores. Este modelo de propagação é conhecido como linhas de rio (*river lines*) e é a fratura mais característica de materiais frágeis e semi-frágeis (Hull, 1999). Morfologias semelhantes foram observadas em resinas epóxi e poliéster (Hull, 1999).

A análise da morfologia de fratura dos corpos de prova indicou que a propagação da trinca ocorreu de maneira estável. A variação da velocidade de carregamento não causou mudança perceptível na morfologia de fratura.

É interessante notar que, mesmo sendo um polímero termorrígido, como são as resinas epóxi e poliéster, o poliuretano mostrou um comportamento dúctil, sendo possível avaliar a sua tenacidade utilizando o conceito da Integral-J. No

entanto, a superfície de fratura dos corpos de prova mostrou características de fratura frágil, coerente com o mecanismo de fratura de um polímero termorrígido.

Figura 31 – (a) Superfície de fratura de um corpo de prova ensaiado com velocidade de carregamento de 0,5mm/min. (b) Ampliação da área de início de propagação da trinca. A direção de propagação da trinca é indicada pela seta. I, II e III indicam as regiões de pré-trinca, propagação estável e fratura final em nitrogênio líquido.

Figura 32 – (a) Superfície de fratura de um corpo de prova ensaiado com velocidade de carregamento de 1mm/min. (b) Ampliação da área de início de propagação da trinca. A direção de propagação da trinca é indicada pela seta. I e II indicam as regiões de pré-trinca e propagação estável da trinca.

4.4.2 Tenacidade à Fratura dos Compósitos

Compósitos com matrizes termorrígidas são normalmente avaliados através do parâmetro, K , fator de intensidade de tensão, tendo em vista o seu comportamento frágil (Zhao; Botsis, 1996). Neste trabalho, a matriz de poliuretano, mesmo sendo um termorrígido, apresentou um comportamento dúctil. Na avaliação da tenacidade à fratura da matriz, a técnica da Integral-J foi utilizada. Porém, para os compósitos, esta técnica torna-se inviável, pois nenhuma característica distintiva entre o início de propagação da trinca e a fratura final, pós-ensaio, em nitrogênio líquido pôde ser identificada para medida do crescimento estável da trinca. Este é um problema comum para materiais compósitos e inerente à própria estrutura do compósito (Wong; Mai, 1999). Existem técnicas de monitoramento contínuo do crescimento da trinca, como a Variação da Flexibilidade Elástica, que poderiam ser utilizadas, no entanto, há limitações na sua aplicação (Chan; Williams, 1983).

Diante da impossibilidade de obtenção da curva J-R, tal como obtida para a matriz, optou-se por uma análise em termos da energia absorvida até a carga máxima, utilizando-se para tal, o parâmetro, G , taxa de liberação de energia, tal como definido na norma ASTM D5045:

$$G = \frac{U}{BW\phi} \quad (7)$$

Onde U é a área (energia) sob a curva $P \times \Delta$, B e W são respectivamente a espessura e a largura do corpo de prova e ϕ , uma função de a/W , é o fator calibração de energia, cuja expressão encontra-se na norma ASTM D5045.

Durante os ensaios, os corpos de prova do tipo compacto foram mantidos sob carregamento monotônico até ser verificado, na curva $P \times \Delta$, um decréscimo de

cerca de 50% da carga máxima. Para o cálculo de G , foi determinada a área sob a curva $P \times \Delta$ até o ponto de carga máxima (U), considerado como o ponto crítico para a avaliação da tenacidade à fratura. O parâmetro G assim determinado foi, neste trabalho, denominado de $G-P_{máx}$. Além de $G-P_{máx}$ foi também determinada a inclinação da porção linear da curva $P \times \Delta$, que está relacionada com a “rigidez” do material. Aproximadamente, pode-se dizer que esta “rigidez” assemelha-se ao módulo de elasticidade medido em um ensaio de tração.

Foram analisados os compósitos com fibras curtas de sisal e coco e com tecido de sisal. Estes possuem propriedades mecânicas mais “isotrópicas” se comparados aos demais compósitos estudados, com fios e fibras longas de sisal unidirecionais. Fotos de alguns corpos de prova, após o ensaio, e das superfícies de fratura, são apresentadas nas Figuras 33 e 35, respectivamente.

Figura 33 – Corpos de prova do tipo CT, após o ensaio de tenacidade. (a) compósito com fibras curtas de sisal não tratadas, (b) compósito com fibras curtas de coco não tratadas, (c) compósito com tecido de sisal não tratado.

Figura 34 – Superfície de fratura dos corpos de prova do tipo CT fraturados em nitrogênio líquido. As fotos (a), (b) e (c) são de compósitos com fibras curtas de sisal, fibras curtas de coco e tecido de sisal não tratados, respectivamente. As fotos (d), (e) e (f) são dos mesmos tipos de compósitos com fibras tratadas em solução de NaOH (10%). A seta indica a direção de crescimento da trinca e a linha pontilhada delimita a região da pré-trinca.

O ensaio de tenacidade progrediu de forma controlada, não ocorrendo instabilidade ou fratura catastrófica. Como pode ser visto nas superfícies de fratura mostradas na Figura 34, não foi possível definir onde termina a região de propagação estável da trinca e se inicia a fratura final do corpo de prova em nitrogênio líquido. Além disto, como houve descarregamento do corpo de prova, após o ensaio, muito dos eventos que poderiam ser identificados na região de propagação estável, foram provavelmente mascarados. Deste modo, não foi possível medir o crescimento estável da trinca. Trabalhos da literatura propõem, como uma alternativa, a medida do crescimento da trinca nas faces do corpo de prova (Avarez et al., 2002). Neste trabalho, porém, foi observado que nas faces do corpo de prova a trinca cresceu de forma não linear, geralmente seguindo a interface fibra/matriz e uma medida do crescimento da trinca, neste caso, incorreria em erro.

As curvas da força em função do deslocamento, para o poliuretano e compósitos, são apresentadas nas Figuras 35, 36 e 37.

Figura 35 – Curvas da força em função do deslocamento obtidas dos ensaios de tenacidade, com velocidade de carregamento de 0,5mm/min, para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco. NT - Não tratadas, T - Tratadas em solução de NaOH (10%).

Figura 36 - Curvas da força em função do deslocamento obtidas dos ensaios de tenacidade, com velocidades de carregamento de 0,5 e 1,0 mm/min, para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco não tratadas (NT).

Figura 37 – Curvas da força em função do deslocamento obtidas dos ensaios de tenacidade com velocidade de carregamento de 0,5mm/min, para os compósitos com tecido de sisal não tratados, (NT) e tratados, (T), em solução de NaOH (10%). O número de camadas de tecido utilizados na moldagem dos compósitos é indicado na legenda.

Como pode ser observado nas curvas apresentadas, todos os compósitos, independente do tratamento das fibras e das velocidades de carregamento utilizadas exibiram extensivo crescimento estável de trinca.

Nos compósitos com tecido, Figura 37, após a porção linear inicial da curva, foi observado queda de carga, seguida por novos acréscimos ou decréscimos sucessivos. Estas quedas de carga ocorreram de forma suave, sendo algumas vezes precedidas por um período de carga constante. As quedas de carga devem-se às falhas sucessivas das fibras que compõem os fios formadores da trama. Além disto, acredita-se que durante o carregamento os fios na região à frente da trinca, originalmente torcidos, sofram um alinhamento parcial antes que ocorra a sua fratura, de forma que retarda o avanço da trinca. Este processo, associado a

ductilidade da matriz, foi responsável pela suavidade nas quedas de carga, comportamento bem diferente do comumente observado em compósitos com resinas termorrígidas e fibras sintéticas. Nestes, as quedas de carga são abruptas e a porção inicial da curva, até a primeira queda de carga, é praticamente linear (Zhao; Botsis, 1996), (Gaffney; Botsis, 1999). Nas curvas aqui apresentadas a perda da linearidade ocorre bem antes da primeira queda de carga, devido à ductilidade da matriz. Nos compósitos com fibras curtas, Figuras 35 e 36, as quedas de carga apresentam-se como pequenas descontinuidades nas curvas.

Os valores da tenacidade, $G-P_{máx}$, e da inclinação da porção linear da curva da carga em função do deslocamento, aqui denominada de *rigidez*, são apresentados em forma de gráficos, na Figura 38. Estes gráficos são referentes aos compósitos ensaiados com velocidade de carregamento de 0,5mm/min e avaliam, entre outros fatores, o efeito do tratamento alcalino. Os resultados da tenacidade, $G-P_{máx}$, e da *rigidez* da matriz, foram plotados como uma linha horizontal cruzando as colunas e servem como referência nas análises.

(a)

Figura 38 – Influência do tratamento alcalino na *Rigidez* (a), e na tenacidade, *G-Pmáx* (b), para os compósitos ensaiados com velocidade de carregamento de 0,5mm/min. A fração volumétrica de reforço dos compósitos com tecido é indicada nas colunas do gráfico correspondente.

Como pode ser observado na Figura 38a, os compósitos, de uma forma geral, apresentaram aumento da *rigidez* com o aumento da fração volumétrica de fibras. Exceção para os compósitos com fibras de coco, que praticamente não mostraram alteração na *rigidez* com o aumento do teor de fibras, provavelmente porque este aumento foi muito pequeno, apenas 4%.

Os compósitos com fibras curtas de coco mostraram menor *rigidez* do que os compósitos com fibras curtas de sisal e mesmo que a própria matriz. Este comportamento deve-se à própria natureza da fibra de coco, de menor resistência mecânica do que a fibra de sisal, devido principalmente ao seu baixo teor de celulose, e aos baixos percentuais de fibras utilizados, insuficientes para restringir a deformação da matriz. Estes percentuais estão certamente abaixo do volume crítico, ou volume mínimo, acima do qual as fibras começam a reforçar a matriz. Este volume mínimo, obviamente, depende de vários fatores, tais como o

comprimento, tipo e condição de tratamento das fibras, tipo de matriz, qualidade da interface, etc...

Comparando as diferentes geometrias de reforço, fibras curtas e tecido de sisal, observa-se maior *rigidez* nos compósitos com fibras de curtas, em relação aos compósitos com tecido. Nos compósitos com fibras curtas, as fibras estão aleatoriamente distribuídas por todo o material, dificultando a livre deformação da matriz. Nos compósitos com tecido, tem-se camadas de resina (sem fibras que interfiram na deformação da matriz), intercalando as camadas de tecido. Além disto, já foi verificado nos ensaios de tração que os compósitos com tecido têm menor resistência à tração e módulo de elasticidade do que os compósitos com fibras curtas.

Com relação ao efeito do tratamento alcalino na *rigidez* dos compósitos, ainda na Figura 38a, foi observado que os compósitos com fibras curtas de sisal e coco tratadas mostraram maior *rigidez* do que os compósitos com fibras não tratadas. Este comportamento deve-se à melhor qualidade da interface fibra/matriz obtida com o tratamento alcalino. Para os compósitos com tecido o efeito do tratamento alcalino foi nulo ou negativo. Foi constatado, pelas análises das superfícies de fratura dos corpos de prova (ver Figura 40 apresentada a seguir), que o tratamento alcalino efetivamente melhorou a interface fibra/matriz nos compósitos com tecido tratado e o decréscimo da *rigidez* foi creditado à perda de resistência dos fios formadores da trama com o tratamento alcalino, como já discutido no item referente ao resultados dos ensaios de tração (ver Tabela IV).

A atuação dos principais mecanismos de absorção de energia dos materiais compósitos, já foi discutida na revisão bibliográfica deste trabalho. São estes, o movimento de inclinação (*tilting*) ou torção (*twisting*) ao redor das fibras, os mecanismos de descolamento e deslizamento (*debonding*), entre fibra e matriz, a

extração das fibras da matriz (*pull-out*) e o mecanismo de pontes de fibras (*bridging*).

Analisando os resultados da tenacidade à fratura dos compósitos, $G-P_{m\acute{a}x}$, apresentados na Figura 38b, algumas observações podem ser inferidas:

- (1) Aumento da tenacidade à fratura com o aumento da fração volumétrica de fibras.
- (2) Decréscimo da tenacidade à fratura dos compósitos com fibras de sisal tratadas em relação aos compósitos com fibras não tratadas.
- (3) Aumento da tenacidade à fratura dos compósitos com fibras de coco tratadas em relação aos compósitos com fibras não tratadas.
- (4) Os compósitos com tecido de sisal mostraram um aumento expressivo da tenacidade à fratura, em relação aos compósitos com fibras curtas de sisal e à matriz de poliuretano.

Os itens acima citados são justificados a seguir:

- (1) - Com o aumento da fração volumétrica de fibras, os mecanismos de absorção de energia são favorecidos, resultando em mais área superficial e consequentemente maior energia de fratura. Já foi comentado que o acréscimo de 4% no teor de fibras dos compósitos com fibras curtas de coco não causou mudança na *rigidez* (Figura 38a). No entanto, houve aumento da tenacidade (Figura 38b), o que sugere que a tenacidade é muito mais sensível à variação da fração volumétrica do que a *rigidez*. Os compósitos com fibras de coco, com exceção do compósito com 18% de fibras tratadas, mostraram baixa tenacidade à fratura, comparado ao poliuretano. Comparando os compósitos com 18% de fibras de coco e 20% de fibras de sisal, pode-se dizer que, no caso das fibras tratadas, o compósito com fibras de coco levam vantagem; neste caso, a influência do tratamento alcalino foi determinante, como será discutido a seguir. A maior

tenacidade da resina comparada aos compósitos com baixos teores de fibra, seja de coco ou sisal, pode ser atribuída ao mecanismo de dissipação de energia pela deformação plástica da resina (Pothan et al., 1997). Com o aumento da fração volumétrica de fibras este mecanismo é restringido e outros mecanismos de tenacificação decorrentes das fibras, começam a operar.

(2) - Analisando apenas os compósitos com fibras de sisal, a diminuição da tenacidade à fratura dos compósitos com fibras curtas ou tecido tratados, em relação aos não tratados, deve-se ao aumento da resistência interfacial que minimiza os principais mecanismos de absorção de energia nos compósitos, que são o deslizamento interfacial seguido da extração das fibras e o mecanismo de ponte de fibras. Este fato já foi observado por outros autores em ensaios de impacto, (Joseph et al., 1996b) e fadiga por impacto (Ray, 2002).

Fotomicrografias das superfícies de fratura dos compósitos com fibras curtas e tecido de sisal, mostrando a região de propagação estável da trinca são apresentadas nas Figuras 39 e 40, respectivamente.

(a)

(b)

Figura 39 - Superfície de fratura mostrando a região de propagação estável da trinca em compósitos com fibras curtas de sisal não tratadas, (a), e tratadas, (b), em solução de NaOH (10%).

Figura 40 - Superfície de fratura mostrando a região de propagação estável da trinca em compósitos com tecido de sisal não tratado (a) e tratado em solução de NaOH (10%).

Na Figura 39a, compósito com fibras curtas de sisal não tratadas, pode ser observado fibras expostas em maior número e comprimento, comparado a Figura 39b, compósito com fibras curtas de sisal tratadas, onde a maioria das fibras visíveis na imagem foram rompidas sem deslizamento. Este comportamento caracteriza a melhor qualidade da interface dos compósitos com fibras de sisal tratadas. Observa-se também, em ambas as Figuras, a presença de bolhas.

A Figura 40 mostra fios rompidos na região de propagação estável da trinca. As fibras que compõem os fios estão parcialmente rotacionadas em uma única direção, devido à torção natural dos fios que formam o tecido de sisal. No compósito com tecido não tratado, Figura 40a, o fio mostra-se mais compactado, com pouca abertura para permitir uma adequada molhabilidade das fibras que o compõem. Na Figura 40b, compósito com tecido tratado, fica claro que a resina penetrou dentro do fio promovendo uma melhor molhabilidade das fibras. Vê-se também boa aderência entre as fibras e a matriz.

(3) - No caso dos compósitos com fibras de coco houve aumento da tenacidade à fratura com o tratamento alcalino, contrariando o ocorrido com os compósitos com

fibras de sisal. Nestes compósitos, houve aumento da resistência interfacial com o tratamento alcalino, como comprova o aumento da *rigidez* (ver gráfico da Figura 38a) e os resultados do ensaio de impacto, apresentados a seguir. Este aumento, no entanto, foi apenas moderado, se comparado aos compósitos com fibras de sisal. Fotomicrografias da região de propagação estável da trinca são apresentadas nas Figuras 41 e 42. Regiões indicando boa e fraca aderência na interface fibra/matriz são observadas em ambos os compósitos, com fibras não tratadas, Figura 41, e com fibras tratadas, Figura 42, não sendo possível qualificar qual o comportamento predominante, tal como ocorreu nos corpos de prova ensaiados em tração. Algumas regiões dos compósitos com fibras de coco tratadas, como as indicadas por setas na Figura 42b, mostram a ocorrência de desfibrilação, separação do feixe de fibrilas que formam a fibra técnica.

Figura 41 - Superfície de fratura mostrando a região de propagação estável da trinca em compósitos com fibras de coco não tratadas. (a) Visão geral da fratura. (b) detalhe da interface entre fibra e matriz.

Figura 42 - Superfície de fratura mostrando a região de propagação estável da trinca em compósitos com fibras de coco tratadas em solução de NaOH (10%) por 24h. (a) Visão geral da fratura. (b) detalhe da interface entre fibra e matriz com a indicação de desfibrilação (setas).

Como o tratamento alcalino nas fibras de coco foi demasiadamente longo, comparado ao tratamento aplicado às fibras de sisal, acredita-se que houve comprometimento da estrutura interna da fibra.

Tratamento com NaOH sob condições mais severas promovem a remoção parcial de hemicelulose e lignina, material de cementação das fibras, e aumento da cristalinidade da celulose, o que, geralmente, propicia aumento da resistência à tração e módulo da fibra (Bledzik; Gassan, 1999). No entanto, propicia também uma maior desfibrilação, comprometendo a sua eficiência no reforçamento dos compósitos (Ray et al., 2002), (Sydenstricker et al., 2002). Desta forma, o aumento da tenacidade dos compósitos foi creditado à fácil separação do feixe de fibrilas que formam a fibra técnica. Esta desfibrilação criou uma fácil passagem para a propagação da trinca e promoveu a extração das fibrilas, o que consumiu energia por fricção mecânica e pela geração de mais área superficial. Processo semelhante foi verificado em compósitos com fibras de juta e resina vinilester, submetidas a ensaios de fadiga por impacto (Ray et al., 2002).

(4) O efeito da geometria do reforço na tenacidade à fratura pode ser analisado comparando-se os compósitos com fibras curtas e tecido de sisal. Na Figura 38b, é evidente o excelente desempenho dos compósitos com tecido de sisal, seja com relação aos compósitos com fibras curtas de sisal, seja com relação ao poliuretano. Nos compósitos com tecido, a interação entre os fios nos pontos de entrecruzamento e entre as fibras que formam os fios aumentaram substancialmente a absorção de energia. Este aumento ocorreu devido à maior fricção entre as fibras, resultante da ação de cisalhamento, tal como observado por Zee e Hsieh (1998), ao estudar a capacidade de absorção de energia de algumas fibras sintéticas em compósitos poliméricos durante o carregamento por impacto. Além disto, o processo de destorção dos fios durante o carregamento, também contribuiu para a ação de cisalhamento entre as fibras. Foi observado durante os ensaios que a falha do fio ocorreu pela quebra progressiva e individual das fibras.

Os gráficos apresentados na Figura 43 foram montados objetivando avaliar o efeito da velocidade de carregamento na *rigidez* e na tenacidade à fratura, $G_{Pmáx}$, dos compósitos. Apenas os compósitos com fibras não tratadas foram avaliados, pois o seu comportamento foi semelhante ao dos compósitos com fibras tratadas.

(a)

(b)

Figura 43 – Influência da velocidade de carregamento na *Rigidez* (a) e na taxa de liberação de energia na carga máxima, *G-Pmáx* (b), para os compósitos com fibras não tratadas. Os números entre parênteses no gráfico dos compósitos com tecido correspondem ao número de camadas utilizadas na moldagem dos compósitos.

Como pode ser visto na Figura 43a, o aumento da velocidade de carregamento, de 0,5 para 1,0mm/min, teve uma influência muito pequena nos resultados da *rigidez*, no sentido de aumentá-la. Nos resultados da tenacidade à

fratura, Figura 43b, não foi possível estabelecer nenhum padrão de comportamento, salientando os altos desvios apresentados por alguns dos compósitos estudados.

Este comportamento diverge do ocorrido para a resina poliuretano, onde houve clara diminuição da tenacidade com o aumento da velocidade de carregamento (ver Figura 29).

Como visto, o benefício da aplicação de tratamentos superficiais nas fibras para aumento da resistência interfacial nos compósitos, depende do tipo de aplicação. Interfaces fracas diminuem a resistência mecânica do compósito, em contrapartida promovem alta tenacidade à fratura, amortecimento no impacto e melhoria da resistência à fadiga do compósito (Sydenstricker et al., 2002).

4.5 Resistência ao Impacto

Qualquer que seja a aplicação pretendida, estruturas ou componentes estarão sujeitos a esforços estáticos e/ou dinâmicos que podem resultar em danos que levem o material a falhas prematuras. O carregamento dinâmico, ou por impacto, tem particular importância de ser analisado, pois, sob elevadas taxas de deformação, a fratura do material pode ocorrer de modo preferencialmente frágil (Naglis; Almeida, 1998).

Apesar da sua grande aplicabilidade, deve-se ter em mente que o ensaio de impacto não fornece parâmetros absolutos do material. Os resultados obtidos devem ser aplicados considerando-se a dimensão e geometria do corpo de prova utilizado, configuração e fração volumétrica do reforço e condições do ensaio.

Resultados mais completos podem ser obtidos com o uso do ensaio de impacto instrumentado e corpos de prova pré-trincados e, neste caso, os conceitos da mecânica da fratura podem ser aplicados nas análises (Williams; Rager, 2001). Os resultados do ensaio de impacto Charpy para a resina poliuretano e para os compósitos com fibras não tratadas e tratadas em solução de NaOH (10%), são apresentados na Figura 44.

Tal como ocorreu nos resultados de tenacidade à fratura, de uma forma geral os compósitos mostraram aumento da resistência ao impacto com o aumento da fração volumétrica de fibras. Este comportamento já era esperado pois com o aumento da fração volumétrica de fibras, os principais mecanismos de absorção de energia são favorecidos, resultando em maior energia para a fratura.

Ainda que não tenha sido utilizado os mesmos percentuais de fração volumétrica para uma comparação mais exata, fica claro pelos resultados apresentados na Figura 44, que os compósitos com fibras curtas de sisal apresentaram resistência ao impacto superior aos compósitos com fibras curtas de

coco e à matriz de poliuretano, alcançando um máximo de $24,47 \text{ kJ/m}^2$ (acréscimo de 158% em relação à matriz) para o compósito com 27% de fibras não tratadas. Este comportamento é atribuído às propriedades mecânicas superiores das fibras de sisal, comparadas às fibras de coco.

Figura 44 – Resistência ao Impacto do poliuretano e compósitos. A linha horizontal que cruza os gráficos corresponde ao resultado da resina poliuretano sem reforçamento.

No caso dos compósitos com fibras de coco, os baixos percentuais de fibras utilizados, associados às características da fibra, foram os responsáveis pelo baixo desempenho do compósito frente à matriz de poliuretano. Sabe-se que as extremidades das fibras são locais de concentração de tensão e assim atuam como pontos de iniciação de trinca durante o carregamento por impacto. Com baixa fração volumétrica estas trincas não encontram muitas barreiras durante o seu crescimento e propagam-se mais facilmente através da matriz. Apenas o compósito com 18% de fibras não tratadas mostrou resistência ao impacto ligeiramente superior à matriz.

O tratamento alcalino prejudicou o desempenho dos compósitos sob carregamento por impacto. Pode ser observado na Figura 44, que a resistência ao impacto dos compósitos com fibras de sisal tratadas, (fibras curtas ou tecido), foi bastante inferior aos compósitos com fibras não tratadas. No caso dos compósitos com fibras de coco, para o compósito com 14% de fibras, a redução da resistência ao impacto com o tratamento alcalino foi pequena, sendo mais evidente para o compósito com 18% de fibras. Com baixas frações volumétricas, os mecanismos de tenacificação devido às fibras são quase inoperantes, de modo que a diminuição da resistência ao impacto com o tratamento alcalino foi mínima.

Os dois mecanismos básicos de absorção de energia dos materiais são a criação de novas superfícies de fratura e a deformação do material. No ensaio de impacto, o primeiro mecanismo a operar é a deformação do material e, sendo a energia incidente suficientemente alta, ocorre a iniciação e propagação da trinca, atuando como o segundo mecanismo de absorção de energia. No caso dos compósitos, os mecanismos de absorção de energia de maior contribuição para a sua tenacidade ocorrem durante a propagação da trinca e são a extração das fibras e o descolamento da interface (Bledzik; Gassan, 1999), (Gowda et al., 1999), (Zee, 1998). Estes mecanismos consomem energia pela criação de uma maior área superficial de fratura dentro do compósito e pelo trabalho de fricção na interface.

A Figura 45 mostra corpos de prova Charpy com fibras curtas de sisal, fibras curtas de coco e tecido de sisal, após ensaios de impacto. Nos corpos de prova com reforço não tratado (NT) é claramente visível um certo número de fibras expostas, caracterizando o mecanismo de extração de fibras. Os corpos de prova com reforço tratado (T), com melhor aderência na interface, apresentam uma superfície de fratura mais regular. A maior parte dos corpos de prova com tecido não rompeu completamente devido à alta tenacidade apresentada.

Figura 45 – Corpos de prova Charpy após os ensaios de impacto. (a) compósitos com fibras curtas de sisal, (b) compósitos com fibras curtas de coco e (c) compósitos com tecido de sisal. NT – Fibras não tratadas, T – Fibras tratadas.

O efeito do tratamento alcalino na interface fibra/matriz pode também ser visualizado através da análise da superfície de fratura dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura. As superfícies de fratura de compósitos com fibras curtas de sisal são apresentadas na Figura 46. No compósito com fibras curtas de sisal não tratadas, Figura 46a, as “longas” fibras expostas na superfície caracterizam o mecanismo de extração de fibras, em decorrência da fraca adesão na interface fibra/matriz. Na Figura 46b, compósito com fibras tratadas, este efeito é muito menor e a maioria das fibras romperam no plano da trinca sem indicação de extração de fibras. Comportamento similar foi observado para os compósitos com fibras de coco e com tecido de sisal.

Figura 46 - Superfície de fratura de corpos de prova Charpy com fibras curtas de sisal não tratadas, (a) e tratadas, (b), em solução de NaOH (10%).

O tratamento alcalino, ao melhorar a qualidade da interface fibra/matriz, diminuiu os mecanismos de absorção de energia do compósito e consequentemente, sua resistência ao impacto.

Dependendo da natureza do compósito e do tipo de tratamento aplicado às fibras, pode haver acréscimo ou diminuição da resistência ao impacto. Diferentes sistemas fibra/matriz têm diferentes características de interface. O efeito da absorção d'água é um bom exemplo. Como observado por Li et al. (2000) a absorção d'água em compósitos sisal/poliéster é cerca de duas a três vezes maior do que em compósitos sisal/epóxi. Para o compósito sisal/epóxi, a resistência ao impacto melhora com a absorção d'água como resultado de um aceitável nível de descolamento na interface, mas, para o compósito sisal/poliéster a resistência ao impacto diminui devido à completa destruição da interface.

O aumento da resistência ao impacto com a redução da resistência interfacial foi também constatado por Joseph et al. 1996b, em compósitos sisal/fenólica e por Rong et al. 1998, em compósitos sisal/epóxi e sisal/poliéster.

Os compósitos com tecido de sisal, tratado e não tratado, mostraram aumento expressivo da resistência ao impacto em relação à matriz e aumento apenas moderado em relação aos compósitos com fibras curtas de sisal, para

valores aproximados de fração volumétrica. Como já foi dito na discussão dos ensaios de tenacidade, a alta absorção de energia dos compósitos com tecido deve-se à fricção entre as fibras que formam os fios do tecido, resultante da ação de cisalhamento.

Quando são comparados os resultados dos ensaios de tenacidade à fratura e impacto, ainda que as condições de ensaio sejam diferentes, os mecanismos de absorção de energia do material são os mesmos e algumas observações podem ser inferidas. Nos compósitos com fibras de coco o aumento da resistência interfacial com o tratamento alcalino causou decréscimo da resistência ao impacto, Figura 44, porém houve aumento da tenacidade à fratura, Figura 38. No ensaio de tenacidade, a baixa velocidade de carregamento permitiu que o processo de separação das fibrilas dentro da fibra de coco atuasse como um mecanismo de absorção de energia, sobrepondo o efeito do aumento da resistência interfacial, o que não ocorreu no ensaio de impacto.

Nos ensaios de tenacidade à fratura, o carregamento lento permite que os vários mecanismos de absorção de energia possam atuar mais plenamente do que acontece no ensaio de impacto.

Comparando fibras de sisal, abacaxi, banana e coco, tem sido observado que os compósitos com fibras de sisal apresentam a máxima resistência ao impacto (Sydenstricker, 2002). Dados de resistência ao impacto de alguns compósitos com fibras naturais constam na Tabela V, apresentada na página 78 e ainda que não seja possível uma comparação direta com os resultados deste trabalho, pode-se concluir que os compósitos sisal/PU mostraram alta resistência ao impacto.

Alguns autores consideram a alta tenacidade à fratura e resistência ao impacto a principal vantagem de compósitos com fibras naturais. Porém, a resistência mecânica do compósito é muito dependente da resistência interfacial e, como visto, uma alta resistência interfacial pode diminuir a capacidade de absorção

de energia do compósito. Em suma, uma maior resistência ao impacto nem sempre está associada com alta resistência mecânica. O balanço entre estas propriedades dependerá da aplicação pretendida.

4.6 Absorção d'água

As Figuras 47 e 48 mostram os gráficos do percentual de água absorvida em função do tempo de imersão, para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco, não tratadas e tratadas em solução de NaOH (10%). Na Figura 49 são apresentados os gráficos dos compósitos com reforço de sisal de diferentes geometrias: fibras curtas, tecido, fios unidirecionais e fibras longas unidirecionais. As medidas da absorção foram realizadas até a saturação das amostras (estabilização da massa). O percentual de absorção do poliuretano foi repetido em todos os gráficos para efeito de comparação.

Figura 47 - Percentual de água absorvida em função do tempo de imersão para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal. Os percentuais de fração volumétrica e condição da fibra, não tratada ou tratada em solução de NaOH (10%), são indicados na legenda.

Figura 48 - Percentual de água absorvida em função do tempo de imersão para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de coco. Os percentuais de fração volumétrica e condição da fibra, não tratada ou tratada em solução de NaOH (10%), são indicados na legenda.

Figura 49 - Percentual de água absorvida em função do tempo de imersão para o poliuretano e compósitos com fibras de sisal de diferentes geometrias. Os percentuais de fração volumétrica e condição da fibra, não tratada ou tratada em solução de NaOH (10%), são indicados na legenda.

A absorção d'água do poliuretano foi mínima, menos que 1%, e não mostrou grande variação com o tempo de imersão, de forma que sua influência na absorção do compósito foi pequena.

Nas Figuras 47 e 48 é observado um aumento no nível de absorção d'água com o aumento da fração volumétrica de fibras, seja para os compósitos com fibras curtas de sisal ou coco. Este comportamento é mais evidente para maiores tempos de imersão, quando as fibras já absorveram o seu máximo. O percentual máximo de absorção foi de aproximadamente 16% para o compósito com 35% de fibras de sisal não tratadas e 17%, para o compósito com 20% de fibras de coco não tratadas.

Comparando os níveis máximos de absorção dos compósitos com fibras de sisal e coco com os mesmos percentuais de fibras, foi observado que os compósitos com fibras de coco absorveram mais água do que os compósitos com fibras de sisal.

O efeito do tratamento alcalino foi no sentido de diminuir a absorção d'água dos compósitos, como pode ser visto nos gráficos apresentados.

Entre os componentes principais das fibras lignocelulósicas, a hemicelulose é a principal responsável pela absorção de umidade da fibra, ainda que a lignina e a celulose não cristalina tenham também sua importância (Das et al., 2000). O tratamento alcalino extrai ao menos parte da hemicelulose e, desta forma, seria esperado redução no nível de absorção de umidade da fibra. No entanto, já foi verificado em alguns trabalhos que isto nem sempre acontece (Sydenstricker et al., 2002), (Tita, 2002). Pode ocorrer que, com a extração da hemicelulose da fibra, a celulose torne-se mais exposta e conseqüentemente mais acessível à ação da água, o que resulta em um maior nível de absorção. Porém, quando as fibras estão inseridas no compósito, além das características da fibra, é de fundamental importância à qualidade da interface fibra/matriz. Quanto maior a adesão na

interface menor o nível de absorção. O tratamento alcalino, além de remover impurezas e extrair parte dos componentes das fibras lignocelulósicas, produzindo uma superfície mais rugosa, pode ainda conduzir à desfibrilação, ou seja, separação do feixe de fibrilas que compõem a fibra, o que aumenta a área superficial efetiva. Isto permite que a resina penetre na fibra e se deposite na sua superfície e regiões interfibrilares, diminuindo a probabilidade da ocorrência de microvazios na interface que poderiam alojar moléculas de água. Em outras palavras, diminui a capacidade de absorção d'água do compósito.

O gráfico da Figura 49 compara as diferentes geometrias de reforço. Os compósitos com fios contínuos unidirecionais mostraram os menores níveis de absorção devido ao baixo percentual de fração volumétrica, apenas 11%, e ao fato de estarem totalmente revestidos pela resina, protegidos da ação da água. Os compósitos com tecido apresentaram menor absorção d'água do que os compósitos com fibras curtas, de mesmo percentual de fibra. Isto ocorreu porque nestes compósitos o tecido de sisal (1 camada) está posicionado entre camadas de resina, da mesma forma como ocorreu para os compósitos com fios unidirecionais, estando relativamente protegido da ação da água em relação aos compósitos com fibras curtas. No caso dos compósitos com fibras contínuas unidirecionais, as fibras estão uniformemente distribuídas por todo o compósito sem nenhuma proteção adicional e, tal como ocorre para os compósitos com fibras curtas, o nível de absorção depende basicamente do percentual de fração volumétrica e da condição de tratamento da fibra.

Como observado por Li et al. (2000), a absorção d'água ocorre não apenas pela superfície da fibra, embora este seja o mecanismo preferencial, mas também através do lumen, região oca no centro da fibra, por efeito de capilaridade. Logo, nos compósitos com fibras curtas, o grande número de extremidades de fibras favorece a absorção d'água pelo lumen, comparado aos compósitos com fibras

contínuas. Porém, como nos compósitos estudados os percentuais de fibras não foram os mesmos, fica difícil avaliar a capacidade de absorção dos compósitos nestes termos.

4.7 Análise Térmica Dinâmico Mecânica

As curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan\delta$ em função da temperatura, são apresentadas nas Figuras 50 e 51. Na Figura 50, consta os resultados dos compósitos com fibras curtas de sisal e coco e na Figura 51, os resultados dos compósitos com tecido, fibras curtas e fios de sisal, para análise da influência da geometria do reforço. Os valores dos módulos de armazenamento, E' , à temperatura ambiente, e da temperatura de transição vítrea, determinada pelo máximo valor de $\tan\delta$, são apresentados na Tabela VI.

Tabela VI – Temperatura de transição vítrea, T_g , pico de $\tan\delta$ e módulo de armazenamento, E' , à temperatura ambiente, para o poliuretano e compósitos. Os compósitos são identificados pela fração volumétrica e condição da fibra, não tratada (NT) ou tratada (T).

Composição	T_g (°C) (máx de $\tan\delta$)	Pico de $\tan\delta$	E' (GPa) (25°C)
PU	84,0	0,65	1,8
Fibras curtas de sisal			
10NT	83,1	0,35	2,2
20NT	77,6	0,31	3,4
10T	76,6	0,46	2,1
20T	74,3	0,39	2,5
27T	72,9	0,25	3,2
Fibras curtas de coco			
20T	81,2	0,38	2,1
35T	75,3	0,30	2,5
Tecido bidirecional			
22 NT (1 camada)	82,7	0,51	1,8
27 T (1 camada)	77,5	0,48	2,4
Fios unidirecionais			
11 NT	84,2	0,46	2,1
11 T	69,6	0,58	2,1

(a)

(b)

(c)

Figura 50 – (a) Módulo de armazenamento, (b) Módulo de perda e (c) $\tan \delta$, em função da temperatura, para o poliuretano e compósitos com fibras curtas de sisal e coco. Os compósitos são identificados pela fração volumétrica e condição da fibra, não tratada (NT) ou tratada (T).

(a)

(b)

(c)

Figura 51 - (a) Módulo de armazenamento, (b) Módulo de perda e (c) $\tan \delta$, em função da temperatura, para o poliuretano e compósitos com reforço de sisal de diferentes geometrias. Os compósitos são identificados pela fração volumétrica e condição da fibra, não tratada (NT) ou tratada (T).

Em uma análise geral, os compósitos mostraram diminuição do módulo de armazenamento, E' , com o aumento da temperatura. Como pode ser observado nas curvas apresentadas nas Figuras 50 e 51, a partir de 60°C a matriz mostra queda acentuada do módulo de armazenamento, E' , o que reflete a perda das propriedades elásticas em relação às propriedades plásticas do material. Ultrapassada a transição vítrea, acima de 90°C, tem-se uma matriz no estado borrachoso enquanto que as fibras mantêm a sua rigidez, pois só apresentam alguma mudança de comportamento com a temperatura a partir de aproximadamente 200°C (Rowell et al., 1997). Desta forma, o efeito das fibras no módulo do compósito, nesta região, é superior ao verificado em temperaturas abaixo de 60°C, quando a matriz está no estado vítreo.

Os compósitos com fibras curtas apresentaram aumento do módulo de armazenamento com o aumento da fração volumétrica de fibras, sendo o módulo sempre superior ao módulo da matriz, ver Tabela VI e Figura 50a. Este comportamento deve-se ao efeito de reforçamento das fibras.

O tratamento alcalino, no entanto, não teve o efeito esperado. Na Tabela VI, observa-se que para os compósitos com 10% de fibras curtas de sisal (10NT e 10T), praticamente não houve mudança no valor do módulo com o tratamento alcalino. Já para os compósitos com 20% de fibras (20NT e 20T), houve uma clara redução do módulo. Como o tratamento alcalino promove uma melhor adesão na interface fibra/matriz, era esperado um acréscimo do módulo de armazenamento, o que não aconteceu. Este comportamento ocorreu, provavelmente, devido a uma distribuição não uniforme das fibras no compósito. No ensaio de DMTA as amostras foram submetidas a um carregamento de flexão em três pontos, onde a região central da amostra é a mais solicitada. Como durante o processamento do compósito as fibras foram distribuídas manualmente, pode ocorrer desta região

apresentar excesso ou falta de fibras. Este fato, associado à alta sensibilidade do ensaio, pode ser responsável pelos resultados insatisfatórios.

Na Tabela VI, comparando os compósitos com fibras curtas de sisal e coco tratadas, observa-se que os compósitos com fibras de coco mostraram menor módulo de armazenamento, mesmo para um maior percentual de fração volumétrica (ver o compósito 35T). Este comportamento reflete as características inerentes das fibras de coco. Além disto, como já observado nas análises das superfícies de fratura dos corpos de prova, nos ensaios mecânicos, a adesão entre as fibras de coco tratadas e o poliuretano não foi tão efetiva quanto à observada nos compósitos com fibras de sisal tratadas.

Os compósitos com tecido apresentaram módulo de armazenamento inferior aos compósitos com fibras curtas de sisal, para valores aproximados de fração volumétrica, ver Tabela VI e Figura 51a. Nos compósitos com tecido, o mesmo está localizado nas proximidades da linha neutra de carregamento do corpo de prova e, desta forma, há uma camada de resina na superfície do compósito que mascara a ação do tecido como reforçamento. Este fato foi ainda mais pronunciado para o compósito com tecido não tratado, cuja camada de resina na superfície é ainda maior devido a menor fração volumétrica do tecido, comparado ao tecido tratado.

Dentre os compósitos analisados, o compósito com tecido foi o único que mostrou aumento do módulo de armazenamento com o tratamento alcalino. Neste caso dois fatores foram influentes: o aumento da resistência interfacial e da fração volumétrica.

Os compósitos com fios unidirecionais apresentaram valores do módulo de armazenamento próximos ao da matriz e aos compósitos com fibras curtas, com valores aproximados de fração volumétrica. Neste caso, como os fios foram posicionados na linha neutra de carregamento do corpo de prova, praticamente não houve efeito de reforçamento.

As diferenças no percentual de fração volumétrica e algumas particularidades, tal como o efeito da camada de resina na superfície dos compósitos com tecido e o efeito do tratamento alcalino nas diferentes geometrias de reforço, tornaram difícil estabelecer uma regra de comportamento para as geometrias estudadas. Apesar disto, pode-se concluir que dentre as geometrias analisadas, os compósitos com fibras curtas apresentaram os melhores resultados com relação ao módulo de armazenamento.

O valor de $\tan \delta$ indica o grau de amortecimento mecânico e quanto mais dúctil o material, maior o grau de amortecimento. Para os compósitos analisados, foi observado uma redução do amortecimento em relação ao poliuretano, ver pico de $\tan \delta$ na Tabela VI. Com a adição das fibras diminui-se proporcionalmente a fração volumétrica da matriz, de maior ductilidade, e conseqüentemente o grau de amortecimento. Os compósitos de maior rigidez apresentaram menor grau de amortecimento e vice-versa.

De uma forma geral, os compósitos mostraram decréscimo da temperatura de transição vítrea, T_g , em relação ao poliuretano, ver Tabela VI. Foi também observado decréscimo da T_g com o tratamento alcalino e com o aumento da fração volumétrica de fibras. É de senso comum esperar que com uma maior interação entre fibra e matriz haja restrição ao movimento dos segmentos das cadeias macromoleculares localizadas na superfície da fibra. Esta restrição causa aumento da temperatura de transição vítrea e decréscimo do amortecimento, com conseqüente aumento da rigidez do material (Dutra et al., 2000), (Ibarra; Paños, 1998), (Kodama; Karino, 1986). A restrição ao movimento molecular da matriz pode também ocorrer devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes (Dutra et al., 2000). Este efeito é mais notado na região de transição vítrea (T_g) e ocorre devido à tensão a que a matriz é submetida quando da expansão térmica dos constituintes.

Nos compósitos estudados, houve diminuição da temperatura de transição vítrea, contrariando o comportamento acima descrito. Esta diminuição pode ser devido à umidade absorvida pelas fibras ou, no caso dos compósitos com fibras tratadas, devido a resíduo de hidróxido de sódio do tratamento. Em ambos os casos há excesso de grupos de baixo peso molecular na matriz, no caso, grupos hidroxila. Estes grupos, podem atuar como plastificantes, diminuindo a temperatura de transição vítrea da matriz e consequentemente do compósito (Marcovich et al., 2001), (Dutra et al., 2000). Tal suposição é fortalecida pelos fatos acima apresentados, diminuição da Tg com o aumento da fração volumétrica de fibras e com o tratamento alcalino. Os compósitos com baixo percentual de fração volumétrica e fibras não tratadas (10NT e UD NT) apresentaram um valor de Tg muito próximo ao da matriz.

5. CONCLUSÕES

Tratamento Alcalino das Fibras de Sisal e Coco

O tratamento alcalino retirou material da superfície da fibra de sisal deixando as fibrilas mais expostas. Para a fibra de coco, o tratamento por 24h foi mais eficiente no lixiviamento da camada superficial que recobre a fibra do que o tratamento por 1h. Devido à grande variação nos resultados, não foi possível avaliar o efeito do tratamento alcalino na resistência à tração das fibras de sisal e coco.

Ensaio de Tração e Flexão

No ensaio de tração o poliuretano derivado do óleo de mamona apresentou uma curva da carga em função do deslocamento característica dos polímeros dúcteis.

Dentre os reforços utilizados, os compósitos com fibras longas de sisal unidirecionais mostraram o melhor desempenho. Comparando os compósitos com fibras curtas de sisal e coco foi evidente o melhor desempenho mecânico dos compósitos com fibras curtas de sisal.

Foi observado aumento da resistência à tração com o aumento da fração volumétrica de fibras, porém, ocorreu o inverso com a resistência à flexão. No carregamento em flexão, as fibras atuaram não como reforço, mas sim como defeitos, diminuindo a resistência da matriz.

Em ambos os ensaios, o tratamento alcalino promoveu aumento da resistência para os compósitos com fibras longas e curtas de sisal. Para os compósitos com tecido e fios unidirecionais houve pouca variação ou diminuição da resistência devido à deterioração da estrutura dos fios com o tratamento alcalino.

Tenacidade à Fratura e Resistência ao Impacto

A tenacidade à fratura da resina poliuretano diminuiu com o aumento da velocidade de deslocamento. A propagação da trinca ocorreu de maneira estável e o aumento da velocidade de deslocamento não causou mudanças na morfologia de fratura. A região de propagação estável da trinca apresentou características de materiais frágeis ou semi-frágeis.

O aumento da velocidade de deslocamento não teve influência na tenacidade à fratura dos compósitos. A maior tenacidade à fratura foi dos compósitos com tecido.

No ensaio de impacto foi observado um expressivo acréscimo da resistência ao impacto dos compósitos com fibras de sisal, em relação ao poliuretano. A maior resistência ao impacto foi dos compósitos com tecido. O desempenho dos compósitos com fibras de coco foi inferior aos compósitos com fibras de sisal e mesmo ao poliuretano.

O tratamento alcalino foi prejudicial à resistência ao impacto e a tenacidade à fratura dos compósitos com fibras de sisal, pois ao melhorar a aderência na interface, reduziu os principais mecanismos de absorção de energia, quais sejam, a extração de fibras e o descolamento na interface.

No caso dos compósitos com fibras de coco houve diminuição da resistência ao impacto porém aumento da tenacidade à fratura. O aumento da tenacidade foi

creditado à desfibrilação das fibras devido às severas condições do tratamento alcalino, sendo este processo facilitado pelo carregamento estático do ensaio.

Foi observado aumento da *rigidez* dos compósitos com o aumento da fração volumétrica de fibras. Esta *rigidez* foi maior para os compósitos com fibras curtas devido à melhor distribuição das fibras por todo o compósito, comparado aos compósitos com tecido, onde camadas de resina intercalam as camadas de tecido.

Absorção de Água

Foi observado aumento no nível de absorção d'água dos compósitos com o aumento da fração volumétrica de fibras. O máximo percentual de absorção foi de 17% para os compósitos com fibras de coco não tratadas. O tratamento alcalino reduziu os níveis de absorção d'água dos compósitos.

Análise Térmica Dinâmico Mecânica

Os compósitos mostraram, de uma forma geral, aumento do módulo de armazenamento e decréscimo do amortecimento e da temperatura de transição vítrea, T_g , em relação ao poliuretano. Este comportamento foi proporcional ao aumento da fração volumétrica de fibras. Foi também observado decréscimo da temperatura de transição vítrea com o tratamento alcalino.

A diminuição da temperatura de transição vítrea ocorreu, provavelmente, devido à umidade absorvida pelas fibras ou, no caso dos compósitos com fibras tratadas, devido a resíduo de hidróxido de sódio do tratamento. Em ambos os casos há excesso de grupos de baixo peso molecular na matriz, no caso, grupos hidroxila, que podem atuar como plastificantes, diminuindo a temperatura de transição vítrea da matriz e consequentemente do compósito.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Tendo em vista os resultados insatisfatórios dos compósitos com fibras curtas, principalmente no ensaio de flexão, sugere-se que seja analisada a influência do tamanho da fibra nas propriedades mecânicas do compósito, para determinar qual o tamanho de fibra ideal.

No que diz respeito ao processamento do compósito, a principal dificuldade foi adequar o processo ao limitado tempo de gel da resina. Desta forma, propõe-se que outras formulações de resina, com maior tempo de gel, sejam estudadas, com atenção para que não haja comprometimento do desempenho mecânico do compósito.

Com relação às fibras, sugere-se que seja realizada uma caracterização mais completa incluindo análise química e determinação da densidade antes e após o tratamento alcalino, além da determinação das propriedades mecânicas de tração para avaliar o efeito do tratamento na resistência mecânica da fibra.

Uma outra proposta seria realizar uma caracterização térmica mais completa do compósito. Ensaio de termogravimetria e DSC foram iniciados, mas, devido ao tempo limitado, não foram concluídos. Nos ensaios de DMTA, nem todos os compósitos foram avaliados e alguns pontos ficaram em aberto, principalmente no que diz respeito a uma possível ligação química entre a fibra de sisal e o poliuretano. Este ponto poderia ser mais explorado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A BIBLIOTECA virtual do estudante brasileiro. (1999). Disponível em: <<http://www.bibvirt.futuro.usp.br/acervo/paradidat/frutas/coco>>. Acesso em: 10 dez. 1999.

AGARWAL, B.D.; BROUTMAN, L.J. (1990). *Analysis and performance of fiber composites*. New York: John Wiley.

ALVAREZ, V.; BERNAL, C.; VÁZQUEZ, A. (2002). Fracture characterization of sisal fiber reinforced Materbi-Y composites. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 4., 2002, São Pedro. *Anais...* São Carlos: USP. p. 478-485.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1996). *D1242-95a*: standard test methods for resistance of plastic materials to abrasion. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1998). *E1820-99a*: standard test methods for measurement of fracture toughness. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1993). *D256-93a*: standard test method for determining the pendulum impact resistance of notched specimens of plastics. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1995). *D3039-95*: standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1996). *D3479-96*: standard test methods for tension-tension fatigue of polymer matrix composite materials. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1996). *D3822-96*: standard test method for tensile properties of single textile fibers. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1996). *D3878-95c*, Standard Terminology of High-Modulus Reinforcing Fibers and Their Composites, 1995.

_____. (1996). *D5045-96*: standard test method for plane-strain fracture and strain energy release rate of plastic materials. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1994). *D5528-94a*: standard test method for mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1996). *D6068-96*: standard test method for determining J-R curves of plastic materials. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1997). *D6115-97*: standard test method for mode I fatigue delamination growth onset of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1996). *D638-96*: standard test method for tensile properties of plastics. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1996). *D695-96*: standard test method for compressive properties of rigid plastics. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1993). *D785-93*: standard test method for rockwell hardness of plastics and electrical insulating materials. Philadelphia. CD-ROM.

_____. (1996). *E1737/96*: standard test method for J-Integral characterization of fracture toughness. Philadelphia. CD-ROM.

ANDERSON, T.L. (1995). *Fracture mechanics*: fundamentals and applications. 2.ed. Boca Raton: CRC Press.

ARAÚJO, C.R. et al. (2002). Thermal properties of commercial and castor oil polyurethane composites with curaua fiber. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 4., 2002, São Pedro. *Anais...* São Carlos: USP. p. 547-550

ARUMUGAM, N. et al. (1989). Coconut fiber reinforced rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.37, p.2645-2659, may.

ATODARIA, D.R.; PUTATUNDA, S.K.; MALLICK, P.K. (1997). A Fatigue crack growth model for random fiber composites. *Journal of Composite Materials*, Lancaster, v.31, n.18, p. 2645-2659.

BALEY, C. et al. (1997). Matériaux composites renforcés par des fibres naturelles. *Composites – A French-English Bilingual Magazine*, Oxford, n.22, p.28-34, Juillet-Août.

BELGACEM, M.N. et al. (1994). Effects of corona modification on the mechanical properties of polypropylene cellulose composites. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.53, p.379-385, jul.

BERNAL, C.R.; CASSANELLI, A.N.; FRONTINI, P.M. (1996). On The Applicability of the load separation criterion to acrylonitrile/butadiene/styrene terpolymer resins. *Polymer*, Oxford, v.37, n.18, p.4033-4039, Sept.

BERNAL, C.R.; FRONTINI, P.M. (1992). Fracture toughness determination of ABS polymers using the J-method. *Polymer Testing*, Essex, v.11, n. 4, p.271-288.

BERNAL, C.R.; MONTEMARTINI, P.E.; FRONTINI, P.M. (1996). The Use of load separation criterion and normalization method in ductile fracture characterization of thermoplastic polymers. *Journal of Polymer Science: part B - polymer physics*, New York, v.34, n. 11, p.1869-1880.

BISANDA, E.T.N. (2000). The Effect of alkali treatment on the adhesion characteristics of sisal fibres. *Applied Composite Materials*, Hingham, v.7, p.331-339, nov.

- BLEDZKI, A.K. et al. (1996). Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.59, n.8, p.1329-1336, Feb.
- BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v.24, n. 2, p.221-274.
- BOTSIS, J.; BELDICA, C. (1995). Strength characteristics and fatigue crack growth in a composite with long aligned fibers. *International Journal of fracture*, Alphen Aan den Rijn, v.69, n.1, p.27-50.
- BOUVIER, D. (1997). Une Nouvelle génération de polyuréthanes Baytec RT et Baydur 110. *Composites*, Oxford, n.20, p. 66-70, Mars-Avril.
- BROSA, V.G.; BERNAL, C.; FRONTINI, P. (1999). Calibration of fracture mechanics parameters and J-R curve determination in polyethylene side grooved arc-shaped specimens. *Engineering Fracture Mechanics*, Amsterdam, v.62, n. 2-3, p.231-248.
- BURZIC, M. et al. (2001). The Effect of fiber orientation on impact toughness and fracture properties of carbon fiber-epoxy composite. In: CHARPY CENTENARY CONFERENCE, 2001, France. *From charpy to present testing*. Amsterdam: Elsevier. p. 417-424 (ESIS Publication, 30).
- CANEVAROLO, S.V.J. (1991). Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos. Parte 1 – o amortecimento ($\tan \delta$). *ABpol*, boletim, n.6, p.36-42, maio.
- CARVALHO, L.H. (1997). Chemical modification of fibers for plastics reinforcement in composites. In: LEÃO, A.; CARVALHO F.X., FROLLINI, E., eds. *Lignocellulosic – plastics composites*. São Paulo: USP; UNESP. p.197-222.
- CARVALHO, L.H. et al. (2002). Tensile properties of sisal reinforced polyurethane. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 4., 2002, São Pedro. *Anais...* São Carlos: USP. p. 542-546.
- COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (1998). Reciclagem e negócios – fibras de coco. São Paulo.
- CHAN, M.K.V.; WILLIAMS, J.G. (1983). J-Integral studies of crack initiation of a tough high density polyethylene. *International Journal of Fracture*, Alphen Aan den Rijn, v.23, n. 2, p.145–159.
- CHAVAMI, K. et al. (1999). Behaviour of composite soil reinforced with natural fibres. *Cement & Concrete Composites*, Essex, v.21, n.1, p.39-48, Feb.
- CHE, M. et al. (1997). Application of a normalization method for determining J-R curves in glassy polymer PVC at different crosshead speeds. *Fatigue Fracture Engineering Material Structure*, local, v.20, n.2, p.119-127.
- CHEN, C.H.; MA, C.C.M. (1994). Pultruded fibre reinforced polyurethane composites III. Static mechanical, thermal, and dynamic mechanical properties. *Composites Science and Technology*, Oxford, v.52, n.3, p.427-432.

CHOI, N.S.; TAKAHASHI, K. (1996). Toughness and microscopic fracture mechanisms of unfilled and short-glass-fibre-filled poly(cyano arylether). *Journal of Materials Science*, New York, v.31, n. 3, p.731-740.

CHUNG, W.N.; WILLIAMS, J.G. (1991). Determination of J_{IC} for polymers using the single specimen method. In: JOYCE, J.A. (Ed.). *Elastic-plastic fracture test methods: the user's experience*. Philadelphia: ASTM. p.320-339. (ASTM – STP 1114).

CRUZ-RAMOS, C.A. (1986). *Natural fiber reinforced thermoplastics*. Mechanical properties of reinforced thermoplastics. New York: Elsevier.

DAS, S. et al. (2000). Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.76, n. 11, p.1652-61.

DOTAN, A.L. et al. (1989). Efeito do tratamento químico de fibras de juta na interface fibra-matriz em conjugados juta-poliéster, analisando-se a extração das fibras da matriz (pull-out). In: CONGRESSO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 8., 1989, Recife. *Anais...* Rio de Janeiro: ABCM.

DUTRA, R.C.L. (2000). Hybrid composites based on polypropylene and carbon fiber and epoxy matrix. *Polymer*, Oxford, v.41, n.10, p.3841-3849, May.

DVORAK, G.J. (2000). Composite materials: Inelastic behaviour, damage, fatigue and fracture. *International Journal of Solids and Structures*, New York, v.37, n.1/2, p.155-170, Jan.

EL-SHEIKH, E. et al. (1997). Symposium on low-cost, high speed polymer composites processing. Michigan State University. Disponível em: <<http://www.isl.eps.msu.edu/trp>>. Acesso em: 31 Nov. 2000.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa do Algodão (1997). Principais tecnologias desenvolvidas pela Embrapa Algodão no período de 1976 a 1996, e algumas tecnologias em desenvolvimento. Campina Grande.

FENGEL, D.; WEGENER, G. (1989). *Wood: chemistry ultrastructure reactions*. Berlin: Walter de Gruyter.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). Agriculture statistical database. Disponível em: <<http://apps.fao.org>>. Acesso em: 10 Sept. 2002.

GAFFNEY, K.M.; BOTSIS, J. (1999). Deformation and fracture of a uniaxially reinforced composite material. *Composites Science and Technology*, Oxford, v.59, n.12, p.1847-1859, Sept.

GEETHAMMA, V.G. et al. (1998). Composite of short coir fibre and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. *Polymer*, Oxford, v.39, n.6/7, p.1483-1491, Mar.

GOWDA, T.M.; NAIDU, A.C.B.; CHHAYA, R. (1999). Some mechanical properties of untreated jute fabric-reinforced polyester composites. *Composites*, Amsterdam, pt.A, v.30, n.3, p.277-284, Mar.

HAN, L.H.; DENG, Y.C.; LIU, C.D. (1999). The Determination of J_{IC} for polyethylene pipe using non-standard arc-shaped specimen. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Barking Essex, v.76, n.9, p.647-651, Aug.

HARMIA, T. (1996). Fatigue behaviour of neat and long glass fiber (LGF) reinforced blends of nylon 66 and isotactic PP. *Polymer composites*, Brookfield, v.17, n.6, p. 926-935.

HASHEMI, S.; WILLIAMS, J.G. (1986). The Effects of specimen configuration and notch tip radius on the fracture toughness of polymers using J_c . *Plastics and Rubber Processing and Applications*, v.6, n.4, p.363-375.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, I. (1994). *Thermal analysis*. Chichester: John Wiley.

HSUEH, C.H. (1995). Modeling of elastic stress transfer in fiber reinforced composites. *Trends in Polymer Science*, Cambridge, v.3, n.10, p. 336-641.

HUANG, D.D. (1996). The Application of fracture mechanics to materials selection. *Polymer Engineering and Science*, Easton, v.36, n.18, p.2270-2274.

_____. (1991). The Application of the multispecimen J-integral technique to toughened polymers. In: JOYCE, J.A. (Ed.). *Elastic-plastic fracture test methods: the user's experience*. Philadelphia: ASTM. p.290-305. (ASTM – STP 1114).

HUANG, D.D.; WILLIAMS, J.G. (1990). Comments on fracture toughness of impact modified polymers based on the J-integral. *Polymer Engineering and Science*, Easton, v.30, n.21, p.1341-1344.

_____. (1987). J testing of toughened nylons. *Journal of Materials Science*, New York, v.22, n. 7, p.2503-2508.

HULL, D. (1999). *Fractography – observing, measuring and interpreting fracture surface topography*. Cambridge: Cambridge University Press.

HYER, M.W. (1998). *Stress analysis of fiber-reinforced composite materials*. Boston: WCB McGraw Hill.

IBARRA, L.; PAÑOS, D. (1998). Dynamic properties of thermoplastic butadiene-styrene (SBS) and oxidised short carbon fiber composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.67, n.10, p.1819-1826, Mar.

JOSEPH, K. et al. (1996a). Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer*, Oxford, v.37, n.23, p.5139-5149, Nov.

_____. (1996b). Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behavior of short sisal fibre reinforced polymer composites. *European Polymer Journal*, Oxford, v.32, n.10, p.1243-1250, Oct.

_____. (1999). Mechanical properties and sorption studies of jute sack cloth reinforced polypropylene composites. In: ANNUAL MEETING OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY, 15., 1999, Holanda. *Proceedings...* 1 CD-ROM.

_____. (2000). Natural fiber reinforced thermoplastic composites. In: NATURAL polymer and agrofibers based composites. São Carlos: USP/Unesp/Embrapa.

_____. (1993). Tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.47, n. 10, p.1731-1739.

KALAPRASAD, G. et al. (1997). Influence of short glass fiber addition on the mechanical properties of sisal reinforced low density polyethylene composites. *Journal of composite materials*, Lancaster, v.31, n.5, p.509-527.

KAUSCH, H.H. (1987). Polymer fracture. 2nd.ed. Berlin: Springer-Verlag.

KODAMA, M.; KARINO, I. (1986). Effect of polar groups of polymer matrix on reinforced – matrix interaction in kevlar fiber-reinforced composites. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.32, n. 6, p.5057-5069.

LANDES, J.D.; ZHOU, Z. (1993). Application of load separation and normalization methods for polycarbonate materials. *International Journal of Fracture*, Alphen Aan den Rijn, v.63, n.4, p.383-393.

LEE, J.J.; SUH, C.M. (1995). Interlaminar fracture toughness and associated fracture behaviour of bead-filled epoxy/glass fibre hybrid composites. *Journal of Materials Science*, New York, v.30, p.6179-6191.

LI, Y. et al. (2000). Sisal fiber and its composites: a review of recent developments. *Composites Science and Technology*, Oxford, v.60, n.11, p.2047-2055, Aug.

LIU, X. et al. (2002). Mechanical properties and fracture behaviour of blends of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer and crystalline engineering plastics. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.86, n.10, p.2435-2448, Dec.

LINDHAGEN, J.E.; BERGLUND, L.A. (2000). Application of bridging-law concepts to short-fibre composites. Part 1 - DCB test procedures for bridging law and fracture energy. *Composites Science and Technology*, Oxford, v.60, n.6, p.871-883, May.

MANO, E.B. (1991). *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Edgard Blücher.

MARCOVICH, N.E.; ARANGUREN, M.I.; REBOREDO, M.M. (2001). Modified woodflour as thermoset fillers. Part I - effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties. *Polymer*, Oxford, v.42, n.2, p.815-825, Jan.

MATTHEWS, F.L.; RAWLINGS, R.D. (1994). *Composite materials: engineering and Science*. London: Chapman & Hall.

MATTOSO, L.H.C.; FERREIRA, F.C.; CURVELO, A.A.S. (1997). Sisal fiber: morphology and applications in polymer composites. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON LIGNOCELLULOSICS-PLASTICS COMPOSITES, 1996, São

Paulo. *Lignocellulosic – plastics composites*. São Paulo: USP; UNESP. p. 241-266.

MIYAJIMA, T.; MOTOTSUGU, S. (1991). Fiber bridging of a carbon fiber-reinforced carbon matrix lamina composite. *Journal of Material Research*, Pittsburgh, v.6, n.3, p. 539-547

MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G. (2000). Biofibres biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, Weinheim, v.276/277, n. 1, p.1-24.

MORASSI, O.J. (1994). Fibras naturais – aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 11., 1994, Águas de São Pedro. *Anais...* [S.l.: s.n.].

MOTHÉ, C.G.; ARAÚJO, C.R. (2000). Properties of polyurethane elastomers and composites by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, v.357/358, p.321-325, aug.

MURAYAMA, T. (1978). *Dynamical mechanical analysis of polymeric material*. Amsterdam: Elsevier Scientific.

NAGLIS, M.M.M.; ALMEIDA, J.R.M. (1998). Avaliação dos modos de falha sob impacto de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras. *Polímeros: ciência e tecnologia*, São Carlos, v.8, p. 54-98, jan./mar.

NAIR, K.C.M. et al. (1996). Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.60, n.9, p.1483-1497, May.

NARISAWA, I.; TAKEMORI, M.T. (1989). *Polymer Engineering and Science*, Easton, v.29, p.671.

CLARO NETO, S. (1997). *Caracterização físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos*. 127p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997..

NIELSEN, L.E.; LANDEL, R.F. (1994). *Mechanical properties of polymers and composites*. 2nd.ed. New York: M.Dekker.

OWOLABI, O. (1988). Composite materials of radiation treated coconut fiber and thermoplastics. *Journal of Applied Polymer science*, New York, v.35, n. 3, p.573-582.

OWOLABI, O. et al. (1985). Coconut fiber reinforced thermosetting plastics. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.30, n. 5, p.1827-1836.

PAIVA, J.M.F.; FROLLINI, E. (1999). Matriz termofixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: ciência e tecnologia*, São Carlos, v.9, n.2, p.78-87, abr./jun.

PASCAUD, R.S. et al. (1997). Critical assessment of methods for evaluating J_{IC} for a medical grade ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, Easton, v.37, n.1, p.11-17.

PAULA, C.M.S.S. (1996). *Estudo da influência do tratamento químico de fibras de sisal na resistência mecânica de compósitos sisal/epoxi*. 79 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 26 ago. 1996.

PETROVIC, Z.S. et al. (1999). Thermosetting resins from vegetable oils. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 57., 1999, New York. *Proceedings...* 1 CD-ROM.

POTHAN, L.A. et al. (1999). Tensile and impact properties of banana fibre/glass fibre hybrid polyester composites. In: ANNUAL MEETING OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY, 15., 1999, Holanda. *Proceedings...* 1 CD-ROM.

POTHAN, L.A.; THOMAS, S.; NEELAKANTAN, N.R. (1997). Short banana fiber reinforced polyester composites: mechanical, failure and aging characteristics. *Journal of Reinforced plastics and Composites*, Pennsylvania, v.16, n.8, p.744-765.

RAJULU, A.V. et al. (1998). Chemical resistance and tensile properties of short bamboo fiber reinforced epoxy composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Pennsylvania, v.17, n.17, p.1507-1511.

RAY, D.; SARKAR, B.K.; BOSE, N.R. (2002). Impact fatigue behaviour of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali treated jute fibres. *Composites*, Amsterdam, pt.A, v.33, n.2, p.233-241, Feb.

RICE, J.R. (1968). A Path independent Integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks. *Journal of Applied Mechanics Transactions of the ASME*, New York, v.35, n.2, p.379-386, June.

RONG, M.Z. et al. (1998). Effect o fibre pre-treatment on the impact fracture toughness of sisal fibre reinforced polymer composites. In: ASIAN-AUSTRALIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Osaka. *Proceedings...*

RONG, M.Z. et al. (2001). The Effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology*, Oxford, v.61, n.10, p.1437-1447, Aug.

ROWELL, R. et al. (1997). Utilisation of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. In: LEÃO, A.; CARVALHO F.X., FROLLINI, E., eds. *Lignocellulosic – plastics composites*. São Paulo: USP; UNESP. p.23-51.

ROZMAN, H.D. et al. (2000). The Effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites. *European Polymer Journal*, Oxford, v.36, n.7, p.1483-1494, July.

SALAZAR, V.L.P.; LEÃO, A.L. (2000). Life cycle assessment of automobile seats based on coconut fiber and latex. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 3., 2000, São Pedro. *Proceedings...* São Paulo: UNESP/EMBRAPA/USP. p. 484-487.

SATYANARAYANA, K.G. et al. (1990). Natural fibre – polymer composites. *Cement & Concrete Composites*, Essex, v.12, n.2, p.117-136.

SAVASTANO JR., H. (1997). *Sistemas de cobertura para construções de baixo custo: uso de fibras vegetais e de outros resíduos agro-industriais*. Relatório semestral de atividades. Disponível em:<www.usp.br/fzea/relat.htm>. Acesso em: 07 out. 1999.

SCHÖN, J. et al. (2000). A Numerical and experimental investigation of delamination behaviour in the DCB specimen. *Composites Science and Technology*, Oxford, v.60, n.2, p.173-184, Feb.

SCHUH, T.; GAYER, U. (1997). Automotive applications of natural fiber composites. In: LEÃO, A.; CARVALHO F.X., FROLLINI, E., eds. *Lignocellulosic – plastics composites*. São Paulo: USP; UNESP. p. 181-195.

SHONAIKE, G.O.; MATSUO, T. (1997). The Dependence of shear coupling deformation on impregnation condition of glass fiber reinforced thermoplastic polyurethane composites. *Journal of reinforced plastics and composites*, Pennsylvania, v.16, n.15, p.1371-1382.

SILVA, J.L.G.; AL-QURESHI, H.A. (1999). Mechanics of wetting systems of natural fibres with polymeric resin. *Journal of Materials Processing Technology*, Amsterdam, v.92/93, p.124-128, aug.

SORENSEN, B.F.; JACOBSEN, T.K. (1998). Large-scale bridging in composites: R-curves and bridging laws. *Composites*, Oxford, pt.A, v.29, n.11, p.1443-1451, Nov.

SREENIVASAN, S.; BHAMA IYER, P.; KRISHNA IYER, K.R. (1996). Influence of delignification and alkali treatment on the fine structure of coir fibres (*Cocos Nucifera*). *Journal of Materials Science*, New York, v.31, n. 3, p.721-726.

SUDDELL, B.C. et al. (2002). A Survey into the application of natural fibre composites in the automotive industry. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES,4., 2002, São Pedro. *Anais...* São Carlos: USP. p. 455-460.

SYDENSTRICKER, T.H.D.; MOCHNAZ, S.; AMICO, S.C. (2002). Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites. Disponível em:<www.sciencedirect.com>. Acesso em: 01 mar. 2003.

TITA, S.P.S. (2002). *Efeito dos tratamentos de superfície das fibras de bagaço de cana e sisal nas propriedades de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica*. 202 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

TRUSS, R.W.; HINE, P.J.; DUCKETT, R.A. (1997). Interlaminar and intralaminar fracture toughness of uniaxial continuous and discontinuous carbon fibre/epoxy composites. *Composites*, Oxford, pt.A, v.28, n.7, p.627-636.

VARGHESE, S. et al. (1993). Rheological behaviour of short sisal fibre reinforced natural rubber composites. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, v.20, n. 2 , p.93-99.

_____. (1994a). Mechanical and viscoelastic properties of short fiber reinforced natural rubber composites: effects of interfacial adhesion, fiber loading and orientation. *Journal Adhesion Science Tecnology*, Zeis, v.8, n.3, p.253-248.

_____. (1994b). Stress relaxation in short sisal-fibre-reinforced natural rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.53, n. 8, p.1050-1060.

VILAR, W.D. (1993). *Química e tecnologia dos poliuretanos*. [S.l.]: Grupo Pronor.

WILLIAMS, J.G. (1984). *Fracture mechanics of polymers*. Chichester: Ellis Horwwod.

WILLIAMS, J.G.; RAGER, A. (2001). Finding G_c for plastics using modified charpy tests. In: CHARPY CENTENARY CONFERENCE, 2001, France. *From charpy to present testing*. Amsterdam: Elsevier. p. 397-408 (ESIS Publication, 30).

WONG, S.C.; MAI, Y.W. (1998). Fracture resistance and microstructures of unreinforced and fiber reinforced PA6,6/PP/SEBS-g-MA. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 56., 1998, Atlanta. *Proceedings...* 1 CD-ROM.

_____. (1999). Essential fracture work of short fiber reinforced polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, Easton, v.39, n.2, p.356-364.

WOODS, G. (1990). *The ICI Polyurethanes book*. New York: John Willey.

WU, H.D. et al. (1996a). Pultruded fiber reinforced polyurethane toughened phenolic resin I. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v.235, p.35-45.

WU, H.D. et al. (1996b). Pultruded fiber reinforced polyurethane toughened phenolic resin II. Mechanical properties, thermal properties, and flame resistance. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.62, p.227-234, Oct.

WU, J.; MAI, Y.W. (1996). The Essential fracture work for toughness measurement of ductile polymers. *Polymer Engineering and Science*, Easton, v.36, n.18, p.2275-2288.

YOUNG, R.A. (1997). Utilization of natural fibers: characterization, modification and applications. In: LEÃO, A.; CARVALHO F.X., FROLLINI, E., eds. *Lignocellulosic – plastics composites*. São Paulo: USP; UNESP. p.1-21.

ZEE, R.H.; HSIEH, C.Y. (1998). Energy absorption process in fibrous composites. *Materials Science and Engineering*, Lousanne, v.246A, n.1/2, p.161-168, May.

ZHAO, D.; BOTSIS, J. (1996). Experimental and numerical studies in model composites, part I: experimental results. *International Journal of Fracture*, Alphen Aan den Rijn, v.82, p.53-174.

ZHOU, Z.; LANDES, J.D.; HUANG, D.D. (1994). J-R curve calculation with the normalization method for toughened polymers. *Polymer Engineering and Science*, Easton, v.34, n.2, p.128-134.